

Комбинируя другие атомные орбитали атомов А и В, можно, соответственно, построить молекулярные орбитали для *возбужденных состояний* рассматриваемой связи. Соображения симметрии показывают, что не всякая комбинация ψ_A^{at} с ψ_B^{at} приводит к не исчезающим значениям интегралов S и A . Подобно одноэлектронному приближению зонной модели для классификации возможных собственных функций и, тем самым, возможных собственных значений можно воспользоваться теорией групп: σ -связи суть молекулярные орбитали с симметрией вращения относительно линии, соединяющей оба ядра. Если в качестве такой оси симметрии выбрать ось z , то к σ -связям приводят следующие комбинации атомных орбиталей: $s - s$, $s - p_z$, $p_z - p_z$, $p_z - d_z$... Далее, π -связи суть молекулярные орбитали с узловой плоскостью, содержащей линию, соединяющую ядра ($p_x - p_x$, $p_y - p_y$, ...). Молекулярные орбитали δ -связей обладают двумя узловыми плоскостями ($d_{xy} - d_{xy}$, ...). В результате молекулярные орбитали классифицируются по атомным орбиталям, из которых они состояют, по их свойствам симметрии и по различию вида: «связывающая» или «антисвязывающая». Орбитали на рис. 2 имеют, соответственно, обозначение $1\sigma^b$ или $1\sigma^*$ [индекс b — связывающая (bonding), индекс $*$ — антисвязывающая].

Этот метод дает, таким образом, схему энергетических уровней, которые могут заселяться электронами, принимающими участие в образовании связи. Это важно для двухатомных молекул, для которых и был развит МО-метод, менее важно, однако, для рассматриваемой здесь локализованной ординарной связи в твердом теле.

VB-метод

Рассмотрим прежде всего опять более простой случай симметричной связи между двумя одинаковыми атомами. В выражении (1.9) тогда имеем $\lambda_1 = \lambda_2$. Вклад ионных состояний невозможно определить без количественной формулировки задачи. Мы поэтому опускаем на время эти члены.

Тогда в качестве пробной функции остается $\psi(AB)$ из (1.7). Определяем аналогично (1.10) ÷ (1.12)

$$S = \int \psi_A^{\text{at}}(1) \psi_A^{\text{at}}(2) \psi_B^{\text{at}}(1) \psi_B^{\text{at}}(2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (1.17)$$

$$C = \int \left(\frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - V_{A2} - V_{B1} \right) |\psi_A^{\text{at}}(1)|^2 |\psi_B^{\text{at}}(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2, \quad (1.18)$$

$$A = \int \left(\frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - V_{A2} - V_{B1} \right) \psi_A^{\text{at}}(1) \psi_A^{\text{at}}(2) \psi_B^{\text{at}}(1) \psi_B^{\text{at}}(2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (1.19)$$