

книги*), не может быть уже полезным в вопросах химической связи. Тот факт, что многие свойства кристалла могут быть описаны, исходя из гипотезы локализованных ординарных связей, предполагает, что и в МО-приближении также следовало бы соответственно комбинировать атомные орбитали (или гибридные функции) двух ближайших соседей в молекулярные орбитали, однозначно ассоциируя таким образом электроны, которые они содержат, с определенной связью. Тогда можно разделить электроны атома решетки на четыре группы: а) электроны в атомных орбиталях, которые практически не перекрываются с орбиталями соседних атомов (электроны в замкнутых оболочках и т. п.); подобные электроны проявляют себя только через их вклад в атомный потенциал; б) электроны в связывающих молекулярных орбиталях между ближайшими соседями; в) электроны в антисвязывающих молекулярных орбиталях между ближайшими соседями; г) электроны в атомных орбиталях, которые хотя и перекрываются с соседними орбиталями, но для которых из-за симметрии исчезают обменный интеграл и интеграл перекрытия.

Теперь взглянем на ту же проблему с точки зрения *VB-метода*, В двухатомной молекуле мы сопоставили связь спинонасыщенную электронную пару. В случае многоатомной конфигурации (предельный переход к кристаллу осуществляется позже) упорядочиваем все электроны вне замкнутых оболочек (т. е. валентные электроны) в пары по связям между двумя ближайшими соседями.

Сюда можно включить также понятия состояния, т. е. связанные с одним атомом электронные пары. Это упорядочение электронных пар по связям и отдельным атомам называется *валентной структурой*. Оно соответствует системе обозначений, обычно используемой в химии для описания ковалентной связи в молекулах, например, $H-H$ или $H:N$ для молекулы H_2 , $N=N$ или $:N::N:$ для молекулы N_2 и т. д. С помощью выражения, состоящего из произведений множителей, которые описывают отдельные электронные пары, можно тогда построить пробную волновую функцию для этой валентной структуры. Практически во всех случаях будут возможными различные валентные структуры, так что распределение валентных электронов по локализованным парам не будет однозначным. Тогда следует образовать пробную функцию для вариационного метода, которая представляет собой линейную комбинацию возможных валентных структур. Определение коэффициентов путем минимизации энергии основного состояния показывает тогда, доминирует ли одна из валентных структур или многие валентные структуры вносят в связь одинаковый вклад. В первом случае связь называется *локализованной*, во втором — *делокализованной*.

*) Имеются в виду главы, вошедшие в изданный ранее перевод на русский язык первых двух частей книги. (Примеч. пер.)