

перпозиция с неопределенными коэффициентами. Свободные коэффициенты определяются затем посредством минимизации ожидаемого значения энергии. Отсюда делается вывод, что отдельные предельные структуры «вносят вклад» в связь в данной пропорции. В пробной функции (1.9), например, три члена представляют три резонирующие предельные структуры: $A-B$, $A-B^+$ и A^+B^- . В делокализованной связи, рассмотренной в предыдущем параграфе, резонируют друг с другом валентные структуры. В случае, представляющем интерес здесь, резонируют обе предельные структуры локализованной связи. Построена смешанная ковалентно-ионная связь.

Такая связь описывается посредством функции

$$\psi = a\psi_{\text{cov}} + b\psi_{\text{ion}}. \quad (1.27)$$

Здесь ψ_{cov} — волновая функция ковалентной предельной структуры (1.7), а ψ_{ion} — одна из двух функций (1.8). Отношение b/a определяет ионную составляющую связи. На него также часто ссылаются как на *ионность* связи. Здесь возможна путаница с ионностью (симметричное добавление ионных состояний к ковалентной связи), введенной в § 2 *).

Чем больше пробных функций (с неопределенными коэффициентами) используется в вариационном методе, тем лучше становится приближение и тем ниже, следовательно, полная энергия. В рамках описания в модели резонанса это означает, что энергия связи резонирующего состояния всегда больше, чем энергия связи одного из предельных состояний.

Это увеличение энергии связи, называемое *резонансным упрочнением*, определяется эмпирически для преимущественно ковалентно связанных веществ, исходя из следующего утверждения: пусть энергия, которой обладает связь $E(A-B)$, ниже энергии связи $E_{\text{cov}}(A-B)$ на ионную резонансную энергию Δ . Энергия $E_{\text{cov}}(A-B)$ по величине заключена как раз между энергиями $E_{\text{cov}}(A-A)$ и $E_{\text{cov}}(B-B)$, которые могут быть определены на основании вышесказанного. Обычно в данном случае в качестве $E_{\text{cov}}(A-B)$ берется арифметическое (иногда — геометрическое) среднее этих двух энергий. Тогда

$$E(A-B) = \frac{1}{2} [E(A-A) + E(B-B)] - \Delta. \quad (1.28)$$

*) Понятие полноты или степени полноты связи неоднозначно по своей природе, так как вводится, исходя из той или иной теоретической модели. Коулсон определял степень полноты в рамках метода линейной комбинации атомных орбиталей (см. § 2, [89], [Coulson C. A., Redet L. R., Stocker D.—Proc. Roy. Soc. A270, 1962, p. 357], Поллинг — через энергию образования связи [90]. Филлипс дал третье определение степени полноты на основании понятия диэлектрической постоянной (см. далее § 5 и [91]). О различиях, получаемых этими тремя методами понятий степени полноты, подробнее см. монографию Харрисона [92]. (Примеч. пер.)