

соответственно электрона 2 к ядру a (численно эти интегралы для молекулы H_2 равны); третий — энергию кулоновского отталкивания электронов; последний член соответствует энергии отталкивания ядер.

Ф-ция A в (8) наз. обменным интегралом,

$$A = \int \psi_a(1)\psi_b(2) \left[\frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} \right] \psi_a(2)\psi_b(1) d\tau =$$

$$= \frac{e^2 S^2}{R} + \int \psi_a(1)\psi_b(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_a(2)\psi_b(1) d\tau -$$

$$- S \int \psi_a(1) \frac{e^2}{r_{b1}} \psi_b(1) d\tau_1 - S \int \psi_b(2) \frac{e^2}{r_{a2}} \psi_a(2) d\tau_2;$$

обменный интеграл отличен от нуля только в тех точках пространства, где произведения $\psi_a(1)\psi_b(1)$ и $\psi_a(2)\psi_b(2)$ отличны от нуля, т. е. в области перекрывания электронных волновых ф-ций атомов a и b . Значение A экспоненциально убывает с расстоянием, поскольку волновые ф-ции экспоненциально убывают на больших расстояниях. Наличие обменной энергии A приводит к тому, что в состоянии с антипараллельными спинами электронная плотность в пространстве между ядрами увеличивается, а в состоянии с параллельными спинами — уменьшается, т. е. сила отталкивания ядер возрастает. Т. о., разные свойства синглетного и триплетного состояний молекулы количественно определяются значением обменного интеграла A . На рис. 2 приведены зависимости ϵ_s и ϵ_t от межъядерного

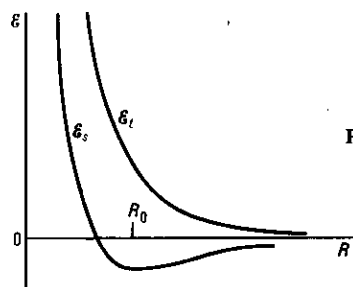


Рис. 2.

расстояния R . Образование Х. с. происходит только при $\epsilon < 2\epsilon_0$, т. е. в состоянии с энергией ϵ_t . Теория Гайтлера — Лондона для равновесного радиуса молекулы H_2 , соответствующего её стабильному состоянию, даёт значение $R_0 = 8,7$ нм, эксперим. значение $R_0 = 7,4$ нм. Значительно лучшее согласие теоретич. и эксперим. значений для R_0 можно получить на основе вариационных методов расчёта.

Непосредств. взаимодействие спинов электронов в молекуле H_2 практически не играет роли в образовании Х. с. Энергия такого взаимодействия меньше обменной энергии. Кроме того, устойчивая Х. с. образуется и в молекулярном ионе H_2^+ , состоящем из двух ядер и только одного электрона, т. е. в отсутствие обменного взаимодействия. Т. о., для объяснения Х. с. достаточно рассмотреть лишь силы притяжения и отталкивания между электронами, не вводя «обменных» сил. Обменный интеграл A появляется только в случае приближённого решения задачи; при точном решении задачи из энергии нельзя выделить её обменную часть.

Для сложных молекул количеств. теория ковалентной Х. с. не построена из-за непреодолимых матем. трудностей. Поэтому вводятся модельные представления, к-рые, опираясь на теорию молекулы водорода, позволяют качественно объяснить особенности ковалентных взаимодействий в сложных молекулах. Напр., на основе представления о спаренных электронах можно объяснить свойство насыщения ковалентных связей. Каждая ковалентная связь образуется при спаривании их валентных электронов. В *квантовой химии* спаренными наз. электроны, занимающие одно и то же координатное состояние (напр., в атоме He оба электрона находятся в состоянии $1s$), но спины их

имеют противоположное направление. Третий электрон, согласно принципу Паули, уже не может находиться в таком же координатном состоянии. Поэтому взаимодействие любой спаренной пары электронов атома или молекулы с электронами др. атома приводит к отталкиванию. Два электрона молекулы H_2 , образующие ковалентную связь, в синглетном спиновом состоянии также являются спаренными, а Х. с. между ними — насыщенной.

Свойства молекулы определ. не только её составом, но и пространств. расположением атомов в ней. Хим. валентности обладают определ. направленностью в том случае, когда валентных электронов два и более. Так, у атома N в осн. состоянии $1s^2 2s^2 2p^3$ электроны $1s$ и $2s$ спарены и не участвуют в Х. с., а три валентных $2p$ -электрона находятся в таких координатных состояниях, что направления, в к-рых плотность вероятности пространств. распределения электронов максимальна, образуют углы 90° . Х. с., образуемые при участии этих валентных электронов атома N, также должны составлять прямые углы, т. к. при сближении атомов в этих направленных волновые ф-ции электронов перекрываются наиб. сильно. Молекула NH_3 действительно имеет пирамидальное строение, однако углы между связями N—H составляют не 90° , а $107^\circ 18'$, что является следствием взаимного отталкивания ядер водорода, лежащих в основании пирамиды.

По симметрии распределения электронной плотности вдоль линии связи различают σ -, π -, δ - и т. д. связи. При σ -связи (рис. 3) макс. перекрывание электронных ф-ций наблюдается вдоль линии связи — электронные ф-ции перекрываются одним лепестком и оба атома могут вращаться вокруг оси, совпадающей с линией связи. π -связь менее прочна, чем σ -связь, перекрывание волновых ф-ций происходит в два лепестка, поворот атомов вокруг линии связи исключён. При δ -связях происходит перекрывание волновых ф-ций в 4 лепестка с каждой стороны. Между двумя атомами возможна только одна σ -связь, но наряду с ней между теми же атомами могут быть две π -связи.

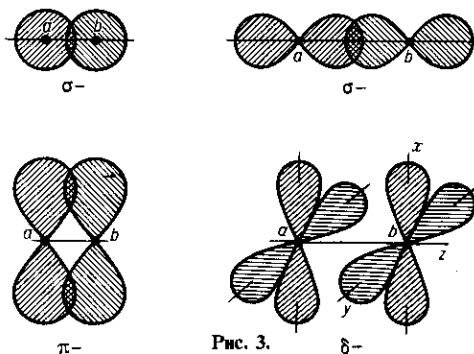


Рис. 3.

Существуют молекулы, в к-рых нельзя выделить отд. Х. с., попарно соединяющие соседние атомы. В таких соединениях электроны рассредоточены (делокализованы) вдоль всей системы атомов, а Х. с. носит невалентный «орбитальный» характер. В этом случае Х. с. нельзя описать с помощью одноэлектронных волновых ф-ций и Х. с. рассчитывается на основе вариационных методов.

Х. с. изображают разл. способами. Ионные соединения часто записывают в хим. символах элементов со знаками зарядов (Li^+F^- ; K^+Br^-). Органич. катионы и анионы заключают в скобки ($[R_4N]^+Cl^-$). Простую ковалентную Х. с. изображают двумя точками или чертой между хим. символами ($H:Cl$ или $H-Cl$). Два электрона — по одному от каждого атома — наз. поделённой парой. Если Х. с. осуществляется тремя поделёнными парами (напр., в молекуле N_2), то её изображают тремя чёрточками ($N \equiv N$). В молекуле могут присутствовать электронные пары, не участвующие в Х. с. и принадлежащие одному атому, они наз. неподелёнными парами, их изображают в структурных ф-лах в виде двух точек или чёрточек, напр.