

водородам типа бензола (C_6H_6), т. к. в этом случае шесть одинаковых связей между атомами С, наз. также сопряжёнными связями, образуются за счёт 18 валентных электронов и рассмотренная классификация привела бы к полуторным связям.

В нек-рых случаях хим. связи образуются нечётным числом электронов. Так, в стабильном ионе H_2^+ связь

образована одним электроном, в ионе H_3^+ , имеющем структуру равностороннего треугольника, три связи Н — Н образованы всего двумя электронами и т. д. Кроме того, все электроны внеш. электронной оболочки атомов принимают участие в хим. связи. Напр., в М. NH_3 два из пяти внеш. электрона атома N не принимают участия в образовании связей и наз. неподелённой парой электронов. Если при образовании связи между атомами А и Б электрон переносится от А к Б (или наоборот), то связь между А и Б наз. ионной (напр., $NaCl$), а если валентные электроны распределены между А и Б равномерно, то связь А — Б наз. ковалентной (напр., Н — Н, С — С). Обычно ковалентные связи прочнее ионных. В сопряжённых системах типа бензола электроны, связывающие атомы С, равномерно распределены по всему кольцу.

Форма М. определяется пространств. расположением атомов в ней, к-рое в свою очередь определяется величинами длин связей и углов между связями (валентных углов). Между кратностью и длиной связи существует корреляция: связь между определ. атомами укорачивается с ростом её кратности. Напр., типичные величины длин связей С — С, С = С и С ≡ С соответственно равны 1,50, 1,35 и 1,20 Å. Длина связи зависит от её хим. окружения в М. Напр., длина связи С — Н в группе — CH_3 составляет ок. 1,10 Å, а в группах = CH_2 и ≡ CH 1,08 и 1,05 Å соответственно. Валентные углы между связями бывают самые разные, причём углы между одними и теми же связями в разл. М. могут быть различными, хотя определ. характеристичность существует и для углов. Напр., угол между связями С — Н в группе — CH_3 , входящей в разл. М., часто близок к 109° . Если атом С образует четыре связи, то углы между этими связями близки к тетраэдрич. углу ($109^\circ 30'$). Для качеств. описания формы М., содержащих атом С, важное значение имеет гибридизация атомных орбиталей С (см. *Молекулярная орбиталь*), т. е. образование из пары орбиталей внешних s-электронов и пары орбиталей p-электронов четырёх эквивалентных линейных комбинаций, наз. гибридными орбиталями.

Нек-рые представления о форме и геометр. симметрии М., состоящей из данного набора атомов, можно получить на основе симметрии молекулы и концепции молекулярных орбиталей (МО). В зависимости от знака вклада, вносимого электроном данной МО в полную энергию М., МО наз. разрыхляющими или связывающими: связывающие участвуют в образовании прочных хим. связей, а разрыхляющие — не участвуют. Число связывающих и разрыхляющих МО зависит только от симметрии расположения атомов в М. Поэтому определение устойчивой формы М. сводится к нахождению такого расположения атомов, к-рому соответствует наиб. число связывающих МО. Напр., в случае CH_4 для тетраэдрич. расположения четырёх атомов Н вокруг С (симметрия T_d) получается наиб. число связывающих МО — 8 (напр., для симметрии C_{3v} их 6). Разл. МО вносят разный вклад в энергию, и поэтому этот метод не всегда применим, но в большинстве случаев он правильно предсказывает геом. симметрию М. (напр., он позволяет установить, что М. H_2O — линейная, М. CO_2 — линейная), особенно геом. симметрию М. в возбуждённых электронных состояниях. Структурные параметры для осн. электронного состояния мн. М. определены методами газовой электроно-

графии, микроволновой спектроскопии и др. спектральными методами.

В зависимости от изотопич. состава атомов М. имеет изотопич. модификации. Напр., CH_3D , CH_2D_2 , CHD_3 , CD_4 являются изотопич. модификациями метана (CH_4). Структурные параметры изотопич. модификации очень близки к структурным параметрам осн. М., а малые отличия ($\sim 0,01$ Å в длинах связей и $\sim 1^\circ$ в валентных углах) обычно обусловлены различием колебат. поправок к структурным параметрам. Кроме того, низкосимметричные изотопич. модификации неполярных М. могут быть слабо полярными с дипольным моментом ок. 0,01 дебая.

В соответствии с симметрией равновесной конфигурации М. можно разделить на три класса: 1) М., не имеющие осей симметрии 3-го или более высокого порядка; 2) М., имеющие одну ось симметрии 3-го или более высокого порядка; 3) М., имеющие неск. осей симметрии 3-го или более высокого порядка (см. *Симметрия молекул*). М. этих классов наз. асимметричными, симметричными и сферич. волчками соответственно. Линейная молекула является частным случаем симметричного волчка.

Классификация энергетических уровней М. Уровни энергии М. определяются из решения полного Шрёдингера уравнения методами квантовой химии. Численные решения ур-ния Шрёдингера выполнены только для очень простых М. (H_2^+ , H_2), для остальных М. проводится приближённое разделение ур-ния Шрёдингера на отдельные ур-ния для электронной и ядерной подсистем. Такое разделение проводят на основании Борна — Оппенгеймера теоремы. Решение ур-ния Шрёдингера для электронов даёт электронные уровни энергии М. в зависимости от координат ядер как от параметров (см. *Потенциальная поверхность*), а ур-ние Шрёдингера для ядер — колебательно-вращательные уровни энергии в разл. электронных состояниях. Ур-ние Шрёдингера для ядер также разделяют на колебательное и вращательное. Электронная энергия М. в $\sqrt{m/M}$ (m — масса электрона, M — масса ядра) раз больше колебательной, к-рая в $\sqrt{m/M}$ раз больше вращательной, что и позволяет произвести такое разделение. Взаимодействия между разл. видами движений (электронными, колебательными, вращательными) очень важны и составляют осн. предмет исследований в совр. молекулярной спектроскопии.

Полные электронно-колебательно-вращательные (ровибронные) уровни энергии М. классифицируют по неприводимым представлениям (типам симметрии) группы симметрии молекулы. Разделение полного движения на отд. виды даёт возможность ввести приближённые квантовые числа для классификации уровней М. В большинстве случаев эти числа связаны с собств. значениями квадратов и z-проекции соответствующих угл. моментов. В спектроскопии двухатомных М. используются угл. моменты и их квантовые числа, приведённые в табл.

Тип угл. момента	Оператор	Квантовые числа	
		полного момента	проекции момента на ось молекулы
Электронный орбитальный момент	L	L	Λ
Электронный спин	S	S	Σ
Вращательный момент	R	R	K
Полный момент без электронного и ядерного спинов	$N = R + L$	N	$K + \Lambda$
Полный момент без ядерного спина	$J = R + L + S$	J	$\Omega = K + \Lambda + \Sigma$
Ядерный спин	I	I
Полный момент	$F = J + I$	F