

«Хімічний зв'язок та будова молекул.

Методи валентного зв'язку та молекулярних орбіталей»

1. Хімічний зв'язок .
2. Поняття про електронегативність елемента.
3. Типи хімічного зв'язку.
4. Ковалентний зв'язок.
5. Ковалентний неполярний зв'язок.
6. Ковалентний полярний зв'язок.
7. Донорно-акцепторний механізм.
8. Сигма- і пі-зв'язок.
9. Іонний зв'язок.
10. Металічний зв'язок.
11. Кристалічні та аморфні речовини.
12. Молекула.
13. Будова та склад молекули.
14. Молекулярна орбіталь.
15. Метод молекулярних орбіталей.

Хімічний зв'язок

Хімічний зв'язок — це взаємодія між атомами, яка утримує їх у молекулі чи твердому тілі.

Хімічні зв'язки є результатом взаємодії електронів та ядер атомів і описуються квантовою механікою. В першій третині ХХ ст. зародилася окрема галузь хімії, предметом якої є вивчення структури молекул і кристалів за допомогою квантово-механічних розрахунків: квантова хімія. Ця галузь набула особливо інтенсивного розвитку протягом кількох останніх десятиріч.

Поняття про електронегативність елемента

Згідно з *теорією хімічного зв'язку*, належність хімічних елементів до *металічних* чи *неметалічних* визначається здатністю їхніх атомів віддавати чи приєднувати електрони в хімічних рядах.

Найсильніше *металічні властивості* виражені в тих елементів, атоми яких енергійно віддають електрони. *Металічність* елемента (здатність виявляти металічні властивості) має залежність від **енергії іонізації** – енергії, яку необхідно витратити для того, щоб відірвати від атома електрон, який найслабше зв'язаний з ядром, і перетворити атом у позитивно заряджений іон. Чим менша енергія іонізації, тим легше атом віддає електрон і відповідно сильніше виявляє металічні властивості.

І навпаки, *неметалічні властивості* проявляють елементи, здатні притягувати до себе електрони. Кількісною характеристикою *неметалічності* хімічного елемента (здатності виявляти неметалічні властивості) є його **спорідненість до електрона**, тобто енергія, яка виділяється в разі приєднання електрона до нейтрального атома під час перетворення його в негативно заряджений іон. Чим вища спорідненість, тим легше атом приєднує електрон і сильніше виявляє неметалічні властивості.

Для пояснення деяких феноменів, які спостерігаються при утворенні хімічного зв'язку, було запропоновано використовувати ще одну характеристику атомів – електронегативність.

Електронегативність – це умовна величина, яка характеризує здатність атомів елемента в хімічних сполуках відтягувати до себе електрони, що беруть участь в утворенні хімічних зв'язків. Чим менша енергія іонізації елемента, тим менше його електронегативність. А чим більша спорідненість елемента до електрона, тим більша його електронегативність.

Сам термін, поняття і першу шкалу відносних електронегативностей увів видатний американський хімік Лайнус Полінг. За одиницю приймають електронегативність Li і порівнюють з нею електронегативність інших елементів. В інертних елементів (за Полінгом) електронегативності немає. Флуор має найбільше значення електронегативності. Найменші значення електронегативності мають лужні металічні елементи.

Типи хімічного зв'язку

Ковалентний зв'язок

Ковалентний зв'язок є хімічним зв'язком, характерною особливістю якого є те, що задіяні атоми поділяють одну чи більше спільних пар електронів, що і спричиняють їх взаємне притягування, яке утримує їх у молекулі. Електрони при цьому, як правило, заповнюють зовнішні електронні оболонки задіяних атомів. Такий зв'язок завжди сильніший ніж міжмолекулярний зв'язок та порівняльний за силою чи сильніший за іонний зв'язок.

Ковалентний зв'язок найчастіше виникає між атомами із схожою високою електронегативністю. Ковалентний зв'язок найчастіше виникає між неметалами, тоді як іонний зв'язок є найпоширенішою формою зв'язку між атомами металів та неметалів.

Ковалентний зв'язок, як правило, сильніший ніж інші типи зв'язку, такі як іонний. Справа в тому, що на відміну від іонного зв'язку, в якому атоми утримуються ненаправленою кулонівською силою, ковалентні зв'язки є направленими. Наслідком є те, що молекули із ковалентним утриманням мають тенденцію

формувати відносно невелику кількість характерних форм, демонструючи специфічні кути зв'язку.

Ковалентний зв'язок поділяється на ковалентний полярний і ковалентний неполярний.

Різновидом ковалентного зв'язку є координаційний (донорно-акцепторний) зв'язок.

Ковалентний неполярний зв'язок

При взаємодії атомів з однаковою електронегативністю утворюються молекули з ковалентним неполярним зв'язком. Такий зв'язок існує в молекулах наступних простих речовин: H_2 , F_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 . Хімічні зв'язки в цих газах утворені за допомогою спільних електронних пар, тобто при перекритті відповідних електронних хмар при зближенні атомів. Складаючи електронні формули речовин, потрібно пам'ятати, що кожна спільна електронна пара — це умовне зображення підвищеної електронної густини, що виникає внаслідок перекриття відповідних електронних хмар.

Ковалентний полярний зв'язок

При взаємодії атомів, значення електронегативностей яких відрізняються, але не різко, відбувається зміщення загальної електронної пари до більш електронегативного атома. Це найпоширеніший тип хімічного зв'язку, який зустрічається як в неорганічних, так і органічних сполуках. До ковалентних зв'язків в повній мірі відносяться і ті зв'язки, які утворені по донорно-акцепторному механізму, наприклад в іонах гідроксонію і амонію.

Донорно-акцепторний механізм

Донорно-акцепторний механізм - механізм утворення ковалентного хімічного зв'язку за допомогою неподіленої електронної пари, яку надає один або група атомів (донор), і вільної орбіталі іншого атома чи групи атомів (акцептора). Утворені за таким механізмом зв'язки називають донорно-акцепторними або координаційними, хоча такі терміни не цілком коректні, оскільки йдеться не про окремий тип хімічного зв'язку, але лише про теоретичну модель, що описує його утворення. За властивостями зв'язки утворені за донорно-акцепторним механізмом нічим не відрізняються від утворених за обмінним механізмом.

Донорно-акцепторний механізм розглядається тільки у випадку опису ковалентного зв'язку за допомогою методу валентних зв'язків, він не має місця у методі молекулярних орбіталей.

Прикладом утворення ковалентного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом може бути приєднання протону H^+ до молекули аміаку. При цьому атом Нітрогену

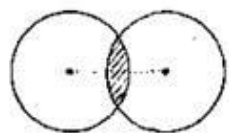
є донором електронної пари, а Гідроген — акцептором. Утворений зв'язок нічим не відрізняється від інших N—H зв'язків у молекулі, а позитивний заряд належить не якомусь конкретному атому, а молекулі в цілому.

Іншим прикладом є утворення сполуки $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$ з аміаку та фториду бору. Атом Бору в молекулі BF_3 має одну вільну 2p-орбіталь, атом Нітрогену — неподілену електронну пару, яка займає цю орбіталь під час утворення ковалентного зв'язку.

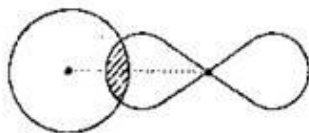
Сигма- і пі-зв'язок.

Просторово розрізняють два типи зв'язку — сигма- і пі-зв'язок.

1. Сигма-зв'язок. (σ -зв'язок) – простий (одинарний) ковалентний зв'язок, що утворюється перекриванням електронних хмар по лінії, яка з'єднує атоми. Зв'язок характерний осьовою симетрією:



s-s-перекривання (H-H)



s-p-перекривання (H-F)



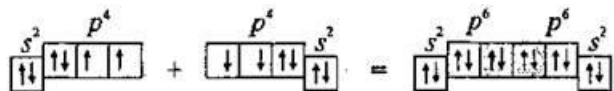
p-p-перекривання (F-F)

В утворенні σ -зв'язку можуть брати участь як звичайні, так і гібридизовані орбіталі.

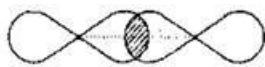
2. Пі-зв'язок (π -зв'язок). Якщо в атома після утворення σ -зв'язку залишились неспарені електрони, він може використати їх на утворення другого типу зв'язку, який називають π -зв'язком. Розгляньмо його механізм на прикладі утворення молекули кисню O_2 .

Електронна формула атома Оксигену – $8\text{O } 1s^2 2s^2 2p^2$, або $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$.

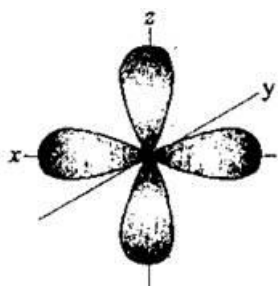
Два неспарені p-електрони в атомі Оксигену можуть утворити дві спільні ковалентні пари з електронами другого атома Оксигену:



Одна пара йде на утворення σ -зв'язку:



Інша, перпендикулярна до неї, — на утворення π -зв'язку:

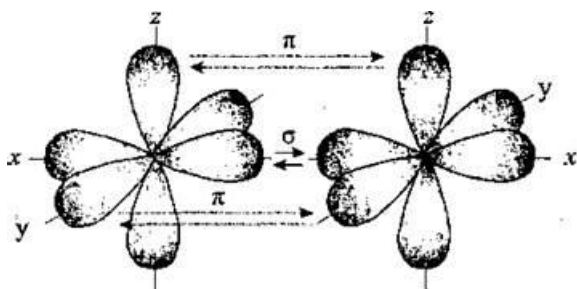


Ще одна р-орбіталь (p_y), як і s-орбіталь, на якій містяться по два спарені електрони, участі у зв'язку не беруть і не усупільнюються.

Аналогічним чином при утворенні органічних сполук (алкенів та алкадієнів) після sp^2 -гібридизації в кожного з двох атомів Карбону (між якими утворюється зв'язок) залишається по одній негібридизованій р-орбіталі.

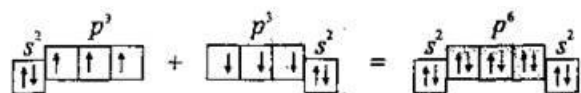
У сумі σ - і π -зв'язки дають подвійний зв'язок.

Потрійний зв'язок утворюється аналогічно і складається з одного σ -зв'язку (p_x) та двох π -зв'язків, які утворені двома взаємоперпендикулярними парами р-орбіталей (p_y, p_z):



Приклад: утворення молекули азоту N_2 .

Електронна формула атома Нітрогену — $7N 1s^2 2s^2 2p^3$ або $\boxed{\uparrow\downarrow}_{s^2} \boxed{\uparrow\uparrow\uparrow}_{p^3}$. Три р-електрони в атомі Нітрогену є неспареними і можуть утворити три спільні ковалентні пари з електронами другого атома Нітрогену:



У результаті утворення трьох спільних електронних пар $N \equiv N$ кожний атом Нітрогену набуває стійку електронну конфігурацію інертного елемента $2s^2 2p^6$ (октет електронів).

Потрійний зв'язок виникає і при утворенні алкінів (в органічній хімії). У результаті sp -гібридизації зовнішньої електронної оболонки атома Карбону утворюється дві sp -орбіталі, розташовані по осі Ox . Одна з них іде на формування

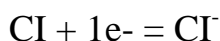
о-зв'язку з іншим атомом Карбону (друга — на формування σ -зв'язку з атомом Гідрогену). А дві не гібридизовані р-орбіталі (ру, рz) розміщуються перпендикулярно одна до одної та до осі з'єднання атомів (OX).

Іонний зв'язок

Іонний хімічний зв'язок - це тип хімічного зв'язку між позитивно та негативно зарядженими іонами. Цей тип зв'язку має електростатичну природу та утворюється між яскраво вираженими металами та неметалами.

Утворюється між атомами або групами атомів зі значною різницею в електронегативностях.

Кристалічні тверді тіла, утворені завдяки іонному зв'язку, називаються іонними кристалами. Прикладом такого кристалу є кам'яна сіль NaCl. Атоми Натрію і Хлору, з яких утворена дана сполука, різко відрізняються за електронегативністю: величина електронегативності атома Na — 1,01, атома Cl — 2,83. Електронні формули цих атомів відповідно: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ і $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. З електронних формул видно, що ці атоми мають незавершені зовнішні електронні оболонки. Очевидно, що для атому Na, щоб досягти електронної конфігурації найближчого інертного газу, легше віддати 1 електрон ніж приєднати 7, а атому Cl легше приєднати 1 електрон, ніж віддати 7. Тому було встановлено, що при хімічній взаємодії атом Na віддає 1 електрон, а атом Cl приєднує його. Схематично це має такий вигляд:



Між іонами Na^+ і Cl^- виникають сили електростатичного притягання, в результаті чого утворюється сполука NaCl.

До іонних кристалів належать також численні оксиди (MgO).

На відміну від ковалентного, іонний зв'язок не є направленим, тому валентні кути в сполуках з іонними зв'язками можуть коливатися в широких межах. Іонні зв'язки не характеризуються властивістю насичення, а кулонівські сили, які в них відіграють основну роль, діють на далеких відстанях, спадаючи дуже повільно. Тому при розрахунках енергії взаємодії неможливо обмежитися найближчими сусідами атомів.

Усі іонні сполуки за звичайних умов є як правило кристалічними речовинами. Йони сполучаються один з одним досить міцно. Для того щоб зруйнувати іонний зв'язок необхідно затратити чималу енергію. При досягненні температури плавлення кристала іонні зв'язки руйнуються і кристал починає плавитись.

Металічний зв'язок

Металічний зв'язок — тип хімічного зв'язку, при якому валентні електрони атомів делокалізуються і починають взаємодіяти з атомними остовами усього тіла.

При встановленні металічного типу зв'язку з атомів утворюється метал, в якому позитивно заряджені іони занурені в електронний газ. Незважаючи на заряджений стан іонів, взаємодія між ними екранується рухливими електронами, й не поширюється на далекі відстані.

Наявність вільних електронів визначає всю сукупність власти-востей речовин у металічному стані: високу електро- і тепло-провідність; позитивний температурний коефіцієнт електроопору, здатність добре відбивати світлові хвилі (що зумовлює їхній ха-рактерний блиск і непрозорість), високу пластичність (ковкість), термоелектронну емісію, явище фотоэффекту, магнітні властивості та ін. На відміну від ковалентних і іонних сполук у металах невелике число електронів одночасно зв'язує велике число атомних ядер. Успільненням валентних електронів металічний зв'язок дещо нагадує ковалентний. Проте у металів спільні електрони не належать окремим парам атомів, вони повністю делокалізовані. Цим пояснюється відсутність просторової напрямленості та насичуваності металічного зв'язку. Делокалізація валентних електронів є наслідком багатоцентрового характеру металічного зв'язку й причиною високої електро- та теплопровідності металів.

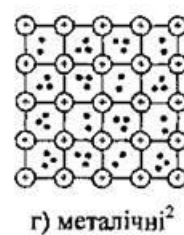
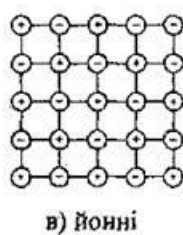
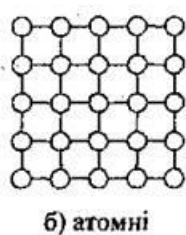
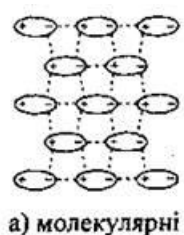
Отже, металічний зв'язок є багатоцентровим хімічним зв'язком з дефіцитом електронів і базується на узагальненні зовнішніх електронів атомів. Тому він характерний лише для конденсованого стану речовини. У газуватому стані атоми всіх речовин, у тому числі й металів, зв'язані між собою тільки ковалентним зв'язком.

Кристалічні та аморфні речовини

Більшість речовин у твердому стані утворює кристали. Кожний кристал має просторовий каркас правильної форми у вигляді кристалічних ґраток.

Кристал — це гігантська асоціація частинок, яка побудована за принципом правильно організованої геометричної структури з певним типом координації частинок. Навколо кожної з них розміщується (координується) певна обмежена кількість інших, яку називають координаційним числом.

Елементарна комірка — це найменший елемент кристала, який відповідає всім особливостям будови цього кристала; її поверхня обмежена площинами:— гранями, лінії перетину граней називають ребрами, а точки перетину ребер — вершинами. Відстані між частинками елементарної комірки називають параметрами ґраток, а самі частинки — вузлами. Залежно від того які частинки містяться у вузлах, говорять про різні типи кристалічних ґраток:



У вузлах молекулярних ґраток містяться молекули; вони зв'язані між собою міжмолекулярними зв'язками. Це речовини з ковалентним зв'язком: майже всі прості речовини-неметали (за винятком речовин, утворених атомами Карбону і Силіцію), багато складних неорганічних сполук (NH_3 , HF , H_2O , більшість оксидів металічних елементів), усі органічні речовини з нейонним зв'язком.

У вузлах атомних ґраток розміщено атоми. Це так само речовини з ковалентним зв'язком. До них належать: алмаз, карборунд SiC , силіцій діоксид SiO_2 , деякі інші неорганічні речовини. Такі речовини тверді, нелеткі, не розчиняються у воді, виявляють властивості діелектриків або напівпровідників.

Йонні ґратки формують речовини з йонним типом зв'язку (наприклад, більшість оксидів металічних елементів); вони зв'язані між собою електростатичними силами (вони міцніші за молекулярні, але слабші за атомні). Такі речовини тверді, крихкі, нелеткі, у водних розчинах і в розплавах — провідники електричного струму. Зауважимо, що утворення йонних сполук супроводжується виділенням значної кількості енергії, чим і пояснюється неабияка міцність зв'язку. Самі ж йонні кристали — це утворення з доволі високими температурами плавлення й кипіння.

Йони можуть бути простими, як у кристалі KCl , і складними, як у кристалі $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Відповідно між іонами існує йонний зв'язок, а між атомами у самих іонах — ковалентний.

У вузлах металічних кристалічних ґраток розташовані йони металів, між якими вільно рухаються спільні електрони. Для них характерні металічний блиск³, висока електро- і теплопровідність, пластичність, високі температури плавлення. За нормальних умов метали — це тверді кристалічні речовини (крім ртуті Hg).

Тверді речовини, залежно від типу кристалічних ґраток, мають різні властивості:

Тип кристалічних ґраток	Частинки, що розміщуються у вузлах ґраток	Характер зв'язку між елементами кристала	Фізичні властивості речовин	Приклади речовин
Атомні	Атоми	міцні ковалентні	дуже тугоплавкі, дуже тверді, у воді не	алмаз (C), силіцій (Si), карборунд

		зв'язки	розчиняються, нелеткі	(SiC) силіцій(IV) оксид (SiO ₂), графіт (C), червоний фосфор(P)
Іонні	Катіони й аніони	електростатичні йонні зв'язки	тугоплавкі, тверді, нелеткі, крихкі, більшість з них розчиняється у воді, розчини і розплави проводять електричний струм	луги (KOH, NaOH), солі (NaCl, KCl, KNO ₃ , Ba(NO ₃) ₂), йонні гідриди (KH, CaH ₂)
Молекулярні	Молекули	слабкі сили міжмолекулярної взаємодії (зокрема і водневі зв'язки)	мають незначну твердість, легкоплавкі, леткі, частина з них розчиняється у воді	йод (I ₂), лід (H ₂ O), білий фосфор (P), усі гази і більшість органічних речовин у твердому стані
Металічні	Катіони	металічний зв'язок між йонами металічних елементів і вільними електронами	тверді, пластичні, ковкі; мають металічний блиск, Добре проводять електричний струм і тепло	мідь (Cu), залізо (Fe), натрій (Na), срібло (Ag), а також сплави

Існують речовини, кристали яких утворюють два типи зв'язку (іонний і атомний, атомний і металічний). Наприклад, структура графіту подібна до лусочок. Атоми кожної лусочки зв'язані ковалентними зв'язками і утворюють атомні кристалічні ґратки, а атоми сусідніх лусочок зв'язані між собою металічним зв'язком.

Тип і форма ґраток значною мірою визначає властивості кристала. Велика частина кристалів анізотропні, тобто їхні властивості залежні від напрямку.

Якщо єдина кристалічна структура розповсюджується на все тіло, то таке тіло називають монокристалом. Але чимало речовин мають кристалічну структуру, хоча зазвичай не мають характерної для кристалів форми. До таких речовин належать, наприклад, метали, «аморфний» вуглець, «аморфний» кремній. Дослідження показують, що такі речовини складаються з великої кількості дуже маленьких кристаликів — кристалічних зерен. Ці речовини називають полікристалічними.

Структурні одиниці деяких твердих тіл неупорядковані (не мають кристалічної структури). Такі тіла називають аморфними: силікатне скло, аморфна сірка, різні полімери, смоли, клеї тощо. Фізичні властивості аморфних тіл суттєво відрізняються від фізичних властивостей кристалічних. Найбільше значення мають ізотропія (однаковість показників тепло-, електропровідності, пружності, оптичних властивостей тощо в усіх напрямках) та в'язкість (процес, залежний від температури)⁴.

Деякі речовини можуть перебувати як в аморфному, так і в кристалічному стані (сірка).

Рідкий кристал — специфічний стан речовини, якому властиві риси як рідини (текучість), так і кристала (анізотропія). Найхарактернішу їхню властивість — зміну орієнтації молекул під впливом зовнішнього електричного поля — широко використовують в електроніці, термографії.

Молекула.

Молекула — здатна до самостійного існування частинка простої або складної речовини, що має її основні хімічні властивості, які визначаються її складом та будовою.

Будова та склад молекули

Молекула складається з атомів, а якщо детальніше, то з атомних ядер, оточених певним числом внутрішніх електронів, та зовнішніх валентних електронів, які утворюють хімічні зв'язки. Внутрішні електрони атомів, зазвичай, не беруть участі в утворенні хімічних зв'язків. Склад та будова молекул речовини не залежать від способу її отримання. У випадку одноатомних молекул (наприклад, інертних газів) поняття молекули й атома збігаються.

Атоми об'єднуються в молекулі в більшості випадків за допомогою хімічних зв'язків. Як правило, такий зв'язок утворюється однією, двома або трьома парами електронів, які перебувають у спільному володінні двох атомів, утворюючи

спільну електронну хмару, форма якої описується типом гібридизації. Молекула може мати позитивно та негативно заряджені атоми (іони).

Склад молекули передається хімічними формулами. Емпірична формула встановлюється лише на основі атомного співвідношення елементів у речовині. Молекулярна формула вказує кількість атомів кожного елемента, що входять до складу молекули; для її визначення слід, на додачу до емпіричної формули, знати молекулярну масу.

Просторовою будовою молекули називають рівноважне розташування ядер атомів, що її утворюють. Енергія взаємодії атомів залежить від відстані між ядрами. На дуже великих відстанях ця енергія дорівнює нулю. Якщо при зближенні атомів утворюється хімічний зв'язок, то атоми сильно притягаються один до одного (слабке притягання спостерігається і без утворення хімічного зв'язку); при подальшому зближенні починають діяти електростатичні сили відштовхування атомних ядер. Перепоною до сильного зближення атомів є також неможливість суміщення їх внутрішніх електронних оболонок.

Рівноважні відстані в двоатомних і багатоатомних молекулах та розташування атомних ядер визначаються методами спектроскопії, рентгенівського структурного аналізу, електроннографії та нейтронографії, які дозволяють отримати інформацію про розподіл електронів (електронну густину) в молекулі. Рентгеноструктурне дослідження молекулярних монокристалів дає можливість встановити геометричну будову дуже складних молекул, навіть молекул білків.

Кожному атому в певному валентному стані в молекулі можна приписати певний атомний або ковалентний радіус (у випадку іонного зв'язку - іонний радіус), який характеризує розміри електронної оболонки атому (іону), що утворює хімічний зв'язок в молекулі.

Розмір молекули, тобто розмір її електронної оболонки, є величиною до певної міри умовною. Існує ймовірність (хоча й дуже мала) знайти електрони молекули і на більшій відстані від її атомного ядра. Практичні розміри молекули визначаються рівноважною відстанню, на яку вони можуть бути зближені за щільного упакування молекули в молекулярному кристалі та в рідині. На великих відстанях молекули притягаються одна до одної, на менших - відштовхуються. Розміри молекули можна знайти за допомогою рентгеноструктурного аналізу молекулярних кристалів. Порядок величини цих розмірів може бути визначений з коефіцієнтів дифузії, теплопровідності та в'язкості газів та з густини речовини в конденсованому стані. Відстань, на яку можуть зблизитись валентно не пов'язані атоми однієї й тієї ж чи різних молекул, може бути охарактеризована середніми значеннями так званих ван дер Ваальсових радіусів (\AA).

Ван дер Ваальсові радіуси суттєво перевищують ковалентні. Знаючи величини ван дер Ваальсових, ковалентних та йонних радіусів, можна побудувати наочні моделі молекул, які б відображали форму й розміри їхніх електронних оболонок.

Ковалентні хімічні зв'язки в молекулі розташовані під певними кутами, які залежать від стану гібридизації атомних орбіталей. Так, для молекул насичених органічних сполук характерно тетраедральне (чотиригранне) розташування зв'язків, що утворюються атомом вуглецю; для молекул з подвійним зв'язком ($C=C$) - плоске розташування атомів вуглецю; для молекул сполук з потрійним зв'язком ($C\equiv C$) - лінійне розташування зв'язків.

Таким чином, багатоатомна молекула має певну конфігурацію у просторі, тобто певну геометрію розташування зв'язків, яка не може бути суттєво змінена без їх розриву. Але молекули, які містять одиничні зв'язки або сігма-зв'язки, можуть існувати в різних конформаціях, що виникають при поворотах атомних груп навколо цих зв'язків. Важливі особливості макромолекул синтетичних і біологічних полімерів визначаються саме їхніми конформаційними властивостями.

Молекули певної будови можуть існувати в двох конфігураціях, які являють собою дзеркальні відображення одна одної (дзеркальні антиподи, або стереоізомери). Такі молекули називають хіральними. Переважна більшість найважливіших біологічних функціональних речовин є хіральними та зустрічаються в живій природі в формі одного певного стереоізомера.

Молекулярна орбіталь

Молекулярна орбіталь — наближена хвильова функція електронів молекули, утворена суперпозицією атомних орбіталей різних атомів.

Електронний стан, який описується молекулярною орбіталлю, делокалізований у межах усієї молекули.

Зазвичай хвильова функція молекули шукається у вигляді детермінанта Слейтера, утвореного із молекулярних орбіталей із невідомими коефіцієнтами. Коефіцієнти знаходяться із розв'язку рівняння Шредінгера одним із методів квантової механіки, наприклад, варіаційним методом, одним з яких є метод Гартрі — Фока.

Вища ЗМО та Нижча ВМО

В основному стані молекули її електрони заповнюють всі орбіталі з найменшими енергіями. Ту орбіталь, яка серед заповнених в основному стані має найбільшу енергію, зазвичай в літературі позначається аббревіатурою ВЗМО (вища зайнята молекулярна орбіталь) або частіше англійською аббревіатурою НОМО (highest occupied molecular orbital - найвища заповнена молекулярна орбіталь).

Наступна за енергією орбіталь називається НВМО (нижча вільна молекулярна орбіталь) або LUMO (lowest unoccupied molecular orbital — найнижча незаповнена молекулярна орбіталь).

Метод молекулярних орбіталей

Метод молекулярних орбіталей, найважливіший метод квантовій хімії. В основі методу лежить уявлення про те, що кожен електрон молекули описується своєю хвилевою функцією — молекулярною орбіталлю (МО). Унаслідок неможливості точно вирішити Шредінгера рівняння для систем з двома і більш електронами, спосіб здобуття вираження для МО неоднозначний. На практиці найчастіше кожному МО ψ_i представляють як ЛКАО — лінійну комбінацію атомних орбіталей (АО) ϕ_p (наближення МО ЛКАО) вигляду $\psi_i = \sum_p c_{ip} \phi_p$, де i — номер МО, p — номер АО (автономна область), c_{ip} — коефіцієнти алгебри, що є мірою вкладів індивідуальних АО (автономна область) в МО.

Це наближення засноване на припущенні, що в околиці будь-якого атомного ядра МО ψ_i повинна нагадувати складові її АО (автономна область) ϕ_p цього атома. Оскільки при з'єднанні атомів в молекулу зміни стану електронів в порівнянні з початковим можна вважати не дуже радикальними, то в даному наближенні як і раніше користуються атомними хвильовими функціями (хоча і не обов'язково з параметрами вільних атомів). В той же час опис електрона за допомогою ЛКАО відображує ті якісні зміни, які сталися в стані електрона при утворенні молекули: про будь-який з електронів молекули не можна більш стверджувати, що він знаходиться в певного атома. Подібно до того, як в атомі водню електрон можна з різною вірогідністю виявити в різних точках навколоядерного простору, так і у молекулі електрон «розмазав» по всій молекулі в цілому.

В загальному випадку метод МО розглядає утворення хімічних зв'язків як результат руху всіх електронів в сумарному полі, створеному всіма електронами і всіма ядрами вихідних атомів. Проте оскільки основний вклад в утворення зв'язків дають електрони зовнішніх (валентних) оболонок, зазвичай обмежуються розглядом лише цих електронів.

Кількісні розрахунки багатоелектронних молекул зв'язані з серйозними математичними і технічними труднощами. Повні неемпіричні розрахунки по методу МО з досягненням хартрі-фоковського межі точності (який до того ж інколи недостатній для кількісного порівняння з експериментом) здійснені для молекул з числом електронів порядку 50. Тому більшість розрахунків, що проводяться, носить напівемпіричний характер і в них використовуються додаткові наближення. Існують багаточисельні варіанти методу ССП МО ЛКАО (що розрізняються повнотою обліку міжелектронної взаємодії і процедури), ефективність вживання яких залежить від об'єктів, що вивчаються, і їх

властивостей. Істотно, що метод МО в його будь-якій формі, навіть в найспрощеніших варіантах, органічно пов'язаний з просторовою симетрією молекул. Це дозволяє отримувати сповна однозначну якісну інформацію про багато властивостей молекул (міри звиродніння енергетичних рівнів величині магнітного моменту, інтенсивності спектральних ліній і т. д.) незалежно від характеру вибраного наближення.

Починаючи з 1965 весь більший розвиток отримує новий варіант М.м.о., що не використовує наближення МО ЛКАО. У цьому варіанті об'єднані статистична модель атома і деякі моделі теорії твердого тіла. В результаті вдається побудувати спеціальні МО, які зручно визначати шляхом чисельного (не аналітичного) вирішення рівняння Шредінгера також за схемою ССП. Розрахунки по цьому новому методу, майже не поступаючись по точності неемпіричним розрахункам ССП МО ЛКАО, зазвичай вимагають для свого проведення в 100—1000 разів менше машинного часу (хвилини замість десятків годинників). Вказаний метод особливо перспективний для кількісних розрахунків великих молекул.

В хімії метод МО (особливо у формі МО ЛКАО) важливий тим, що дозволяє отримувати дані про будову і властивостях молекул, виходячи з відповідних характеристик атомів. Тому майже всі сучасні концепції хімічного зв'язку і хімічної реакційної здатності базуються на представленнях методу МО.