

средством учета взаимодействия всех электронов, поскольку оно не включено во входящие в (1.25) члены. Это добавляет к C кулоновское взаимодействие каждого из электронов со всеми электронами, входящими в другие связи. Следует, кроме того, добавить обменную энергию этих «неспаренных» электронов. Поскольку спины неспаренных электронов некоррелированы, следует усреднить по возможному случаю антипараллельного спина [положительный знак в (1.25)] и трем возможным случаям параллельного спина (отрицательный знак). Это дает член $-(1/2) \sum A_{ij}$ (суммирование по всем неспаренным электронам), который следует добавить в (1.26).

Соотношение (1.26) показывает, какие виды взаимодействий вносят вклад в энергию основного состояния твердого тела с ковалентным типом связи. Количественный же расчет энергии невозможен, поскольку нельзя достаточно точно определить обменные интегралы.

Приходится прибегать поэтому к эмпирическим методам определения энергии ординарной ковалентной связи. Здесь полезно заметить, что ковалентная связь между двумя атомами A и B , по-видимому, почти не зависит от того, в каком окружении, твердом теле или молекуле, она образуется. Например, из возможности сопоставить каждому атому A *ковалентный радиус* следует, таким образом, что *длина связи* для ковалентной связи $A-B$ (т. е. расстояние между атомами A и B в связи) равна сумме их ковалентных радиусов: $R = r_A + r_B$. Энергии ковалентных связей $A-A$ в твердом теле или многоатомной молекуле можно оценить тогда, исходя из энергии связи, т. е. по энергии диссоциации двухатомной молекулы A_2 .

Обратимся теперь к промежуточным по отношению к двум предельным случаям смешанным формам. Есть три возможных способа их описания.

1) Исходя из ковалентной (симметричной) связи, рассматривают смешанную форму как *поляризацию связи* к одному из двух атомов решетки.

2) Исходя из ионной связи (электронная пара полностью входит в электронную оболочку одного из партнеров по связи), рассматривают связь как *поляризацию электронной оболочки* к другому партнеру.

3) Рассматривают ковалентную и ионную связи как две предельные структуры, которые *резонируют* друг с другом.

Описание в форме *резонанса* между предельными структурами*), введенное Полингом, теснейшим образом связано с обсуждавшимися выше приближенными методами. Там также рассматривались предельные структуры, представленные каждая соответствующей пробной функцией. Из этих пробных функций образуется су-

*) При введении Полингом этого понятия имелось в виду образное сравнение с явлением резонанса двух связанных маятников. (Примеч. пер.)