

$$U(r) = \frac{e^2}{r} + \frac{be^2}{r^3} - \frac{ep_1}{r^2} - \frac{ep_2}{r^2} - \frac{2p_1p_2}{r^3} + \frac{p_1^2}{2\alpha_1} + \frac{p_2^2}{2\alpha_2}, \quad (1)$$

где e — заряд электрона; r — расстояние между атомными ядрами; p_1 и p_2 — дипольные моменты, образовавшиеся в результате поляризации каждого иона в электрич. поле др. иона; α_1 и α_2 — их поляризуемости; b — эмпирич. константа. Первый член учитывает энергию кулоновского притяжения ионов, второй — энергию обменного отталкивания электронных оболочек (см. *Обменное взаимодействие*), третий и четвёртый члены характеризуют энергию взаимодействия свободных зарядов ионов с диполями p_1 и p_2 , пятый член описывает энергию взаимодействия диполей p_1 и p_2 , шестой и седьмой — энергии деформации диполей (в квазиупругом приближении). Равновесное межъядерное расстояние r_0 , при к-ром силы притяжения и отталкивания уравновешены, определяется из условия $dU/dr=0$; оно равно сумме радиусов ионов (см. *Атомный радиус*).

Ионные соединения в твёрдом состоянии представляют собой ионные кристаллы. При испарении ионного соединения из твёрдого состояния, расплава или раствора положит. и отрицат. ионы покидают конденсированную фазу попарно, образуя в газообразном состоянии ионные молекулы. Ионная Х. с. возможна и при взаимодействии сложных (комплексных) ионов SO_4^{2-} , SIF_6^- , NH_4^+ и др., в к-рых атомы, как правило, связаны ковалентной Х. с.

Модель ионной Х. с. имеет ограниченную применимость. Она используется в теории *внутрикристаллического поля* для объяснения свойств неорганич. координац. соединений, в к-рых центр. ион переходного металла находится в поле окружающих его ионов или дипольных молекул (в поле лигандов). В теории кристаллич. поля устойчивость координац. соединения обеспечивается эл.-статич. взаимодействием между центр. ионом и лигандами. В поле лигандов уровни энергии центр. иона расщепляются (*Штарка эффект*), характер этого расщепления определяется симметрией поля лигандов.

Ковалентная Х. с. возникает при соединении в молекулу нейтральных атомов, валентные электроны к-рых обобществляются участвующими в Х. с. атомами. Этот тип Х. с. получил объяснение лишь в 1927 на основе квантовой механики, когда В. Гайтлер (W. Heitler) и Ф. Лондон (F. London) построили квантовую теорию молекулы водорода. Молекула H_2 (рис. 1) состоит из двух ядер с зарядом

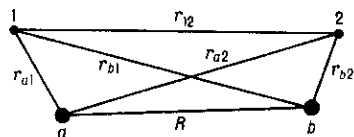


Рис. 1.

+ e (протонов) a и b , находящиеся друг от друга на расстоянии R , и двух отрицательно заряженных электронов 1 и 2. Потенц. энергия взаимодействия этих заряд. частиц между собой

$$V = -\frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R}, \quad (2)$$

где первые 4 отрицат. члена выражают энергию 1-го и 2-го электронов в поле своего и чужого ядра; пятый и шестой (положительные) члены — энергию взаимного отталкивания электронов и отталкивания ядер. Полная внутр. энергия молекулы (без учёта энергии её движения как целого и влияния внеш. полей), кроме потенц. энергии взаимодействия составляющих её частиц, включает и кинетич. энергию электронов и ядер. Полная энергия молекулы, её осн. характеристика как квантовой системы, принимает дискретные значения и определяет квантовые состояния молекулы. Значения $\mathcal{E}(R)$ полной внутр. энергии молекулы являются решением *Шрёдингера уравнения*

$$[\hat{H}_0 - \mathcal{E}(R)]\varphi(R, 1, 2) = 0, \quad (3)$$

где оператор Гамильтона \hat{H}_0 в т. н. *адиабатическом приближении* (в пренебрежении движением ядер и *спин-орбитальным взаимодействием*) можно записать в виде

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - e\left(\frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R}\right). \quad (4)$$

Для описания состояния молекулы H_2 необходимо найти волновую ф-цию $\varphi(R, 1, 2)$ (здесь 1 и 2 — координаты электронов 1 и 2) этого состояния и энергию молекулы в нём. Чтобы найти $\varphi(R, 1, 2)$, нужно решить ур-ние Шрёдингера в предположении, что ядра находятся на достаточно большом фиксированном расстоянии R друг от друга.

В нулевом приближении волновая ф-ция молекулы строится из волновых ф-ций изолированных атомов ψ_a и ψ_b . Ф-ция $\psi_a(1)$, учитывающая движение 1-го электрона в поле своего ядра, является решением ур-ния Шрёдингера для осн. состояния атома H с энергией \mathcal{E}_0 (13,6 эВ); то же самое можно сказать о ф-ции $\psi_b(2)$. Полная энергия молекулы в нулевом приближении, следовательно, равна $2\mathcal{E}_0$, а её волновая ф-ция φ , согласно *Паули принципу*, должна быть антисимметричной по отношению к перестановке пространств. и спиновых координат электронов. Поскольку электроны принципиально неразличимы, безразлично, какой из них будет находиться у определ. ядра. Линейная комбинация произведений $\psi_a(1)\psi_b(2)$ и $\psi_a(2)\psi_b(1)$ позволяет построить два типа антисимметричных координатных ф-ций φ , соответствующих синглетному (s) (спины электронов антипараллельны) и триплетному (t) (спины параллельны) состояниям:

$$\varphi_s = [2(1+S^2)]^{-1/2} \{\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)\}, \quad (5)$$

$$\varphi_t = [2(1-S^2)]^{-1/2} \{\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)\}, \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} \psi_a(1) &= (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r_{a1}/a_0} \\ \psi_a(2) &= (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r_{a2}/a_0} \\ \psi_b(1) &= (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r_{b1}/a_0} \\ \psi_b(2) &= (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r_{b2}/a_0} \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь $a_0 = \hbar^2/me^2$ — *Бора радиус*, m — масса электрона, e — его заряд,

$$S = \int \psi_a(1)\psi_b(1) d\tau = \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-r_{a1}/a_0 - r_{b1}/a_0} d\tau$$

— интеграл перекрытия волновых ф-ций, $d\tau$ — элемент объёма. При сближении атомов H энергию молекулы в первом приближении можно найти как ср. значение оператора в состоянии, соответствующем волновым ф-циям нулевого приближения. Энергии системы в синглетном и триплетном состояниях можно записать в виде интегралов

$$\mathcal{E}_s = \int \varphi_s \hat{H}_0 \varphi_s d\tau$$

и

$$\mathcal{E}_t = \int \varphi_t \hat{H}_0 \varphi_t d\tau.$$

С учётом (5) и (6) получим

$$\mathcal{E}_s = 2\mathcal{E}_0 + \frac{Q+A}{1+S^2}, \quad \mathcal{E}_t = 2\mathcal{E}_0 + \frac{Q-A}{1-S^2}. \quad (8)$$

Ф-ция Q в (8) определяет энергию кулоновского взаимодействия:

$$\begin{aligned} Q &= \int \psi_a^2(1)\psi_b^2(2) \left[\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} \right] d\tau + \frac{e^2}{R} = \\ &= - \int \psi_a^2(1) \frac{e^2}{r_{b1}} d\tau_1 - \int \psi_b^2(2) \frac{e^2}{r_{a2}} d\tau_2 + \int \psi_a^2(1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_b^2(2) d\tau + \frac{e^2}{R}, \end{aligned}$$

где первый интеграл определяет ср. значение энергии кулоновского притяжения электрона 1 к ядру b ; второй —