

# *Status ontologiczny wiązania chemicznego*

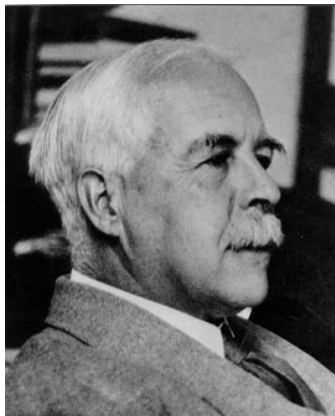
**Andrzej Koleżyński**

***WIMiC AGH Kraków***

# Droga do pojęcia wiązania chemicznego

1803	John Dalton:	atom
1846	Auguste Laurent:	idea cząsteczki
1852-66	Edward Frankland:	walencyjność
1856	Archibald Couper:	linie we wzorach chem.
1861	Alexander Crum Brown:	formuły w postaci graficznej
1861	Alexander M. Butlerov:	struktury chemiczne
1860	Friedrich A. Kekulé:	formuły strukturalne
1916	G.N. Lewis, W. Kossel:	wiązanie jako współdzielona para elektronów
1929	W. Heitler, F. London:	pierwsze obliczenia dla cząsteczki H <sub>2</sub>
1930-40	L. Pauling, R. Mulliken:	teorie VB i MO

# Wiązanie w klasycznej chemii

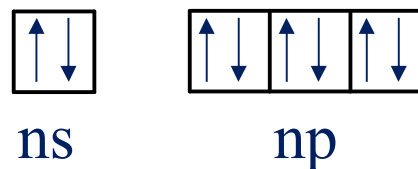


G.N. Lewis

Pierwsza nowoczesna teoria wiązania chemicznego –  
podejście Lewisa do problemu wiązania:

Pary elektronów są zlokalizowane w wiązaniach albo występują jako niewiążące „wolne” pary elektronowe. Każde wiązanie jest utworzone przez parę elektronów, współdzieloną przez dwa atomy.

*Reguła oktetu:* większość atomów grup głównych ma skłonność do przyjmowania konfiguracji elektronowej w postaci  $ns^2p^6$ .

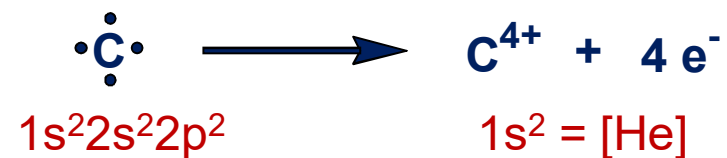
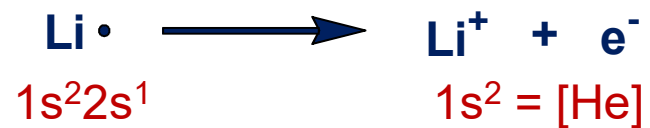


Lewis G.N, „*The Atom and the Molecule*”, J. Am. Chem. Soc. **38**, 762 (1916).

Ta praca wyprzedziła mechanikę kwantową o 11 lat i ustanowiła pierwszą definicję wiązania chemicznego

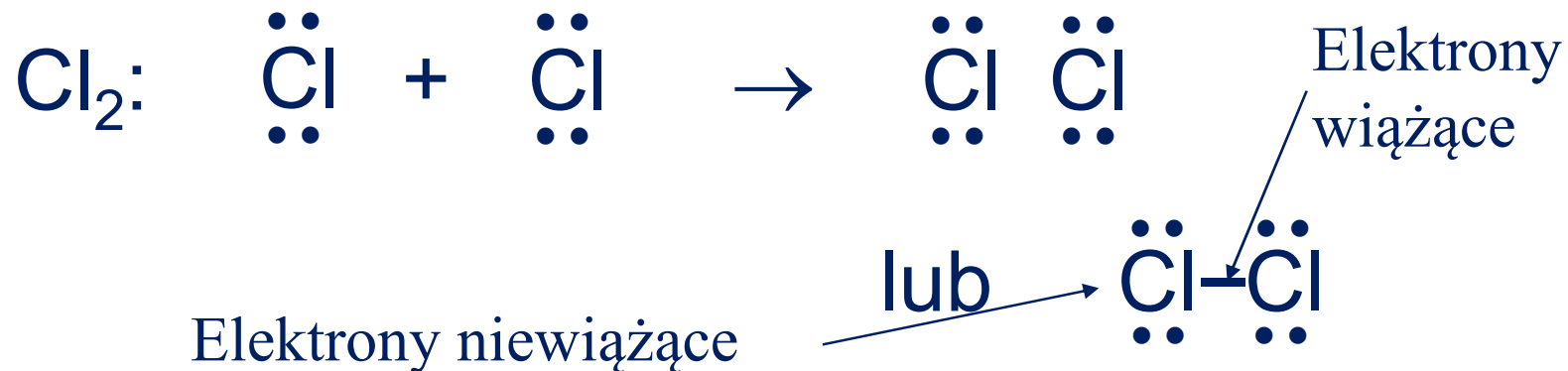
# Elektrony walencyjne

1					
H•	3	4	5	6	7
Li•	•B•	•C•	•N•	•O•	•F•
Na•	•Al•	•Si•	•P•	•S•	•Cl•
					•Br•
					•I•

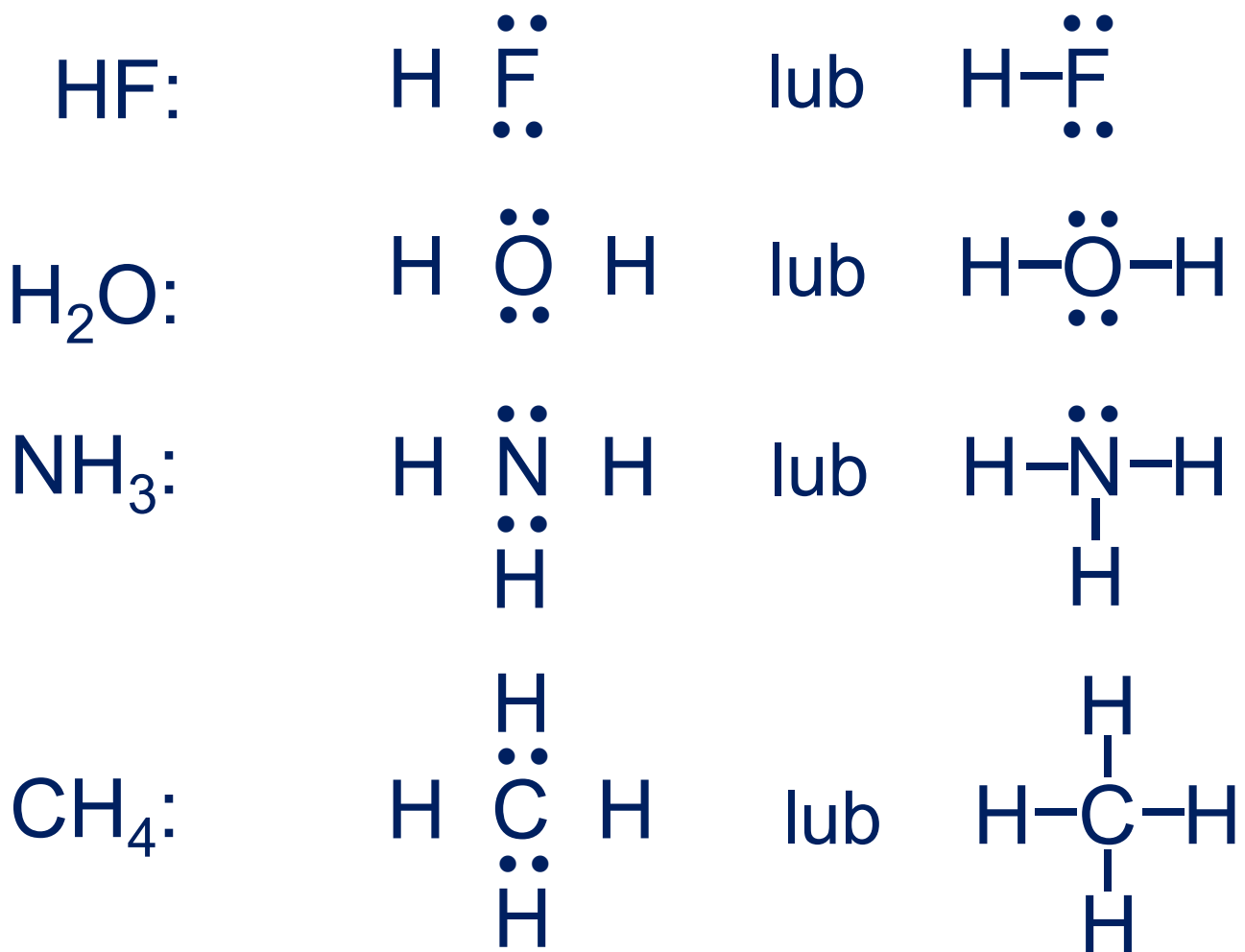


# Struktury Lewisa

- Wiązanie kowalencyjne w cząsteczce jest reprezentowane przez odpowiednią strukturę Lewisa.
- Poprawna struktura Lewisa powinna mieć 8 elektronów walencyjnych przy każdym atomie (**reguła oktetu**). Jednym z wyjątków jest atom wodoru.

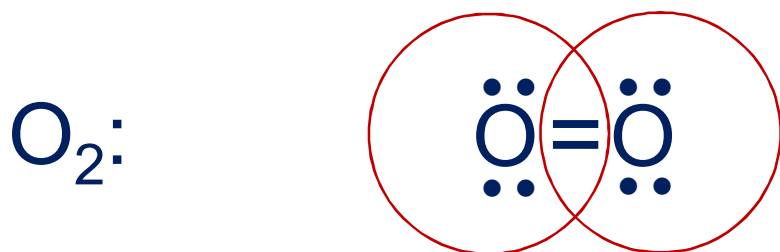


## Przykładowe struktury Lewisa



# Wiązania podwójne i potrójne

- Atomy mogą współdzielić 4 elektrony, tworząc wiązanie podwójne, albo 6 elektronów, tworząc wiązanie potrójne.

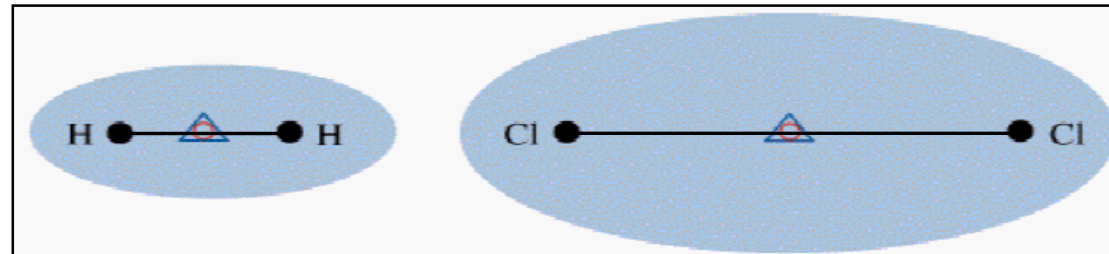


- Liczba par elektronów definiuje rząd wiązania.

# Polarne wiązanie kowalencyjne

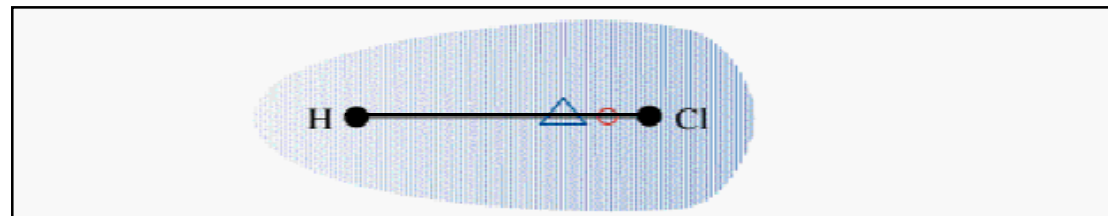
- W wiązaniach niepolarnych (czysto kowalencyjnych), współdzielone elektrony wiążące są w takim samym stopniu przyciągane przez dwa atomy:

$H_2, Cl_2$ :



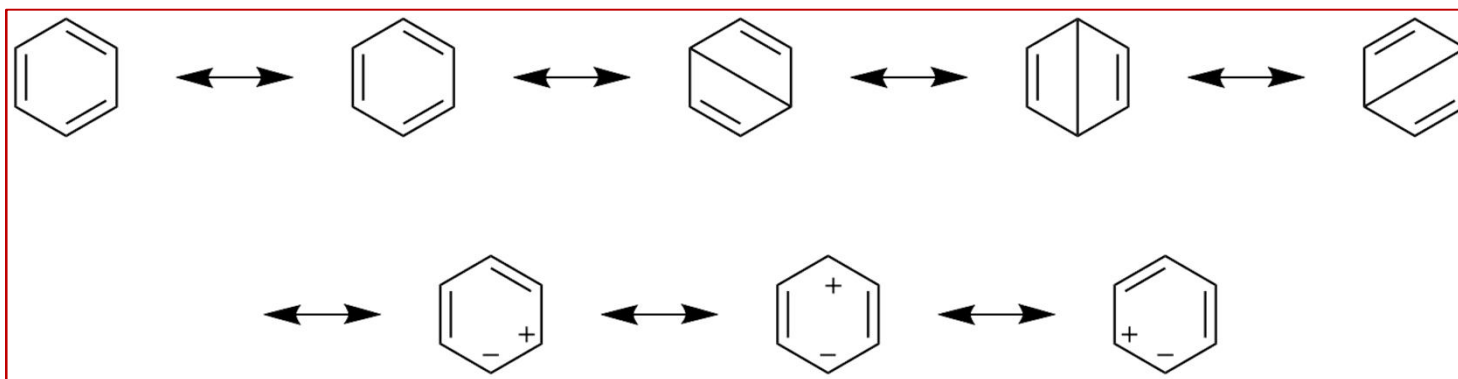
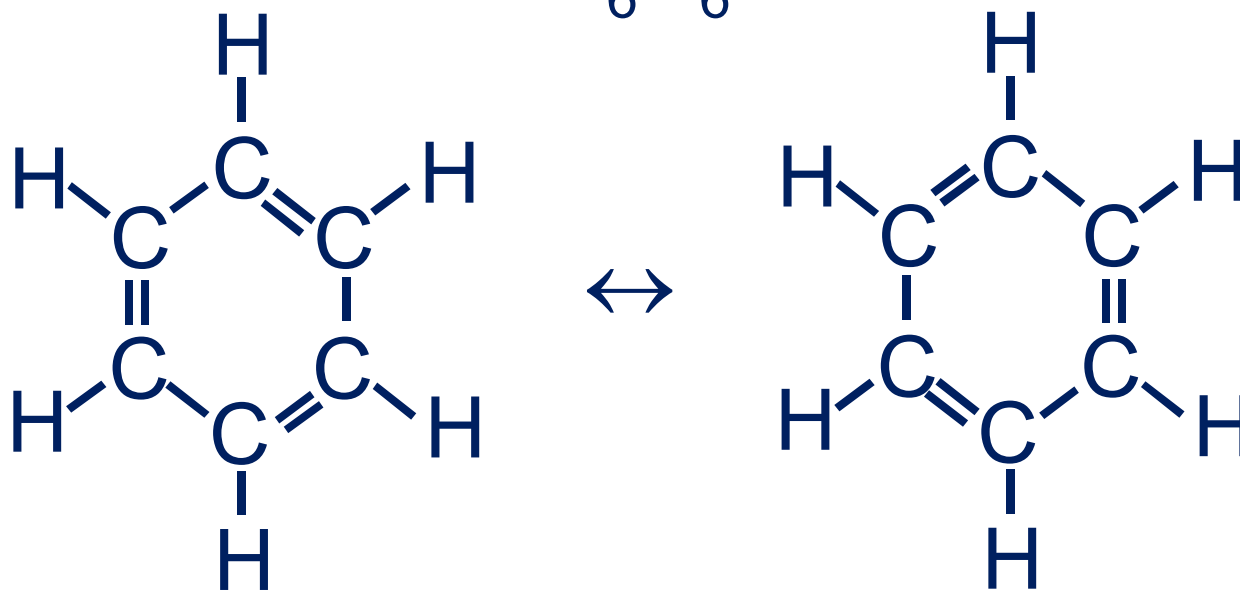
- W wiązaniach polarnych, współdzielone elektrony są przyciągane z różną siłą, ze względu na różnicę w ładunkach efektywnych atomów  $Z_{eff}$  (elektrony przesunięte są w kierunku bardziej elektroujemnego atomu)

$HCl$ :





# Formy rezonansowe

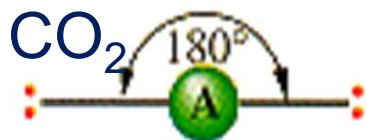


# Model VSEPR

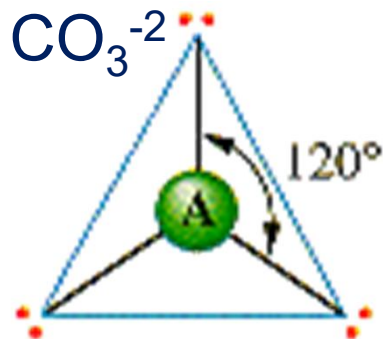
- Model VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) jest prostym, ale równocześnie bardzo efektywnym narzędziem do predykcji geometrii cząsteczek chemicznych.
- W VSEPR zakładamy, że cząsteczka przyjmuje taki kształt przestrzenny, przy którym osiąga minimum oddziaływań odpychających pomiędzy parami elektronowymi

Nyholm R., Gillespie R., „*Inorganic Stereochemistry*”,  
Quarterly Reviews of the Chemical Society **11** (1957) 339

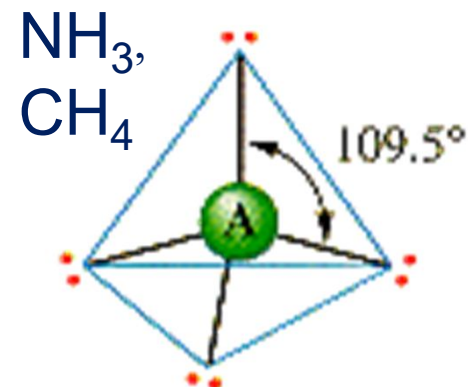
# VSEPR: Wpływ liczby par elektronowych na ich rozkład wokół centralnego atomu



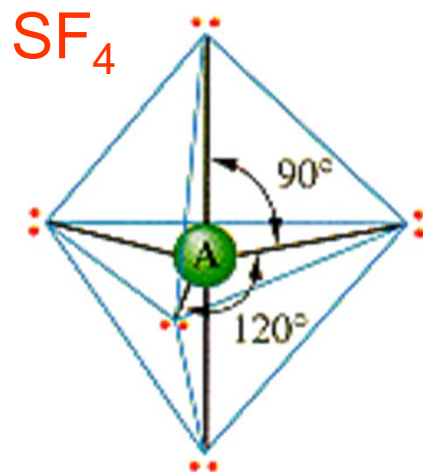
2 pary, liniowy



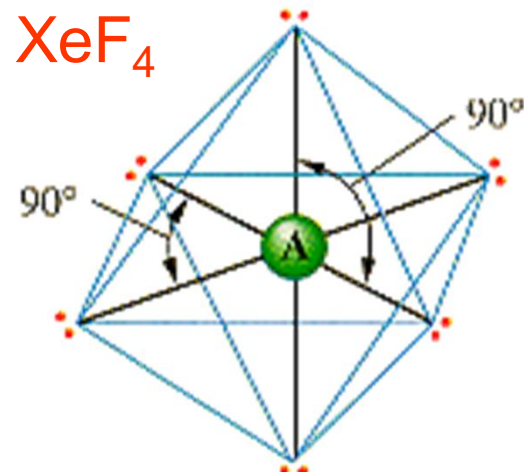
3 pary,  
płaski trygonalny



4 pary,  
tetraedryczny



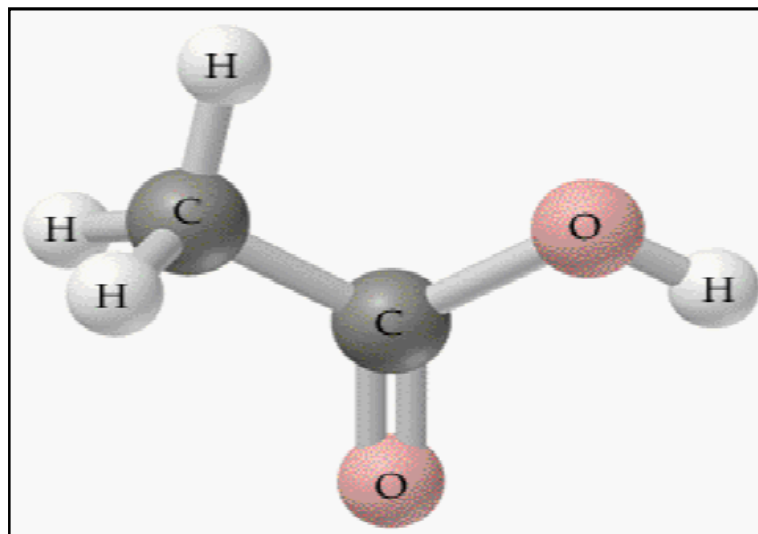
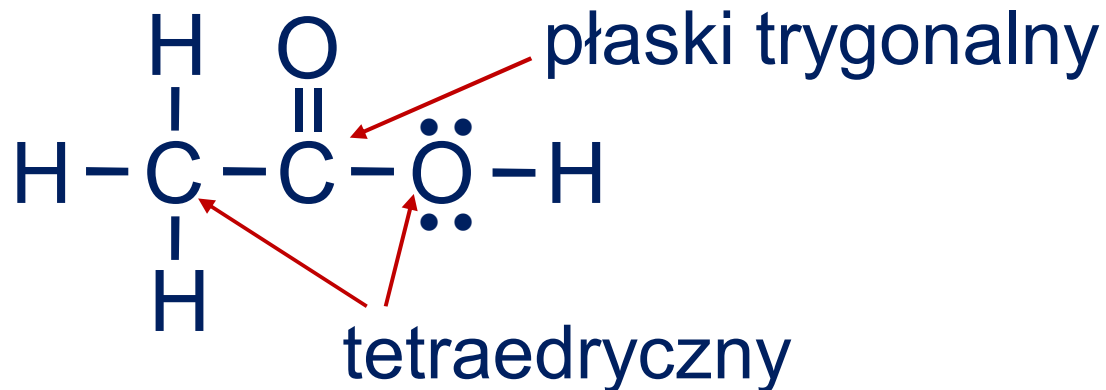
5 par,  
bipiramida  
trygonalna



6 par,  
oktaedr

# Cząsteczki z większą liczbą centralnych atomów

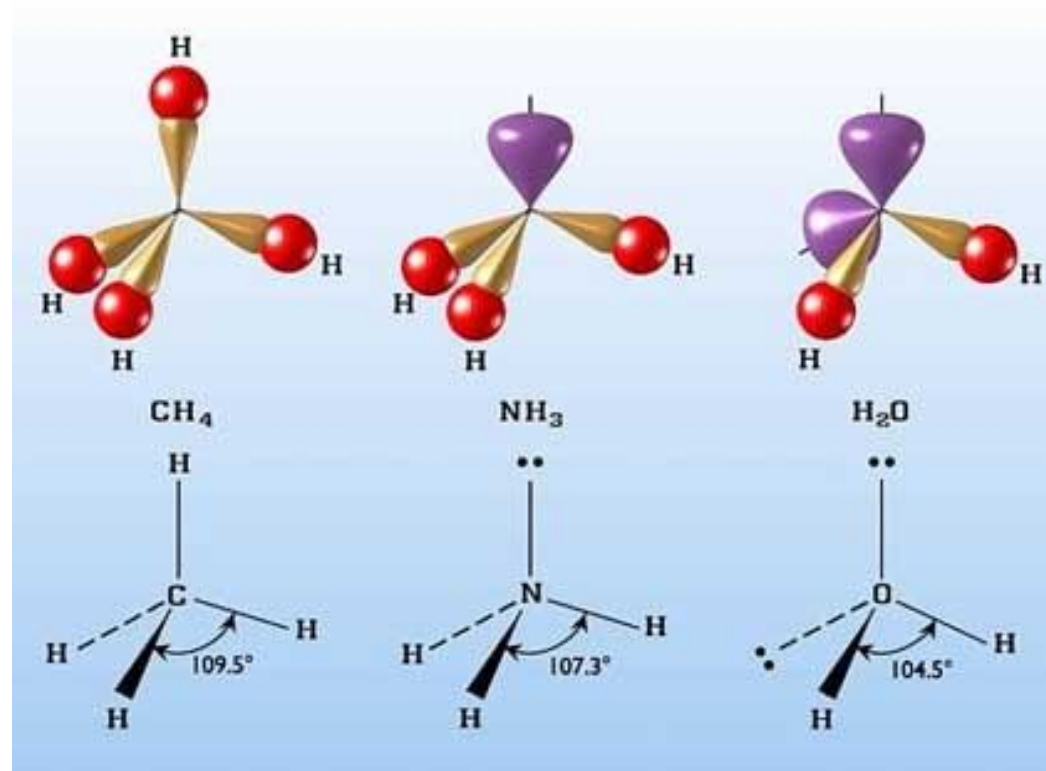
Geometria wokół każdego atomu centralnego musi być określona niezależnie.



# Odchylenia od idealnej geometrii

Dodatkowe założenia VSEPR:

- Niewiążące pary elektronowe wywierają większą siłę odpychającą niż wiążące.
- Wiązania wielokrotne wywierają większą siłę odpychającą niż wiązania pojedyncze.
- Przykład: cząsteczka  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$



# Koncepcja wiązania chemicznego

- Niezwykle ważna i owocna – nie do zastąpienia w analizie chemicznej i procesie edukacyjnym
- Wiązanie chemiczne to obiekt rzeczywisty, z dobrze zdefiniowanymi własnościami (*siła, rząd, długość, charakter wiązania*, itd.)
- Różne rodzaje wiązań (kowalencyjne, jonowe, wodorowe, van der Waalsa, metaliczne) determinują różne własności makroskopowe cząsteczek i kryształów.
- **Wada: koncepcja czysto jakościowa**

# *Równanie Schrödingera:* *układy wieloelektronowe*

Równanie Schrödingera niezawierające czasu dla układu wieloelektronowego (atomu, cząsteczki, kryształu) ma następującą postać:

$$\hat{H}\psi(r_1, r_2, \dots, r_n, R_\alpha, R_\beta, \dots, R_m) = E\psi(r_1, r_2, \dots, r_i, R_\alpha, R_\beta, \dots, R_j)$$

gdzie  $r_i$  oraz  $R_\alpha$  to współrzędne odpowiednio elektronów i jąder atomowych,  $n$  – liczba elektronów,  $m$  – liczba jąder atomowych.

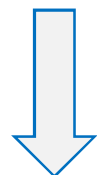
a odpowiedni operator energii jest równy:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} =$$

$$= \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2}_{\hat{T}} + \underbrace{\sum_{\alpha} \sum_{\alpha > \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{\hat{V}}$$

**Mechanika kwantowa**

```
graph TD; A[Mechanika kwantowa] --> B[Chemia kwantowa]; B --> C[Teoria Wiązań Walencyjnych]; B --> D[Teoria Orbitali Molekularnych];
```



**Chemia kwantowa**



**Teoria Wiązań  
Walencyjnych**



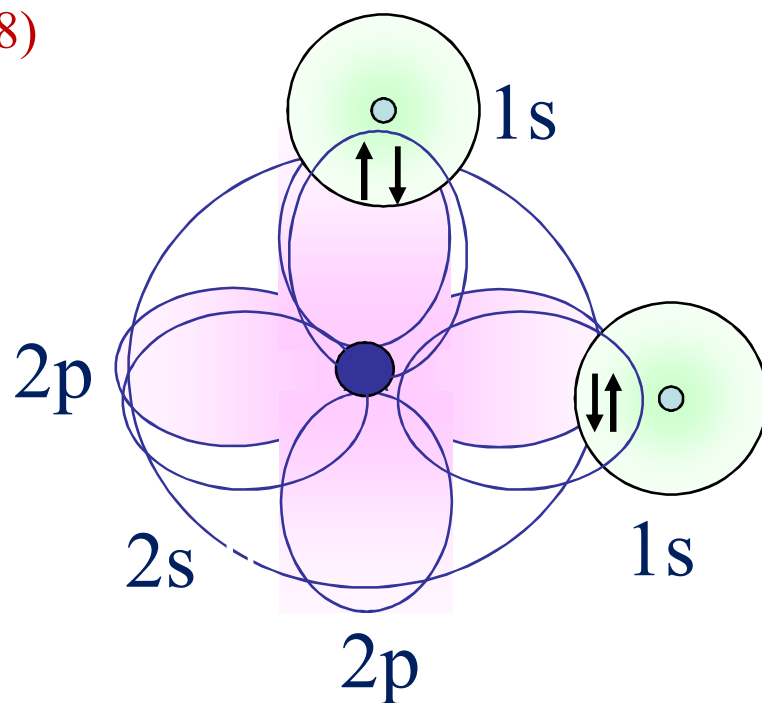
**Teoria Orbitali  
Molekularnych**



# Valence Bond Theory i geometria cząsteczek

Teoria wiązań walencyjnych opisuje wiązanie kowalencyjne przy pomocy nakładających się orbitali atomowych. W celu odtworzenia rzeczywistej geometrii cząsteczek, Pauling zaproponował tzw. „hybrydyzację”

Pauling L., *“The Nature of the Chemical Bond.”*, Cornell University Press, Ithaca (1948)

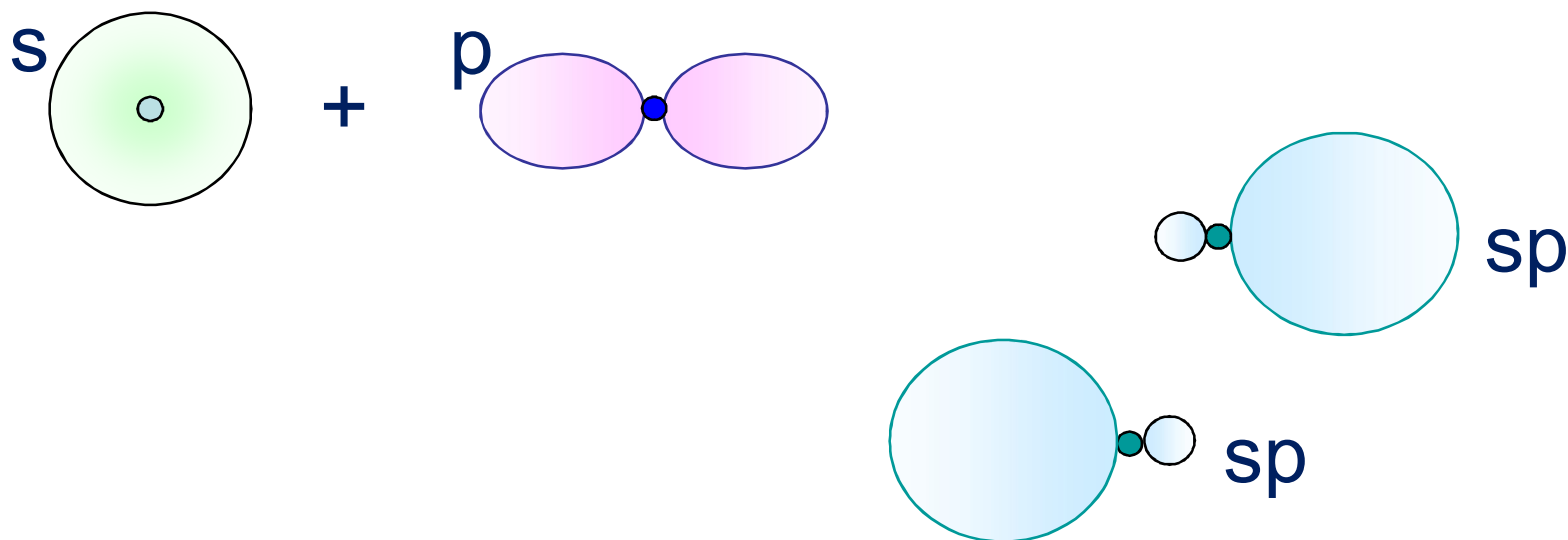


Cząsteczka  $H_2O$ :

Nakładanie się orbitali sugeruje kąty proste pomiędzy wiązaniami OH

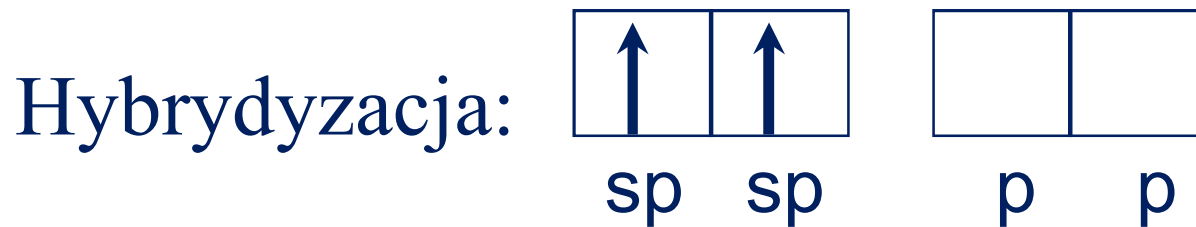
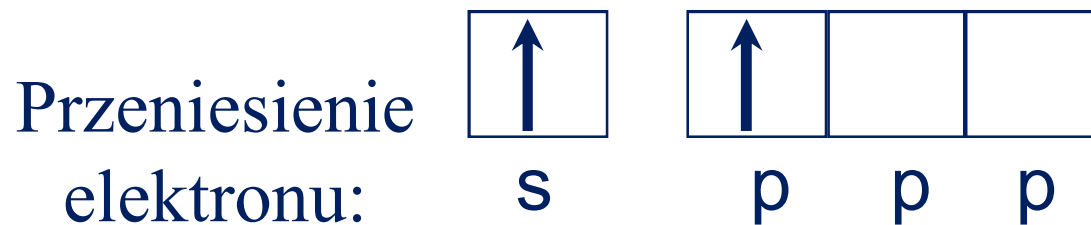
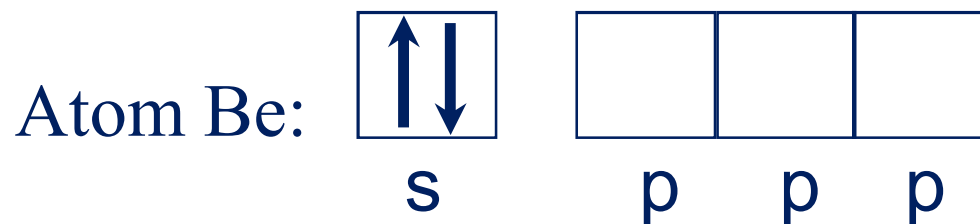
# Orbitale zhybrydowane

- **Orbitale zhybrydowane (hybrydowe)** to mieszaniny (ortonormalne kombinacje liniowe) orbitali atomowych o zbliżonych energiach.
- Liczba orbitali typu s, p, oraz d biorących udział w hybrydyzacji jest równa liczbie orbitali hybrydowych.



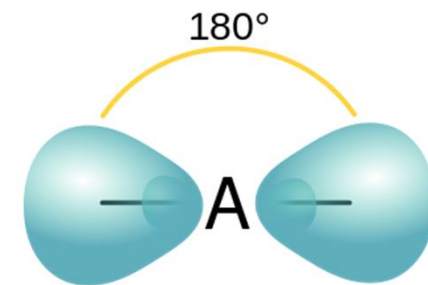
# Orbitale zhybrydowane sp w BeF<sub>2</sub>

Liniowy kształt otrzymujemy, korzystając z dwóch orbitali zhybrydowanych sp.



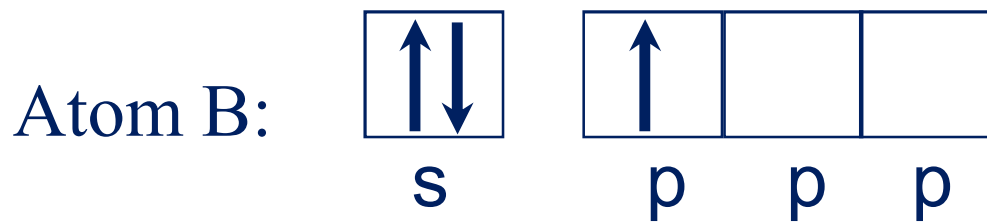
$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s) + \frac{1}{\sqrt{2}}(2p)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s) - \frac{1}{\sqrt{2}}(2p)$$



# Orbitale zhybrydyzowane $sp^2$ w $\text{BF}_3$

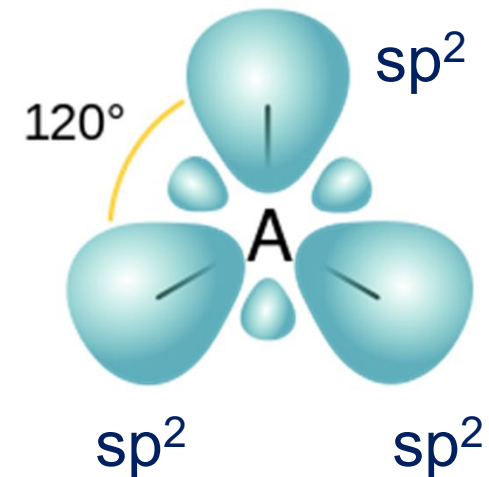
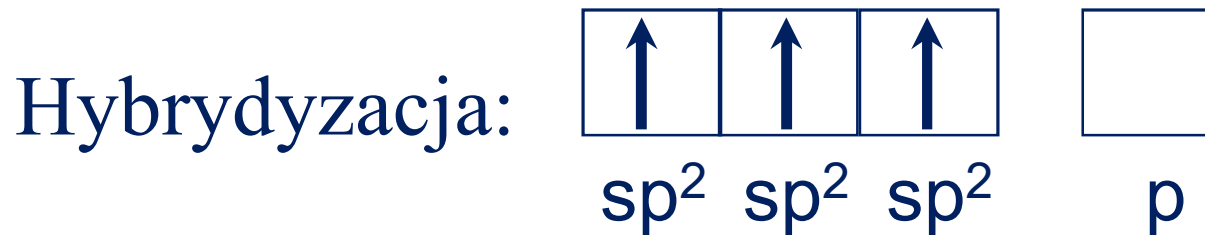
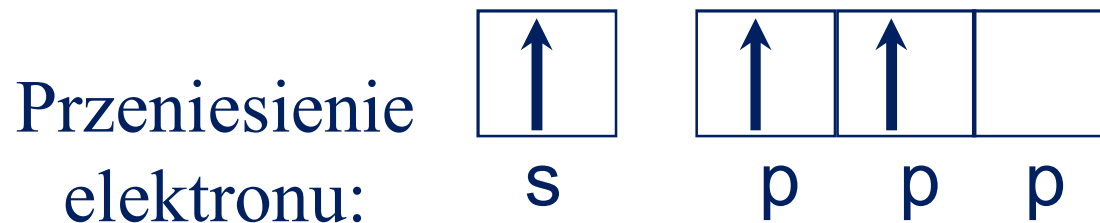
Płaski trygonalny kształt otrzymujemy, korzystając z trzech orbitali zhybrydyzowanych  $sp^2$ .



$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(2s) + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}(2p_x)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(2s) - \frac{1}{\sqrt{6}}(2p_x) + \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_y)$$

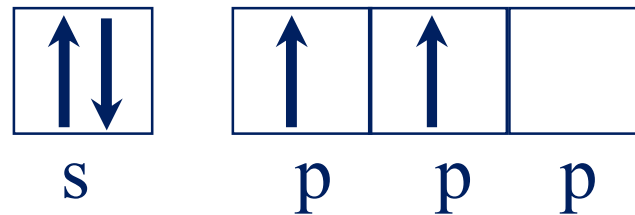
$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}(2s) - \frac{1}{\sqrt{6}}(2p_x) - \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_y)$$



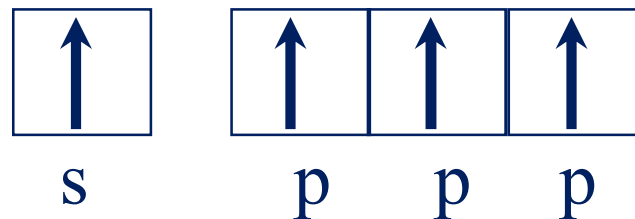
# Orbitale zhybrydyzowane $sp^3$ w $CH_4$

Tetraedryczny kształt otrzymujemy, korzystając z czterech orbitali zhybrydyzowanych  $sp^3$ .

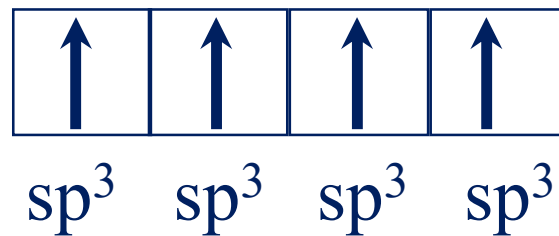
Atom C:



Przeniesienie  
elektronu:



Hybrydyzacja:

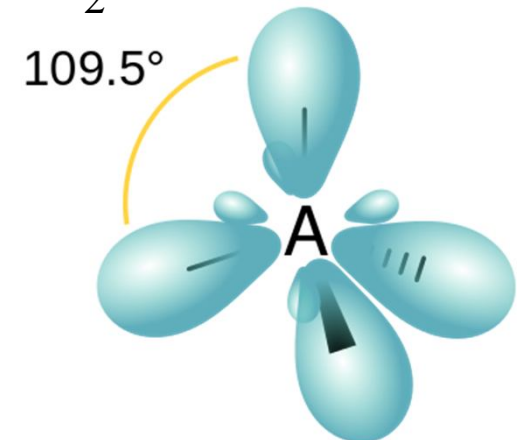


$$\psi_1 = \frac{1}{2}(2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}(2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}(2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z)$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z)$$



# Zalety Teorii Wiązań Walencyjnych

- teoria poprawnie opisuje proces tworzenia/niszczenia wiązania za pomocą *bardzo zwartej funkcji falowej*.
- wylicza energię *indywidualnej* struktury VB dla dowolnej geometrii, co jest niezmiernie ważne dla zrozumienia źródeł barier energetycznych w reakcjach chemicznych.
- wylicza *energię rezonansową*, bardzo ważną koncepcję związaną z efektami delokalizacji elektronów.

# Dlaczego potrzebujemy Teorii Orbitali Molekularnych

- Teoria wiązań walencyjnych nie zawsze dostarcza nam satysfakcjonujących danych odnośnie różnych własności cząsteczek. Przykładowo, teoria ta nie wyjaśnia paramagnetycznych własności cząsteczki  $O_2$  oraz występującego w niej wiązania podwójnego.
- Teoria VB jest niezmiernie trudna do zastosowania w przypadku złożonych układów.
- Teoria Orbitali Molekularnych, różni się od teorii VB przede wszystkim tym, że w teorii tej rozpatrujemy orbitale cząsteczkowe, a nie atomowe. Warto jednak pamiętać, że najczęściej stosowanym przybliżeniem jest przybliżenie (LCAO) – liniowej kombinacji orbitali atomowych.

LCAO: Condon E.U., Proc Nat Acad Sci **13** (1927) 466

# Teoria Orbitali Molekularnych

## The Molecular Orbital (MO) Theory

Każda cząsteczka posiada orbitale, z których każdy może być obsadzony przez dwa elektrony o przeciwnych spinach.

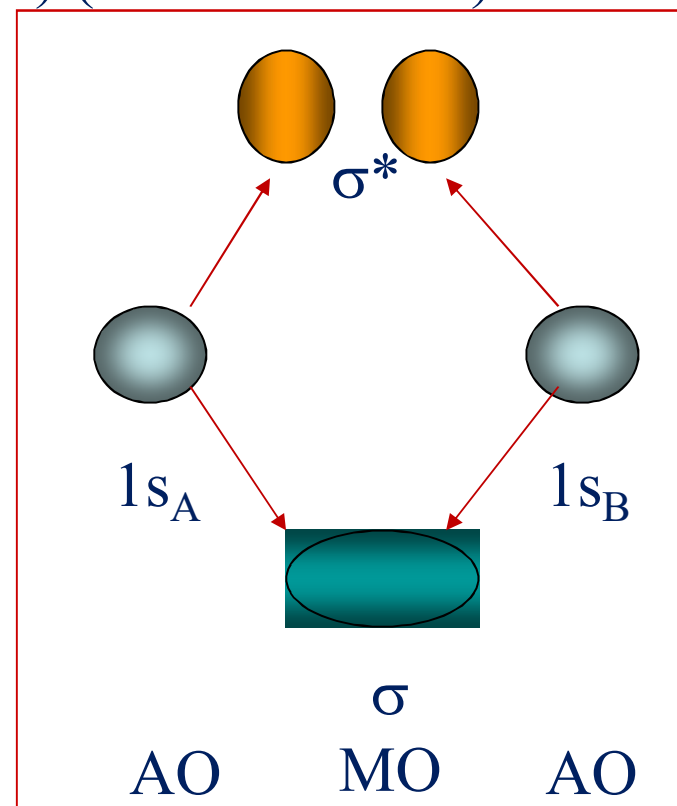
Teoria MO wykorzystuje orbitale atomowe (AO) w celu sformowania orbitali cząsteczkowych (MO) (metoda LCAO)

Jeśli dwa atomy cząsteczki wodoru  $H_2$  oznaczymy przez A i B, to ich orbitale atomowe typu s ( $1s_A$  oraz  $1s_B$ ) stanowią bazę do stworzenia orbitali MO:

$$\sigma^* = 1s_A - 1s_B$$

$$\sigma = 1s_A + 1s_B$$

Poziomy energetyczne orbitale AO i MO przedstawia diagram po prawej stronie

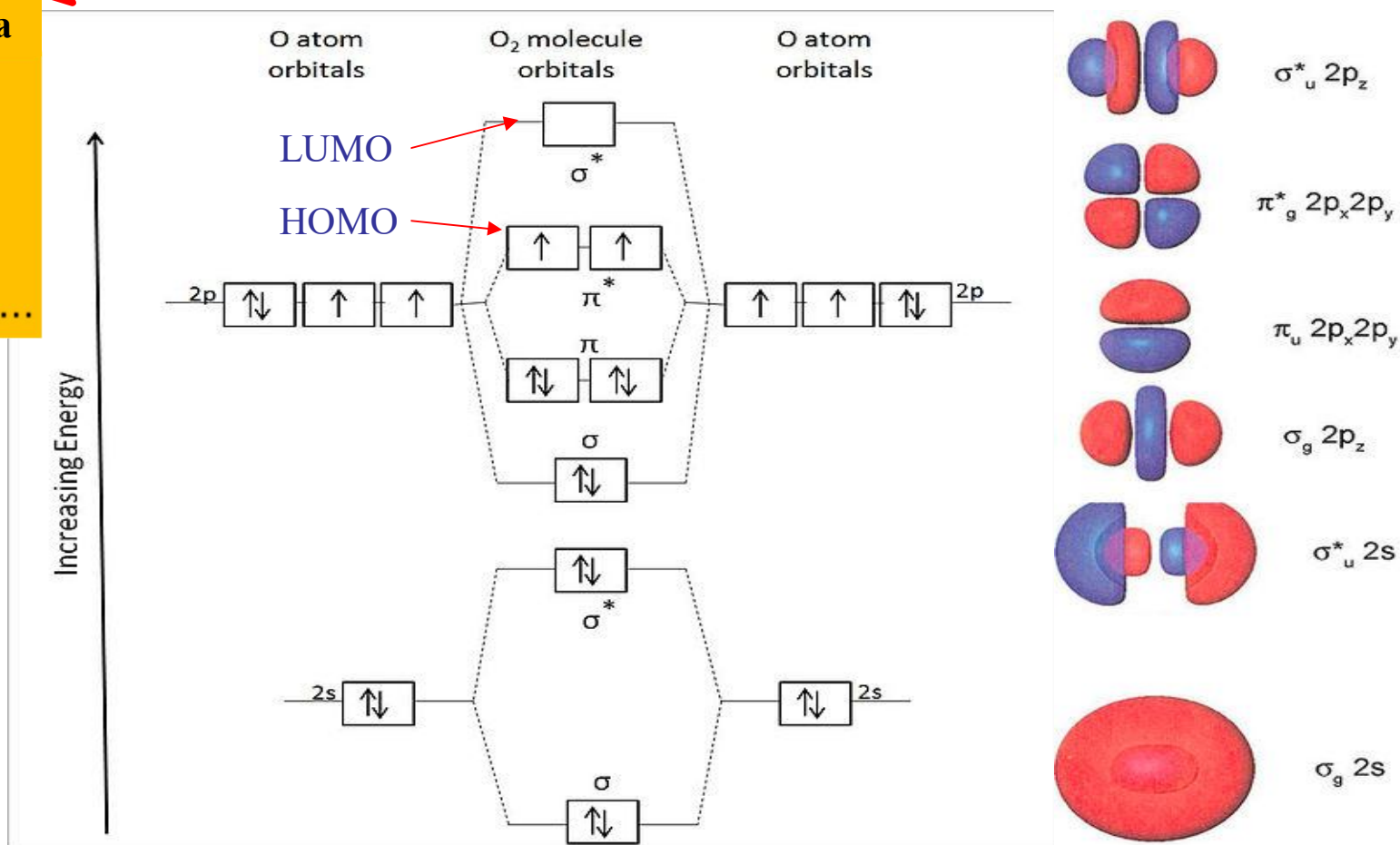




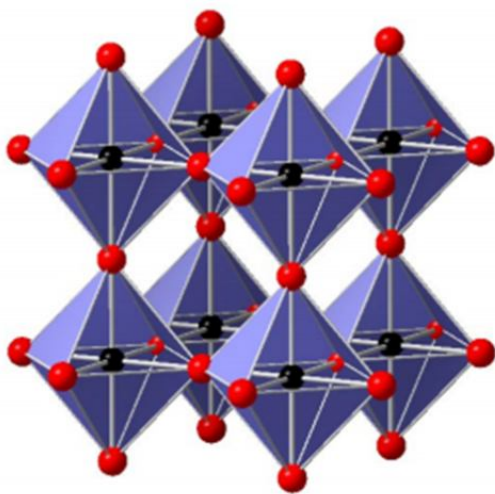
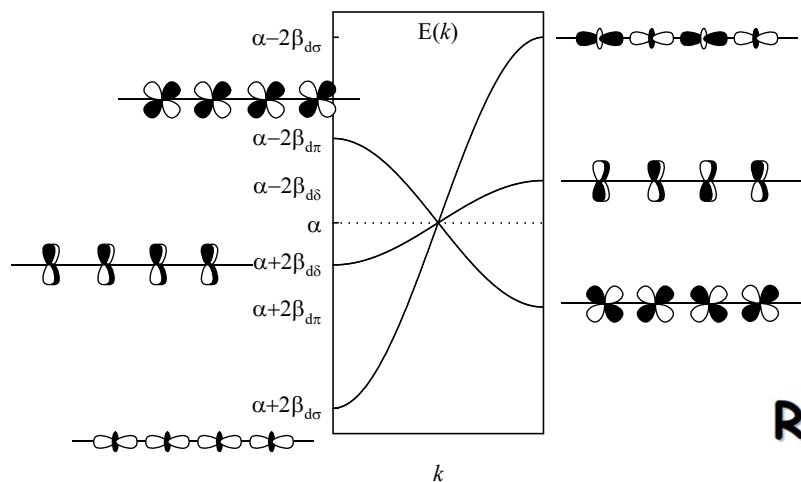
# Diagram MO dla cząsteczki O<sub>2</sub>

Orbitale molekularne są zapelniane zgodnie z tzw. **zasadą Aufbau** oraz **regułą Hunda** (maksymalna multipletowość – liczba elektronów niesparowanych), analogicznie jak w przypadku orbitali atomowych w atomach. W przypadku cząsteczki O<sub>2</sub> mamy 12 elektronów walencyjnych, obsadzających orbitale molekularne w następujący sposób:

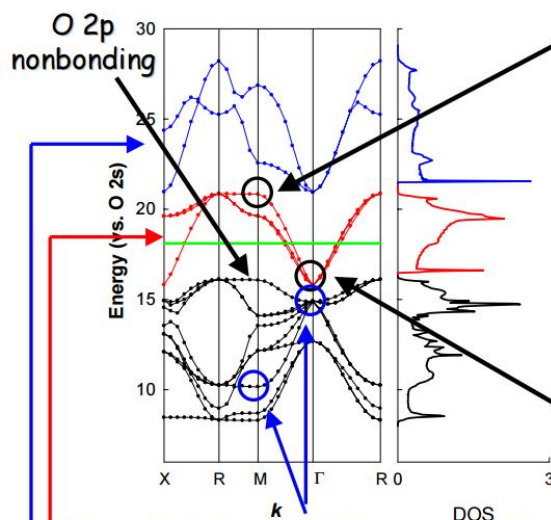
**reguła Madelunga**  
~~1s~~  
~~2s 2p~~  
~~3s 3p 3d~~  
~~4s 4p 4d 4f~~  
~~5s 5p 5d 5f ...~~  
~~6s 6p 6d ... ..~~



# Struktury periodyczne – krzywe dyspersji energii



## ReO<sub>3</sub> Bandstructure



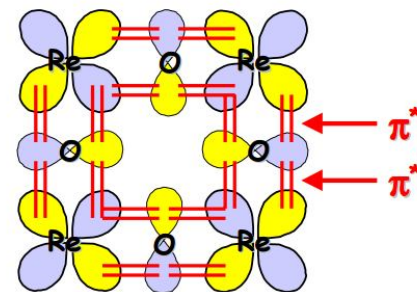
The points circled in blue are the bonding counterparts to the antibonding interactions shown to the right.

$$W(t_{2g}/\pi^*) \sim 5 \text{ eV}$$

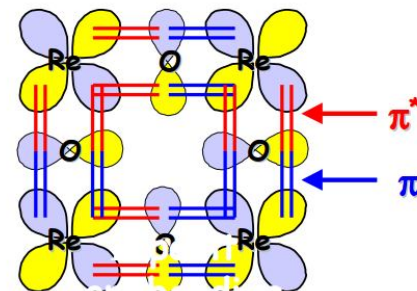
$$W(e_g/\sigma^*) \sim 7 \text{ eV}$$

The  $e_g/\sigma^*$  band is wider than  $t_{2g}/\pi^*$  due to larger orbital overlap (spatial).

Overlap at the M-point  
 $k_x=k_y=\pi/a, k_z=0$



Overlap at the Gamma-point  
 $k_x=k_y=k_z=0$



# Podsumowanie dotychczasowych rozważań

- **Punkt widzenia klasycznej chemii**

- Cząsteczki są zbudowane z atomów, połączonych wiązaniami utworzonymi przez pary elektronowe (pary Lewisa), spełniające regułę oktetu.
- Istnieją różne rodzaje wiązań chemicznych (kowalencyjne, jonowe, metaliczne, wodorowe, van der Waalsa) o dobrze określonych, charakterystycznych własnościach.
- Geometria cząsteczek może być przewidywana przy pomocy modelu VSEPR
- **Zasadnicza wada: obraz jakościowy**

- **Punkt widzenia chemii kwantowej**

- QCh wychodzi od mechaniki kwantowej: cząsteczka (kryształ) jest zbiorem oddziałujących elektrostatycznie cząstek (elektronów i jąder atomowych) rządzonej prawami QM.
- Wykorzystuje szereg przybliżeń (Born – Oppenheimera, niezależnych elektronów, itd.) aby możliwym było rozwiązanie równania Schrödingera.
- Opiera się na rozwinięciu funkcji falowych na bazie orbitali atomowych i zestawach funkcji bazowych i odniosła wiele sukcesów w jakościowej i ilościowej predykcji i eksplikacji,
- **Wiązanie chemiczne nie ma (?) odpowiadającego mu operatora hermitowskiego (nie jest obserwabłą)**

# Brak jednolitego, formalnego modelu wiązania chemicznego

- **Mechanika kwantowa** nic nie mówi o wiązaniu chemicznym (jako obiekcie który nie jest obserwabłą)
- **Chemia kwantowa** wychodzi od niezbędnych uproszczeń formalizmu mechaniki kwantowej i operuje przybliżonymi funkcjami falowymi – aby otrzymać coraz dokładniejsze wyniki, należy zwiększać liczbę f. bazowych lub konfiguracji, co prowadzi do rosnącego rozmycia pojęcia tego, co mogłoby być wiązaniem chemicznym w ramach tego formalizmu
- **Teoria Lewisa i model VSEPR** nie są podparte żadnymi prawdziwymi modelami matematycznymi, mają jednak b. dużą moc predykcyjną i eksplikacyjną w tradycyjnej chemii – **wiązanie chemiczne, zbudowane w oparciu o pary elektronowe stanowi konieczny element modeli.**

# Czy istnieje możliwość zdefiniowania formalnego modelu matematycznego, dla klasycznego, chemicznego przybliżenia Lewisa?

- Cel: znaleźć strukturę matematyczną, izomorficzną z daną teorią chemiczną:

**Obiekty  
chemiczne**



**Obiekty  
matematyczne**

**Teoria układów dynamicznych** jest dobrze ugruntowaną teorią matematyczną, umożliwiającą jednoznaczny podział przestrzeni fizycznej układu na przystające części. Zaletą tej teorii jest to, iż stosuje się ją do pola wektorowego (gradientu lokalnej funkcji skalarnej) jednej zmiennej  $r$  (położenia), tzw. funkcji potencjału, zawierającej istotne fizyczne i chemiczne informacje o układzie.

# Obraz topologiczny struktur molekularnych

## 1. Quantum Theory of Atoms in Molecules

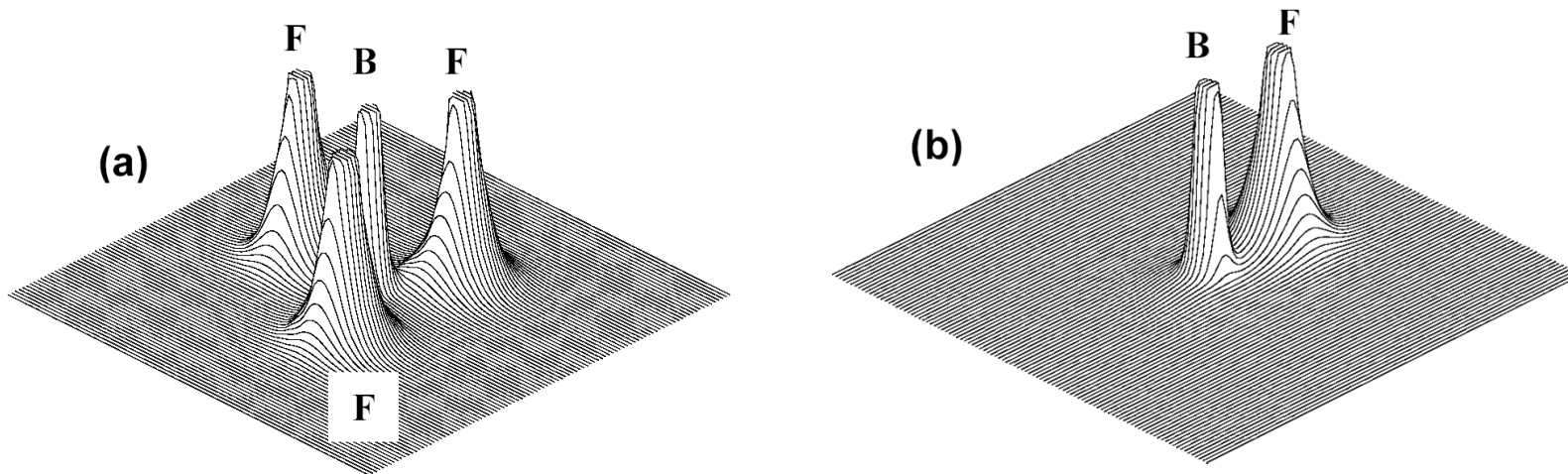
R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*,  
Oxford University Press, Oxford, 1990.

## 2. Electron Localization Function

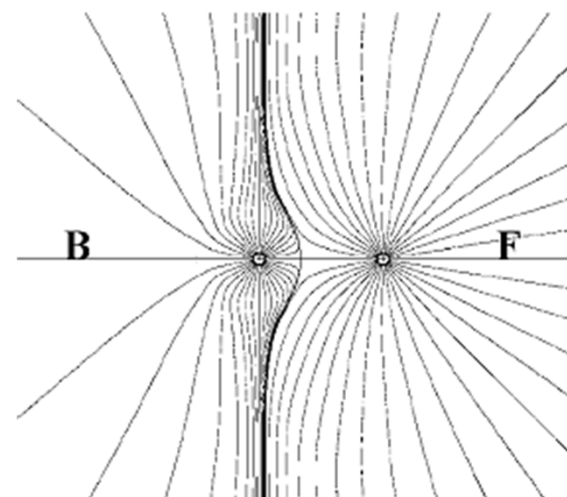
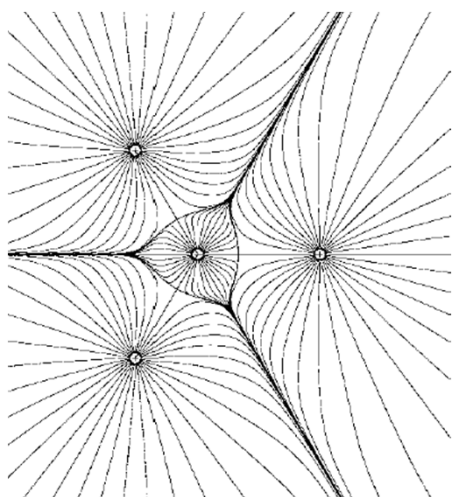
(Podejście odmienne, ale komplementarne do QTAIM)

- Becke AD, Edgecombe KE (1990) J Chem Phys **92** (1990) 5397
- Savin A., Nesper R. , Wengert S and Fassler T. , Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **36** (1997) 1808





Gęstość elektronowa  $\rho(\mathbf{r})$   $\text{BF}_3$ , w płaszczyznach  $\sigma_h$  oraz  $\sigma_v$ .



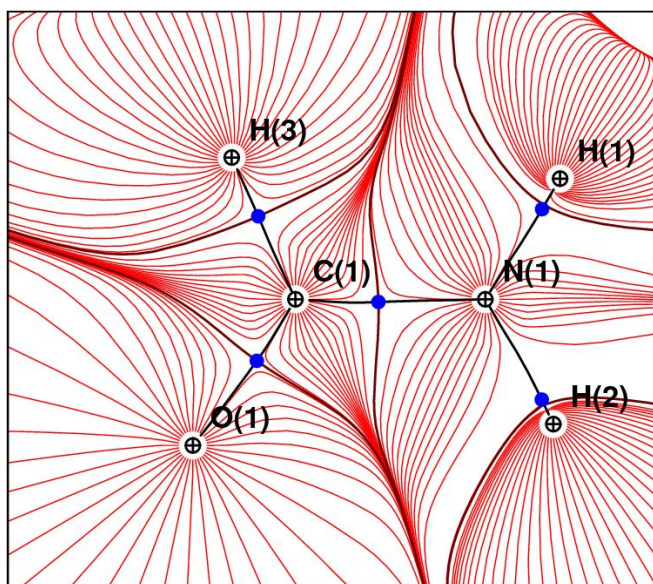
Trajektorie przedstawiające pole wektorowe  $\nabla \rho(\mathbf{r})$ . Wszystkie ścieżki w otoczeniu jądra, kończą się na tym jądrze.

# Atoms in Molecules

Całą przestrzeń można podzielić na dobrze zdefiniowane obszary, przypisane do poszczególnych atomów w cząsteczce (lub kryształach) (baseny atomowe - atom basins), oddzielone powierzchniami, zdefiniowanymi równaniem:

$$\nabla\rho(r)\cdot\mathbf{n}(r)=0$$

dla każdego punktu  $\mathbf{r}$ , gdzie  $\mathbf{n}(r)$  – wektor normalny do powierzchni. W ten sposób można jednoznacznie zdefiniować „atomy” w cząsteczce lub kryształach – **atomy topologiczne**.

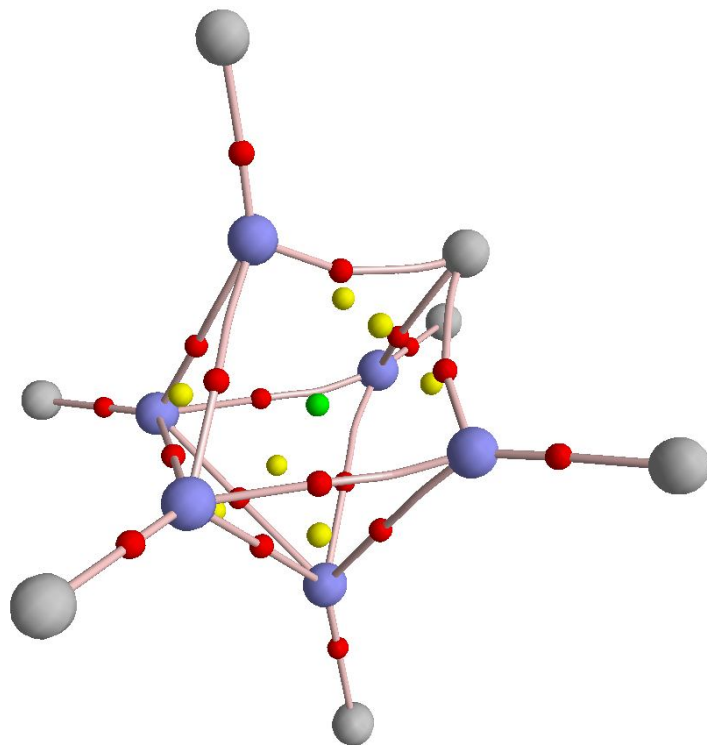


**Ścieżka wiązania** = linia oddziaływania atomów = linia maksimum gęstości, łącząca jądra dwóch atomów

**Punkt krytyczny wiązania (Bond Critical Point)** = punkt leżący na ścieżce wiązania, dla którego gęstość osiąga maksimum



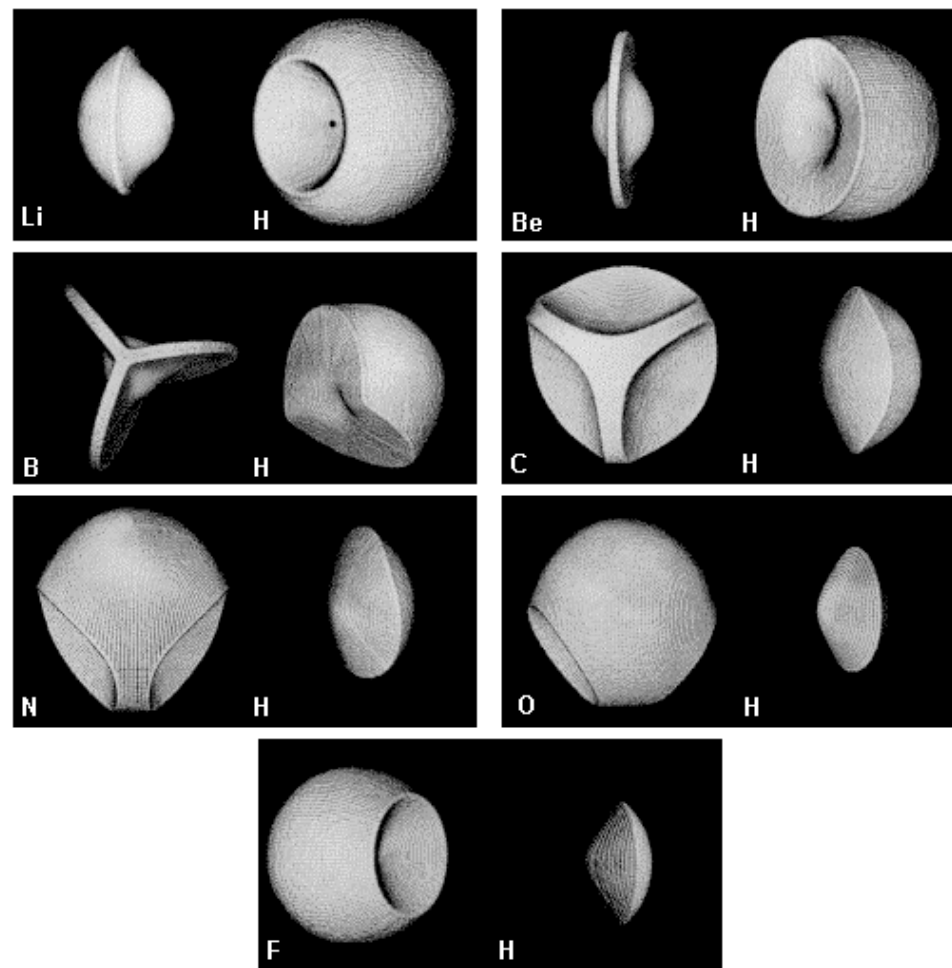
# Punkty krytyczne, atomy topologiczne



Możliwość jednoznacznego zdefiniowania struktury chemicznej na bazie analizy topologicznej.

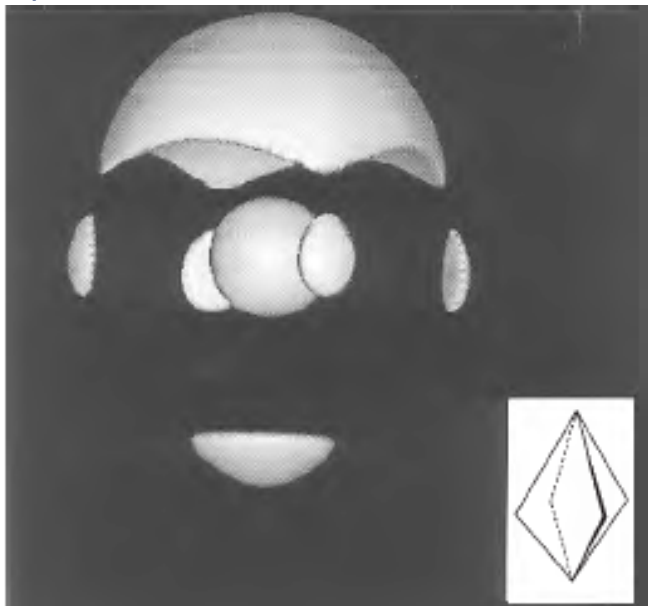
Punkty krytyczne:

- wiązania BCP (czerwony),
- pierścieniowy RCP (żółty)
- klatkowy CCP (zielony).
- rdzenia NCP (w pozycjach atomów)

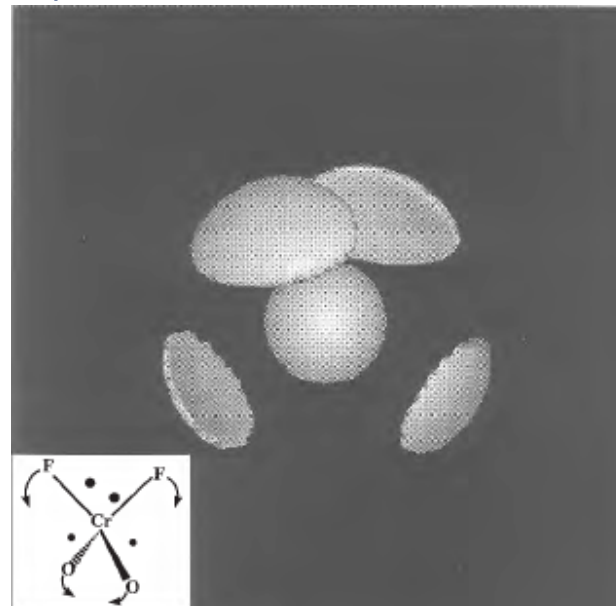


$$\nabla^2 \rho(r) \Leftrightarrow \text{VSEPR}$$

a)



b)



Topologia  $L(r) = -\nabla^2 \rho(r)$  dla dwóch różnych struktur a)  $\text{ClF}_5$  oraz b)  $\text{CrO}_2\text{F}_2$ .

Lokalne maksima **CC** (**C**harge **C**oncentration) odpowiadają wiążącym i niewiążącym parom elektronowym, odtwarzając rozkład par modelu VSEPR.

Przestrzenny rozkład wartości funkcji  $L(r)$ , odtwarza również strukturę powłokową atomów, pokazując odpowiednie maksima i minima gęstości elektronowej dla kolejnych powłok.

# Alternatywa dla QTAIM: Electron Localization Function

- Rozwinięcie w szereg Taylora, sferycznie uśrednionego warunkowego prawdopodobieństwa par (miara nadwyżki energii kinetycznej wynikająca z zasady Pauliego):

$$\nabla_r^2 P_{cond}^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \propto T_S(\rho^\sigma(\mathbf{r})) - T_{vW}(\rho^\sigma(\mathbf{r})) = D^\sigma(\mathbf{r})$$

- Skalowana fizycznie przy pomocy gęstości jednorodnego gazu elektronów swobodnych i znormalizowana tak, by *ELF* przyjmowała wartości z przedziału [0,1]

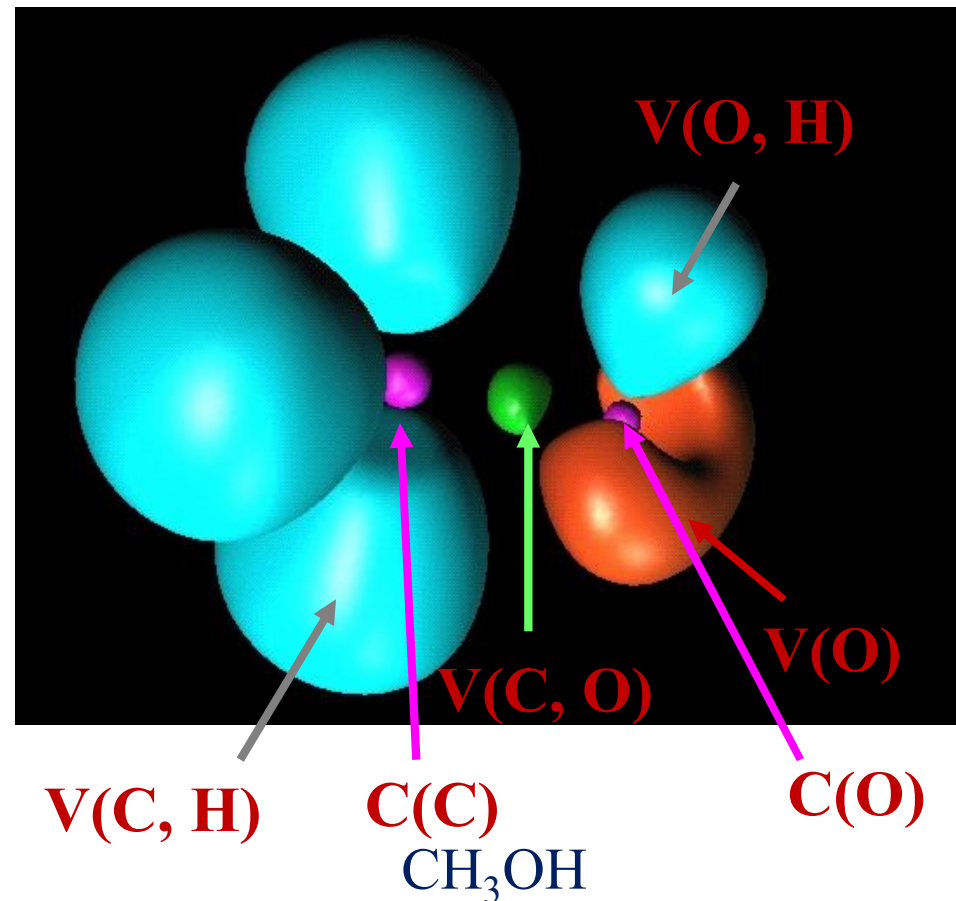
$$\eta(r) = \frac{1}{1 + [D^\sigma(r) / c_F \rho^{5/3}(r)]^2}$$

- Może być określona na bazie gęstości otrzymanych eksperymentalnie lub wyliczonych teoretycznie.

# Analiza: klasyfikacja basenów

## Reprezentacja graficzna: izopowierzchnie

- Baseny rdzeni i walencyjne
- Nomenklatura:
  - C(A) core
  - V(A, ..) valence
- Klasa synaptyczna  $\sigma$  basenu walencyjnego jest równa liczbie rdzeni należących do tego samego obiektu chemicznego z którym współdzielił granicę.

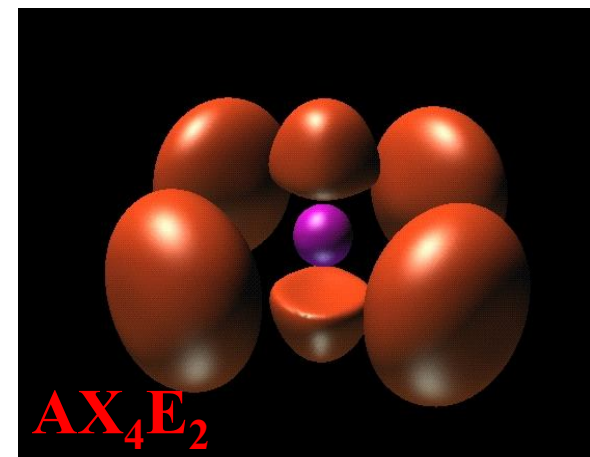
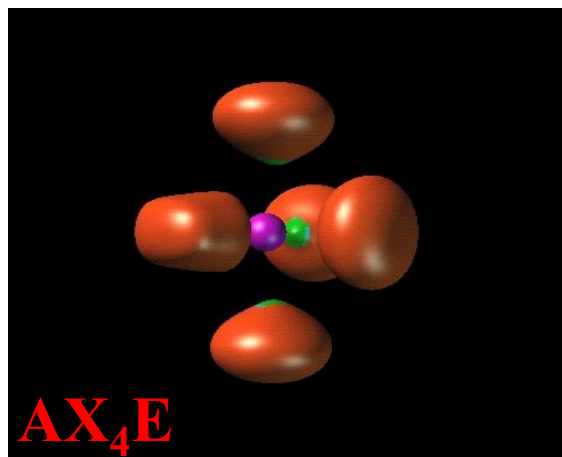
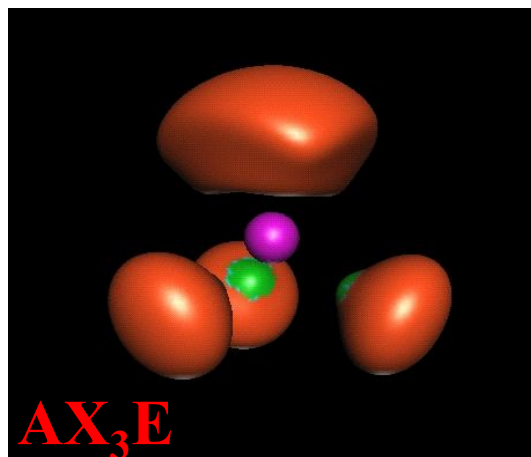
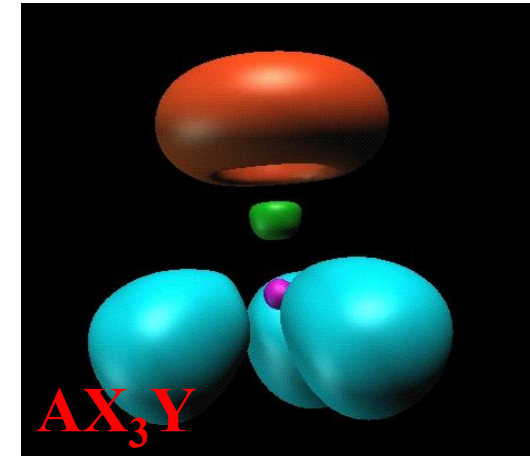
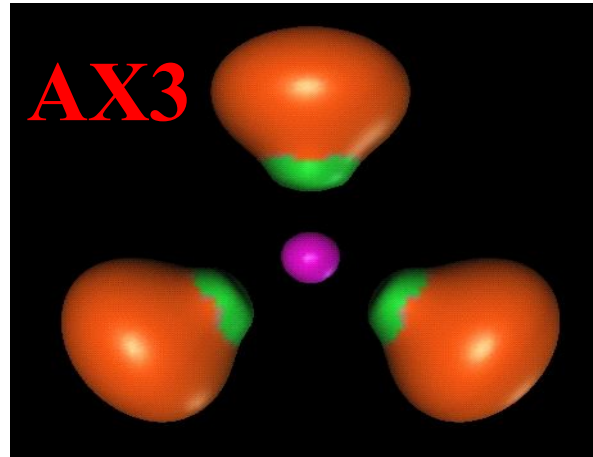
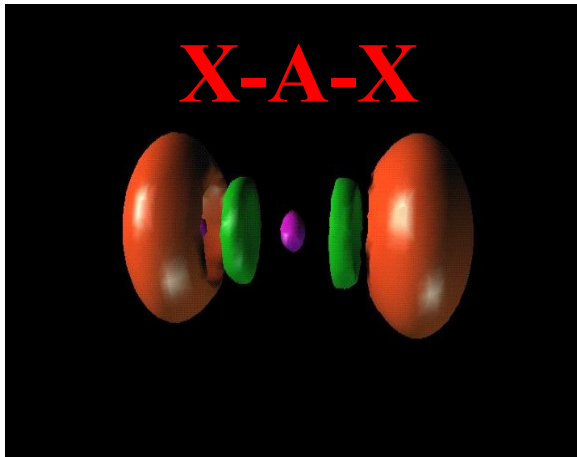


# Potencjalne pola zastosowań

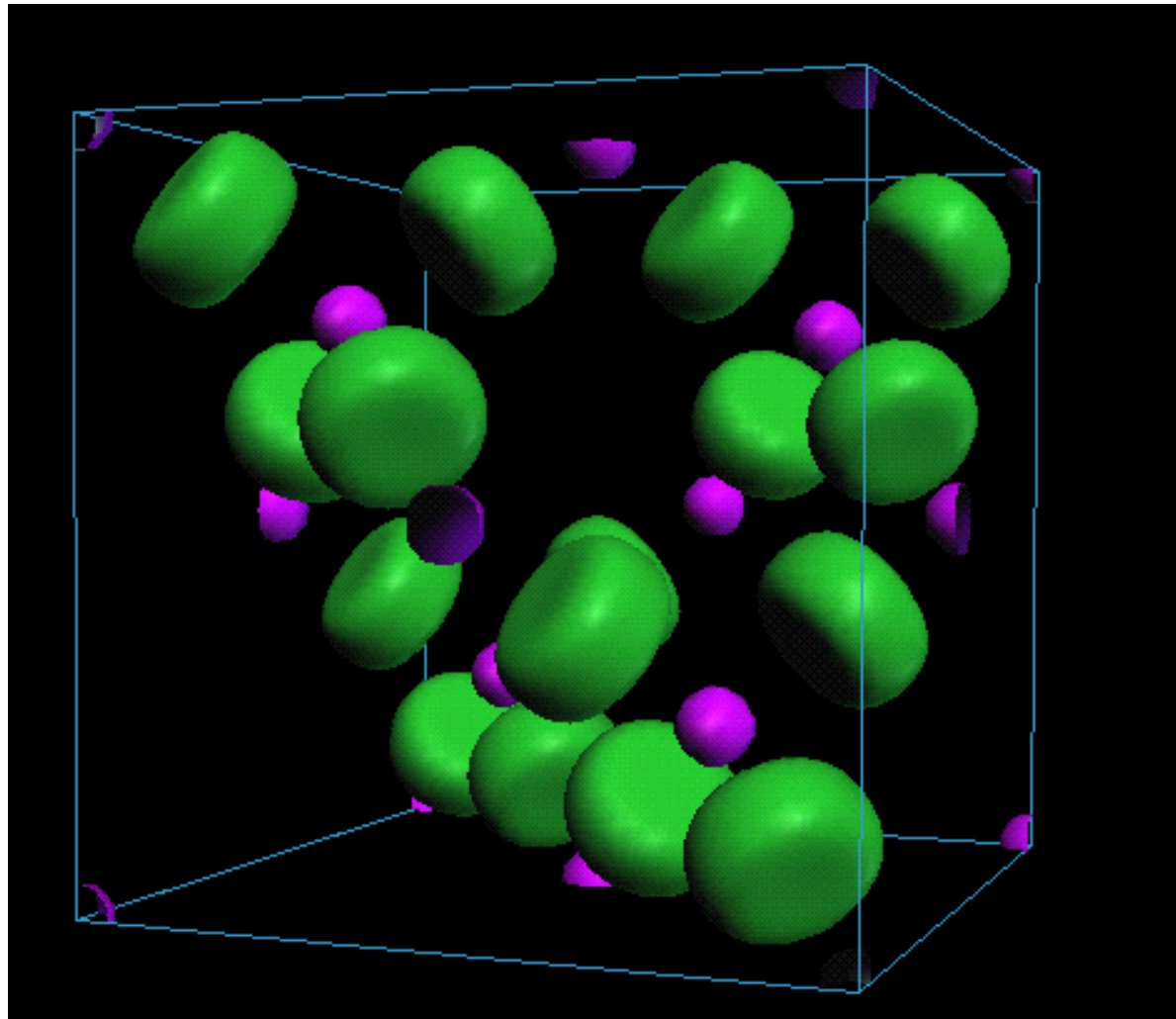
- Analiza geometrii cząsteczek - bezpośredni związek z VSEPR
- Elementarne procesy chemiczne.
- Protonacja (przyłączenie jonu  $H^+$ ).
- Nietypowe wiązania:
  - metaliczne
  - cząsteczki hiperwalencyjne (tworzące wiązania z udziałem orbitali antywiązących) – wyższa l. koordynacyjna niż standardowo (np.  $PCl_5$  zamiast  $PCl_3$ , gdzie reguła oktetu nie jest spełniona)
  - płaskie struktury węglowe o l.k. 4, np.  $CSi_2Ga_2$ ,  $CGe_2Al_2$ ,  $CAI_4$  itp.

# Związek z modelem VSEPR

- Wizualizacja domen elektronowych



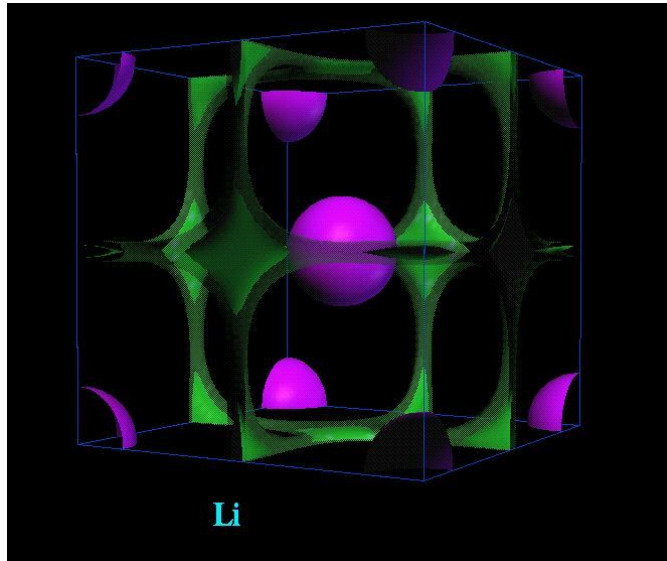
# FCC: kryształ diamentu



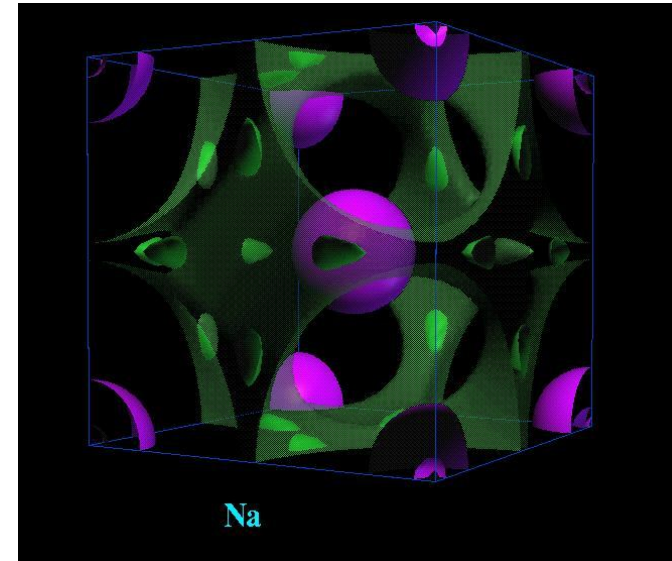


# Wiązanie metaliczne – struktura BCC

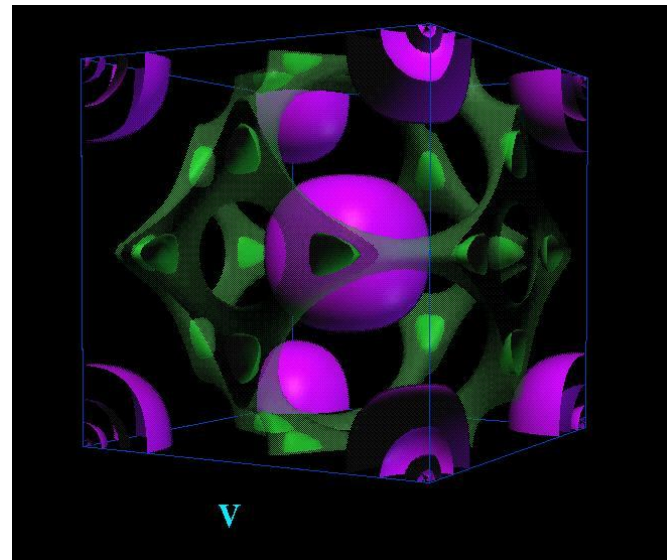
Li



Na



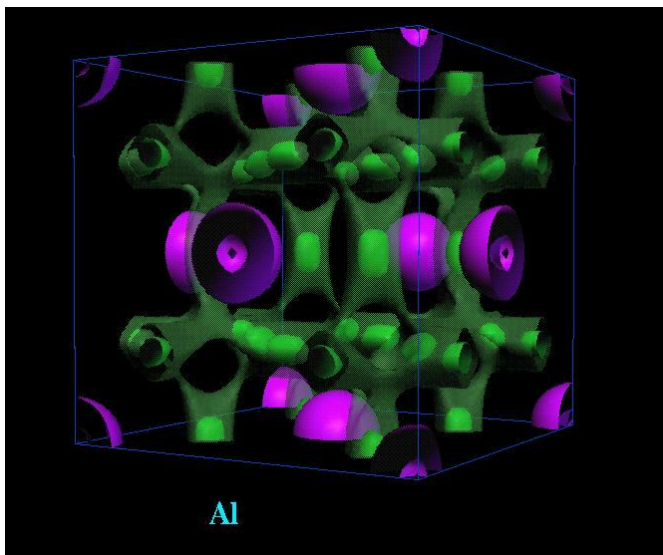
V



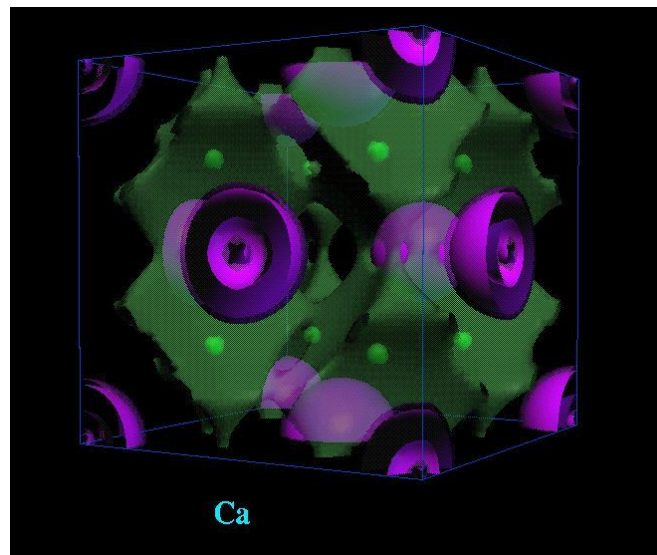


# Wiązanie metaliczne – struktura FCC

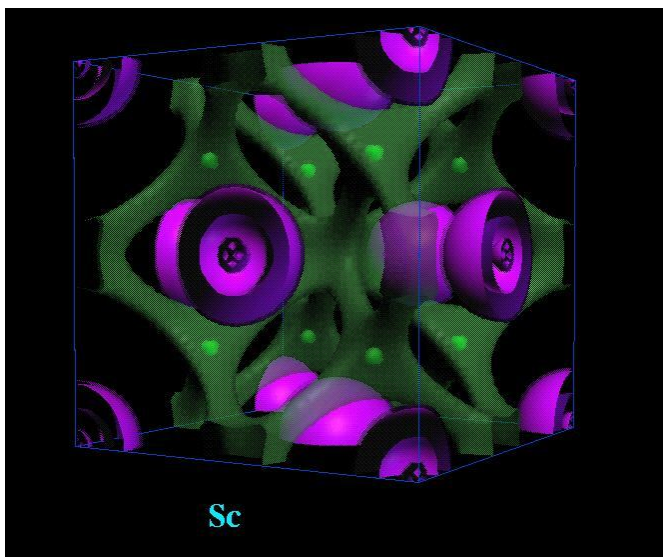
Al



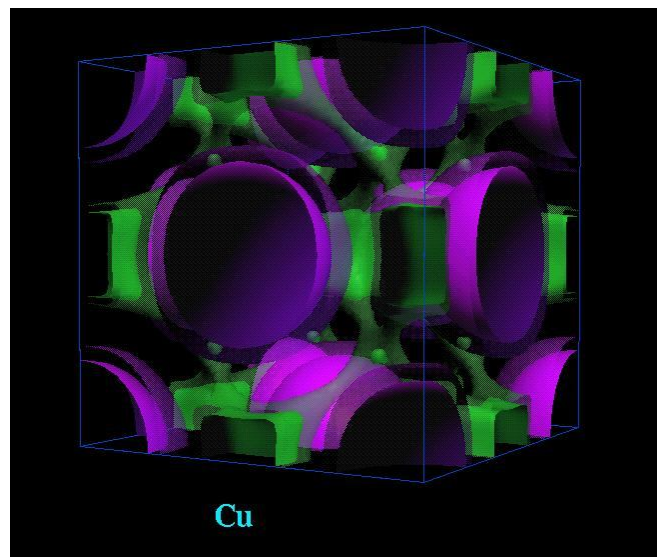
Ca



Sc



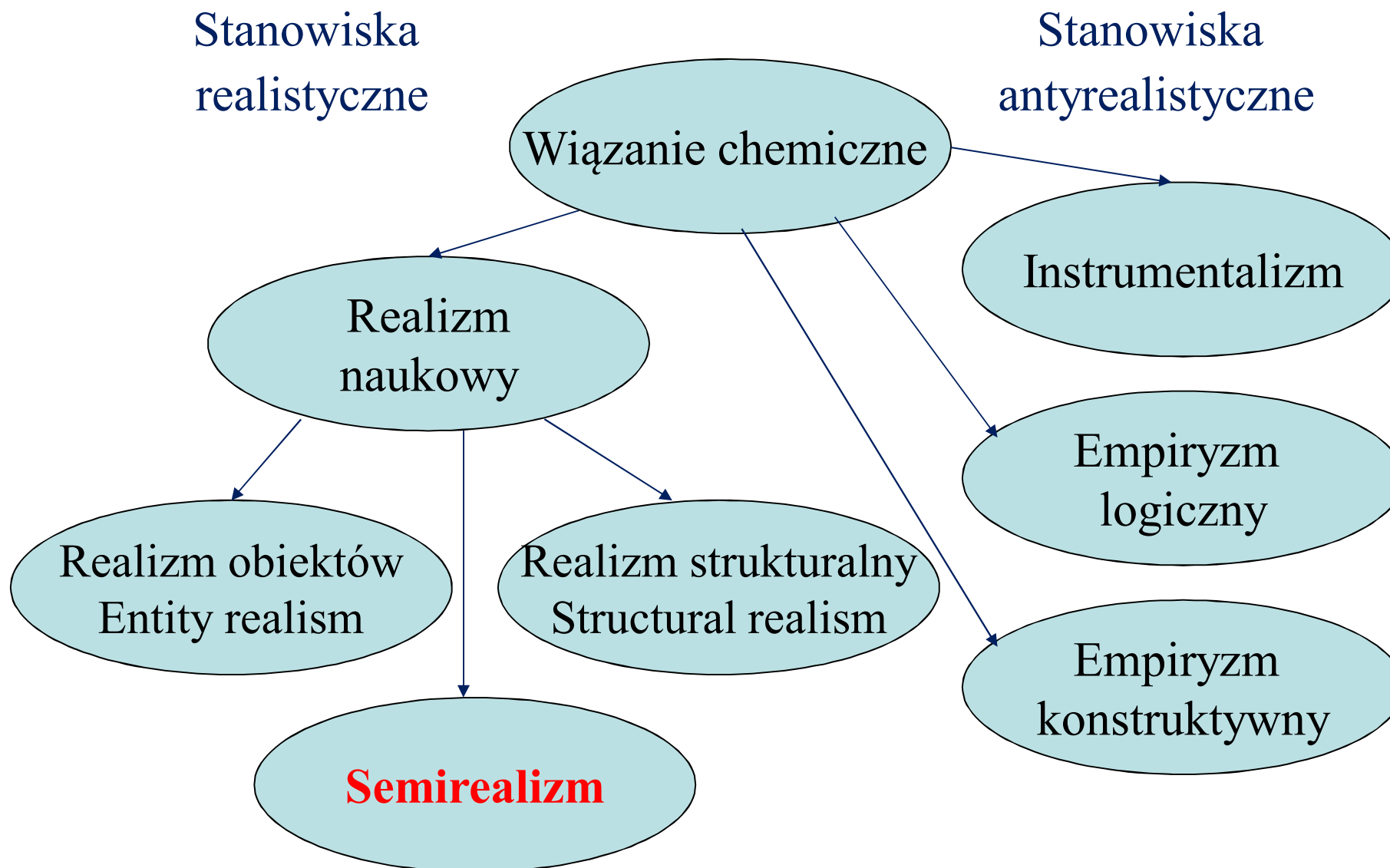
Cu



# Porównanie QTAIM oraz ELF

- Oba podejścia wykorzystują teorię układów dynamicznych jako wspólną metodę matematyczną, różnica dotyczy natury funkcji potencjału i stąd natury badanych własności.
- QTAIM wywodzi się bardziej z fizyki, niż chemii, a jej schemat podziału przestrzeni ma na celu definicję otwartego układu kwantowego, w którym zachowane jest twierdzenie o wiriale. Co więcej, QTAIM nie skupia się na definicji powłoki walencyjnej atomu w cząsteczce i nie łączy wprost żadnego obiektu matematycznego z wiązaniami oraz swobodnymi parami elektronowymi .
- Celem ELF jest podział przestrzeni w taki sposób, by jednoznacznie zdefiniować baseny atraktorów odpowiadające koncepcjom stricte chemicznym (powłoki wewnętrzne i walencyjne, wiązania i swobodne pary elektronowe), kosztem fizycznego rozumienia basenów. Takie podejście dostarcza nam dodatkowo obrazy wiązań w cząsteczkach, odtwarzając domeny elektronowe modelu VSEPR (w tym swobodne pary elektronowe), co pozwala nam doprecyzować wnioski płynące z metody VSEPR.

# Status ontologiczny wiązania chemicznego



# Semirealizm

- W jaki sposób możemy stwierdzić istnienie danego obiektu?
- Wyłącznie poprzez tzw. własności wykrywalne (*detection properties*).
- *Detection properties* – te własności, od których zależą kauzalne prawidłowości naszych pomiarów, lub w związku z cechami których prawidłowości te występują.
- *Auxiliary properties* – własności pomocnicze, związane z badanymi obiektami, bez istotnego znaczenia z punktu widzenia stwierdzeń dotyczących istnienia tych obiektów. Pomagają nam one w wypełnieniu obrazów konceptualnych badanych obiektów.
- Teorie opisują oba rodzaje własności obiektów, ale tylko te pierwsze są związane z doświadczeniem zmysłowym.
- Prawidłowości dotyczące zjawisk są wyjaśnianie przy pomocy pojęć związanych z kauzalnymi relacjami pomiędzy obiektami, lub bardziej precyzyjnie z ich wykrywalnymi własnościami (*detection properties*).
- W wyniku badania tych prawidłowości przy pomocy obserwacji i eksperymentu uzyskujemy informacje o relacjach pomiędzy własnościami wykrywalnymi (DP) w postaci wyrażeń matematycznych, które następnie wykorzystujemy do definiowania struktury teorii.

# Status ontologiczny wiązania chemicznego

- Wiązanie chemiczne **jest obiektem emergentnym**, wyjaśnialnym przez mechanikę kwantową i teorię układów złożonych wyłącznie w sposób przybliżony.
- Jest realnym obiektem, którego własności zależą zarówno od własności atomów tworzących dane wiązanie (efekty lokalne) jak również od symetrii i struktury cząsteczki/kryształu (efekty globalne).
- Podczas procesu formowania wiązania atomy „wybierają”, w wyniku interakcji kauzalnych, jedną z możliwych ze względu na symetrię struktur (opisanych przez teorię grup). Gdy taka struktura zostanie wybrana, zachowanie cząsteczki/kryształu jest ograniczone przez prawa symetrii (np. atomy mogą drgać wyłącznie zgodnie z jednym z dopuszczalnych drgań normalnych, jak to narzucają nieredukowalne reprezentacje związane z daną grupą symetrii).
- Nasz dostęp do własności wiązań jest ograniczony wyłącznie do własności wykrywalnych **DP** (siła wiązania, własności topologiczne punktów BCP, itd.), podczas gdy własności pomocnicze **AP**, pozostają tylko pojęciowym, ale jednak bardzo użytecznym dodatkiem do koncepcji wiązania chemicznego (rzęd wiązania, walencyjność wiązania, charakter i rodzaj wiązania itp.)



# Podsumowanie

- W tradycji chemicznej pojęcie wiązania chemicznego jest bardzo silnie osadzone i powszechnie używane do dnia dzisiejszego; Wiązanie chemiczne jest traktowane jako realnie istniejące, obdarzone konkretnymi, dobrze pojęciowo zdefiniowanymi własnościami.
- Mechanika kwantowa jest narzędziem zupełnie nieadekwatnym do opisu układów chemicznych. Chemia kwantowa radzi sobie z większością problemów chemicznych w miarę dobrze, ale kosztem przyjętych istotnych założeń upraszczających, dlatego bardzo trudno jednoznacznie stwierdzić, czy wnioski dotyczące delokalizacji elektronów wiążących i wynikające z nich wątpliwości dotyczące realności wiązania chemicznego są w pełni uzasadnione.
- Ostatnie postępy w zastosowaniu formalizmu mechaniki kwantowej, w połączeniu z teorią układów dynamicznych, dotyczące własności topologicznych gęstości elektronowej i powiązanych z nią pól pochodnych (pole Laplasjanu, funkcji lokalizacji elektronu), pokazują, że pojęcia atomu w cząsteczce i wiązania chemicznego, tworzonych przez parę elektronów o przeciwnych spinach zyskuje mocne wsparcie w ścisłym matematycznie formalizmie mechaniki kwantowej i topologii gęstości elektronowej. Model Lewisa par elektronowych pozostaje ważny, jednak pary elektronowe zastąpione zostały maksimami gęstości prawdopodobieństwa znalezienia w danym punkcie skorelowanej pary elektronów o przeciwnych spinach.

**Status ontologiczny wiązania chemicznego  
pozostaje wciąż niejasny.**

*Dziękuję  
za uwagę*