

кальное описание связи, а когда лучшим приближением является нелокальное описание. Мы обратимся к локализованной связи в § 4. Она охватывает два предельных типа химической связи, *ковалентную* и *ионную*, так же как и их смешанные формы, которые реализуются в полупроводниках и изоляторах. В § 5 представлена недавно развитая теория ковалентной связи.

Делокализованной связью обладают металлы. Мы рассмотрим ее в § 6. Помимо данных трех основных типов химической связи — металлической, ковалентной и ионной — есть также другие, более слабые типы связи (связь ван дер Ваальса между нейтральными молекулами или атомами инертного газа, водородная связь между атомами водорода в молекулярных кристаллах). Эти типы связи здесь рассматривать не будем.

Литература по обсуждаемым в этой главе темам преимущественно относится к химической связи в молекулах. Особо мы рекомендуем книги Коулсона [89] и Полинга [90]. К намеченной в общих чертах в § 5 теории ковалентной связи относятся две книги Филлипса [91].

В последующих параграфах мы будем часто использовать свойства свободного атома. Напомним поэтому важнейшие результаты квантовомеханического рассмотрения свободного атома.

Уравнение Шредингера для атома с зарядом ядра Z и числом электронов n имеет вид

$$H\Psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum'_{ij} \frac{e^2}{2r_{ij}} \right) \Psi = E\Psi. \quad (1.1)$$

Подобно тому, как в ч. I § 3, здесь от задачи n электронов переходят к одноэлектронному приближению, в котором также частично учитывается взаимодействие электронов между собой. Тогда приходят к одноэлектронному уравнению Шредингера:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi = E\psi, \quad (1.2)$$

в котором атомный потенциал $V(\mathbf{r})$ содержит экранирование остальными электронами и может быть рассчитан самосогласованным образом. Решения, отвечающие отрицательным энергиям, суть собственные функции атома $\psi_{nlm}^{at}(\mathbf{r})$. Они характеризуются квантовыми числами n ($n=1, 2, 3, \dots$), l ($l=0, 1, \dots, n-1$) и m ($|m| \leq l$). На рис. 1 показано несколько примеров. Собственные функции с $l=0, 1, 2, \dots$ известны также как *s*-, *p*-, *d*-функции. Для дальнейшего различия добавляются индексы, показывающие угловую зависимость соответствующей функции, например, $d_{xz} \propto xz \propto \cos \vartheta \sin \vartheta \cos \varphi$.

В теории химической связи эти собственные функции носят также название *атомных орбиталей*.