

странств. фиксацию относительно связывающихся атомов. В образованной общей орбитали обобществлённые электроны могли первоначально принадлежать обоим атомам (образование H_2, N_2, O_2 и др.) либо, при возникновении донорно-акцепторной связи, только одному из атомов — донору, свободная же орбиталь принадлежит второму атому — акцептору. В качестве доноров или акцепторов могут служить целые группы атомов. Молекулы с ковалентной связью обычно полярные, т. е. имеют пост. электр. дипольный момент.

В результате обработки разл. рода экспериментов и прямых квантовомеханич. расчётов оказалось, что потенциал ковалентных М. в. можно представить в виде

$$V(r) = \frac{V_0}{m - \alpha r} \left[\frac{\alpha r_0^{m+1}}{r^m} + m\alpha(r - r_0) \right], \quad (1)$$

где подгоночные параметры $\alpha \sim 0,3 \text{ \AA}$, $m = 4$; координаты минимума потенциала V_0 и r_0 определяются конкретными взаимодействующими атомами. Первое слагаемое в (1) связано с притяжением, второе — с отталкиванием [В. Гайтлер (W. Heitler) и Ф. Лондон (F. London), 1927].

Ионное М. в. вызвано смещением валентных электронов одного атома (аниона) к другому (катиону), между к-рыми возникает эл.-статич. притяжение. Примеры ионных связей — М. в. в галогенидах щелочных металлов. Эти связи не локализованные и ненасыщаемые. Потенциал ионного М. в. определяется ф-лой

$$V(r) = V_0 \frac{nm}{n - m} \left[\frac{1}{n} \left(\frac{r_0}{r} \right)^n - \frac{1}{m} \left(\frac{r_0}{r} \right)^m \right], \quad (2)$$

где $n = 6-9$, $m = 1$; остальные подгоночные параметры зависят от взаимодействующих атомов. Т. к. чисто ионного или ковалентного М. в. не существует, для оценки ионной составляющей в ионно-ковалентной связи вводят параметр электроотрицательность атомов элементов, к-рый определяется полусуммой потенциала ионизации и сродства к электрону. Разность электроотрицательностей взаимодействующих атомов примерно равна доле ионной составляющей в М. в.

Металлическое М. в. отличается не локализованностью, ненасыщаемостью и ненаправленностью связей и определяется взаимодействием обобществлённого электронного газа с ионным остовом кристаллич. структуры. Наиб. выражены М. в. этого типа в кристаллах металлов и сплавов. Потенциал металлич. М. в. определяется выражением

$$V(r) = -\frac{a}{r} + \frac{b_1}{r^2} + \frac{b_2}{r^3} + b_3, \quad (3)$$

где a, b_1, b_2, b_3 — подгоночные параметры, характеризующие конкретное М. в.

Физические (ван-дер-ваальсовы) М. в. целиком описывают взаимодействие атомов благородных газов, нек-рых органич. соединений и, кроме того, вносят вклад во взаимодействия др. типов. Электр. взаимодействие мультиполей приводит к т. н. ориентац. ионному взаимодействию, описываемому ф-лой

$$V(r) = -\frac{2}{3kT} \frac{d_1^2 d_2^2}{r^6}, \quad (4)$$

где d_1, d_2 — дипольные моменты взаимодействующих частиц. М. в. не ограничивается взаимодействием лишь диполей.

Однако М. в. с участием квадруполь и мультиполей более высокого порядка малы и обычно ими можно пренебречь (они характерны для межмолекулярного взаимодействия). Примеры взаимодействия мультиполей — М. в. с участием возбуждённых атомов и молекул.

Поляризац. ионное М. в. возникает при поляризац. смещении электронных оболочек взаимодействующих атомов; такие М. в. можно рассматривать

как ослабленную форму чисто ионной связи. Поляризац. М. в. подразделяются на индукционные и дисперсионные. Индукц. энергия взаимодействия атомов в осн. состоянии всегда отвечает притяжению, а в возбуждённых электронных состояниях возможна и притяжение, и отталкивание; она определяется ф-лой Дебая — Фалькенхагена

$$V(r) = -\frac{(\alpha_1 + \alpha_2)d_1d_2}{r^6}. \quad (5)$$

Дисперсионная энергия возникает благодаря чисто квантовомеханич. флуктуациям электронной плотности, не имеющим классич. аналога [Уонг (Wong), 1927]. Ф. Лондон (1930) дал общую теорию дисперсионных сил, объяснившую притяжение между атомами благородных газов и отталкивание на коротких расстояниях. Ф-ла для дисперсионного М. в. получается из решения ур-вия Шрёдингера методом теории возмущений:

$$V(r) = -\frac{3h}{2} \frac{v_1 v_2}{v_1 + v_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}, \quad (6)$$

где v_1, v_2 — характеристич. частоты возбуждения взаимодействующих атомов. Для сферически-симметричных систем поляризац. энергия определяется статич. поляризуемостями атомов, а дисперсионная — динамич. поляризуемости или силами осцилляторов квантовых переходов.

Релятивистские магнитные и запаздывающие электромагнитные М. в. необходимо учитывать на больших расстояниях между атомами. Вклады этого типа М. в. увеличиваются с ростом массы атомов и при их возбуждении (т. е. при увеличении их размеров и внутр. энергии). Прямой расчёт показывает, что М. в. магн. типа становятся заметными на расстояниях $\sim (10-100)r_B$ (r_B — радиус Бора) даже для атомов гелия. Механизм проявления эл.-магн. запаздывания объясняется расстройством взаимной ориентации диполей за время распространения взаимодействия.

Учёт спиновых взаимодействий, вызывающих сверхтонкое расщепление спектральных линий, также оказывается необходимым на больших расстояниях (для атомов водорода при $r > 10r_B$).

Водородная связь может быть как внутримолекулярной, так и межмолекулярной. Диапазон энергии Н-связей перекрывает весь энергетич. диапазон М. в. и делится на области сильных, средних и слабых Н-связей. Они играют важную роль в биол. соединениях и мн. биохим. процессах. Особенность Н-связи обусловлена тем, что благодаря малому радиусу (на порядок величины меньший, чем радиусы др. ионов) ион H^+ способен попадать в небольшие области между атомами. Напр., связь между молекулами воды определяется через протоны, к-рые одновременно связаны с «собственным» кислородом ковалентной внутримолекулярной связью и с кислородом др. молекулы ионной межмолекулярной связью (рис. 1).



Рис. 1. Схема водородной связи в димере воды: 1 — ионная водородная межмолекулярная связь; 2 — ковалентная связь $H - O$.

В табл. 1 приведены энергии связи и равновесные расстояния между атомами А и В, Н и А при разл. типах М. в. Экимерные М. в. Атомы инертных газов (и нек-рых др. элементов, напр. Hg) в возбуждённом состоянии проявляют свойства, сходные со свойствами атомов щелочных металлов. В частности, они образуют эксимерные молекулы с временем жизни от $4 \cdot 10^{-9}$ с (для ArF) до $4 \cdot 10^{-6}$ с (для Ar₂). Эксимерные образова-