

полагаем, таким образом, что оба электрона однозначно ассоциированы с рассматриваемой отдельной связью А — В. Данная проблема эквивалентна задаче о двухатомной молекуле с двумя валентными электронами. Оператор Гамильтона таков:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V_{A1} + V_{A2} + V_{B1} + V_{B2} + V_{12}. \quad (1.3)$$

Смысл членов здесь очевиден. В дальнейшем нас будет интересовать почти исключительно основное состояние описываемой гамильтонианом (1.3) системы и только в незначительной мере — ее возбужденные состояния. Обычный способ отыскания собственных функций уравнения Шредингера $H\psi = E\psi$ заключается в выборе в качестве волновой функции пробной функции, содержащей свободные параметры, в расчете ожидаемого значения энергии и в определении свободных параметров из требования экстремальности E . Очевидно, что удачно выбранная пробная функция весьма облегчает решение.

Как оказалось, особенно успешными являются два метода.

Метод *молекулярных орбиталей* (МО-метод) сводит уравнение Шредингера к одноэлектронному приближению путем пренебрежения взаимодействием между электронами. Вследствие этого (1.3) распадается на сумму двух одноэлектронных операторов. Подстановка $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)$ приводит к двум одночастичным уравнениям Шредингера:

$$H_i \psi_i \equiv \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{Ai} + V_{Bi} \right) \psi_i = E_i \psi_i, \quad i = 1, 2. \quad (1.4)$$

В качестве пробных функций $\psi_i(\mathbf{r}_i)$ выбираем атомные орбитали, которые линейно комбинируем (линейная комбинация атомных орбиталей, LCAO-метод)

$$\psi_i = N_i [\psi_A^{\text{at}}(i) + \lambda_i \psi_B^{\text{at}}(i)]. \quad (1.5)$$

Здесь N_i — нормирующий множитель, λ — параметр, определяемый посредством варьирования. В этом случае функция $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \psi(1, 2)$ приобретает вид

$$\begin{aligned} \psi(1, 2) &= N [\psi_A^{\text{at}}(1) + \lambda_1 \psi_B^{\text{at}}(1)] [\psi_A^{\text{at}}(2) + \lambda_2 \psi_B^{\text{at}}(2)] = \\ &= N [\psi_A^{\text{at}}(1) \psi_A^{\text{at}}(2) + \lambda_1 \lambda_2 \psi_B^{\text{at}}(1) \psi_B^{\text{at}}(2) + \\ &\quad + \lambda_1 \psi_B^{\text{at}}(1) \psi_A^{\text{at}}(2) + \lambda_2 \psi_A^{\text{at}}(1) \psi_B^{\text{at}}(2)]. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Чтобы удовлетворять принципу Паули, $\psi(1, 2)$ должна быть симметризована таким образом, чтобы при перестановке координат она переходила сама в себя или меняла знак. Для того чтобы сделать полную волновую функцию антисимметричной, надо добавить комбинацию спиновых функций, которая в первом случае антисимметрична, а во втором — симметрична.