

В методе *валентной связи* (VB-метод) рассматриваются сразу оба электрона. Посредством распределения обоих электронов по возможным атомным орбиталям каждый электрон приписывается определенному ядру. Каждое возможное распределение определяет пробную волновую функцию, которая вводится с одним свободным параметром в полную функцию. В нашем случае это означает три возможности: а) один электрон у А, другой — у В, б) оба электрона у А, в) оба электрона у В. Координатная часть волновой функции для возможности а) такова:

$$\psi(AB) = \psi_A^{at}(1) \psi_B^{at}(2) \pm \psi_B^{at}(1) \psi_A^{at}(2). \quad (1.7)$$

«Ионные состояния» б) и в) представляются как

$$\psi(AA) = \psi_A^{at}(1) \psi_A^{at}(2), \quad \psi(BB) = \psi_B^{at}(1) \psi_B^{at}(2), \quad (1.8)$$

так что пробная функция для координатной части волновой функции в VB-методе имеет вид

$$\psi(1, 2) = \bar{N}[\psi(AB) + \bar{\lambda}_1 \psi(AA) + \bar{\lambda}_2 \psi(BB)]. \quad (1.9)$$

Теперь рассмотрим подробнее оба метода и затем сравним их.

МО-метод

Начнем с простейшего случая одинаковых атомов А и В. Тогда ψ_A^{at} и ψ_B^{at} — одинаковые орбитали, центрированные на ядрах А или В. При введении обозначений

$$S = \int \psi_A^{at} \psi_B^{at} d\tau, \quad (1.10)$$

$$C = \int \psi_A^{at} H_i \psi_A^{at} d\tau_i = \int \psi_B^{at} H_i \psi_B^{at} d\tau_i, \quad (1.11)$$

$$A = \int \psi_B^{at} H_i \psi_A^{at} d\tau_i = \int \psi_A^{at} H_i \psi_B^{at} d\tau_i \quad (1.12)$$

нормированная волновая функция (1.5) одноэлектронной задачи приводится к виду

$$\psi = \frac{\psi_A + \lambda \psi_B}{\sqrt{1 + \lambda^2 + 2\lambda S}}, \quad (1.13)$$

а ожидаемое значение энергии

$$E = \int \psi H_i \psi d\tau_i = \frac{(1 + \lambda^2) C + 2\lambda A}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S}. \quad (1.14)$$

Коэффициенты λ определим так, чтобы E было минимальным. Из $dE/d\lambda = 0$ следует, что $\lambda = \pm 1$ и

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} (\psi_A^{at} \pm \psi_B^{at}), \quad E_{\pm} = \frac{C \pm A}{1 \pm S}. \quad (1.15)$$

Функции ψ_+ и ψ_- называют *молекулярными орбиталями*.