Доклады Академии Наук СССР
1948, Том LX. № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. А. БОЧВАР

ОБ ИЗМЕНЕНИИ ВЕСОВ АНАЛОГИЧНЫХ СТРУКТУР ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ ИХ ЧИСЛА В СУПЕРПОЗИЦИИ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 8 III 1948)

В теории химической связи нередко встречаются такие положения, когда различные молекулы приближенно описываются с помощью суперпозиций соответственно сходных структур, причем, однако, число структур некоторого определенного класса для рассматриваемых молекул различно.

Представляется интересным ответить на вопрос, не может ли в таких случаях вес каждой отдельной структуры некоторого определенного класса в суперпозициях, применяемых для приближенного описания рассматриваемых молекул, возрастать с увеличением числа структур этого класса, входящих в суперпозицию.

Такая возможность, действительно, подсказывается прежде всего некоторыми соображениями из области геометрии n-мерного векторного пространства и пространства Гильберта, лежащей в основе теории суперпозиции структур (общее, состояний). Существуют и в известной мере параллельные, хотя и менее однозначные, но пока более близкие большинству физиков и химиков энергетические соображения, указывающие на ту же возможность.

В настоящей статье поставленный выше вопрос решается методом, который был применен автором в работах ([1,2]) к проблеме анализа основ теории суперпозиции структур.

Положим, что рассматривается некоторое состояние ψ системы частиц (например молекулы) σ. Пусть теперь задано N функций $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_N$ тех переменных, от каких зависит функция ψ. Мы предположим, что эти N функций однозначны и непрерывны во всем пространстве конфигураций системы σ и кроме того, нормированы, т. е.

$$\int \varphi_j^2 \, d\tau = 1^* \quad (j=1, 2, \ldots, N).$$

Мы условимся также, что функции φ_j линейно-независимы. Будем теперь рассматривать функции φ_j как различные приближения состояния ψ системы σ и предположим, что отыскивается линейная комбинация

$$\varphi = \sum_{j=1}^{N} d_j \varphi_j$$

* Для простоты записи формул мы будем предполагать все рассматриваемые функции действительными. Не представляет труда провести наши рассуждения для более общего случая комплексных функций.

функций φ_j, удовлетворяющая условию наименьшего уклонения в среднем от функции ψ *.

Суперпозицию φ заданных φ_j, определенную таким образом, мы будем называть главной суперпозицией состояния φ_j по отношению к состоянию ψ (2). При указанных выше условиях коэффициенты d_j ненормированной главной суперпозиции φ находятся из системы N линейных уравнений:

$$\sum_{j=1}^{N} d_j S_{ij} = a_i \quad (i = 1, 2, \ldots, N), \tag{D}$$

где $a_i = \int \psi\varphi_i d\tau \; (i = 1, 2, \ldots, N)$ и $S_{ij} = \int \varphi_i\varphi \, d\tau \; (i, \; j = 1, 2 \ldots, N)$.

Заметим, что определитель системы (D) $|S_{ij}|$ не равен нулю в силу нашего предположения о линейной независимости функций φ_j; в самом деле, $|S_{ij}|$ есть не что иное, как определитель Грама для системы функций φ_j. Следовательно, по теореме Крамера, существует однозначно определенная система значений коэффициентов d_j, удовлетворяющая (D).

Перейдем теперь к нашей задаче. Допустим, что, с одной стороны, при апроксимации в среднем некоторого состояния ψ молекулы M при помощи линейной комбинации исходных приближенных функций $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n$ (задача I) находится главная суперпозиция последних по отношению к ψ: $\varphi = \sum_{i=1}^{n} b_i \varphi_i$, тогда как, с другой стороны, при апроксимации некоторого состояния ψ' молекулы M' при помощи линейной комбинации исходных приближенных функций $\varphi_1', \varphi_2', \ldots, \varphi_n', \ldots, \varphi_{n+k}'$ (задача II) ** находится главная суперпозиция последних по отношению к ψ': $\varphi' = \sum_{i=1}^{n+k} b_i' \varphi_i'$.

При этом мы, в соответствии с физическим смыслом нашей проблемы, полагаем

$$\begin{aligned}
&a_1 = a_1', \; a_i = a_j' && (i=2, 3, \ldots, n; \; j=2, 3, \ldots, n+k) \\
&S = S_{1i} = S_{1j}' && (i=2, 3, \ldots, n; \; j=2, 3, \ldots, n+k) \\
&S' = S_{ik} = S_{lm}' && (i \neq k, l \neq m; \; i, k, l, m = 2, 3, \ldots, n) \\
&S' = S_{ik}' = S'_{lm} && (i \neq k, l \neq m; \; i, k, l, m = 2, 3, \ldots, n+k).
\end{aligned} \tag{α}$$

Допустим, что состояния $\varphi_1, \ldots, \varphi_n, \varphi'_1, \ldots, \varphi'_{n+k}$ — структуры *** (2). При этих условиях мы будем говорить, что структуры $\varphi'_2, \varphi'_3, \ldots, \varphi'_{n+k}$ в задаче II аналогичны структурам $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n$ в задаче I. Мы допустим еще, что $a_1 \neq 0$.

---

* Если угодно, мы можем для определенности предположить, например, что относительно системы σ поставлена некоторая квантово-механическая задача, причем $H\chi = E\chi$ есть уравнение Шредингера для этой проблемы и состояние ψ тождественно с некоторой собственной функцией χ_k оператора H.

** Мы предполагаем, что как $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n$, так и $\varphi'_1, \varphi'_2, \ldots, \varphi'_{n+k}$ удовлетворяют всем перечисленным выше, в начале статьи, условиям. Кроме того, все величины для задачи II мы отмечаем штрихом вверху.

*** Это допущение имеет значение лишь с точки зрения возможности обычной структурно-химической интерпретации и никак не отражается на математической форме рассуждений, которая остается той же для общего случая состояний, удовлетворяющих перечисленным в начале статьи условиям.

Теперь, обозначая опять коэффициенты ненормированной главной суперпозиции через d_i, а число структур в ней через N и полагая для краткости $p=N-2$, легко с помощью полной индукции по N показать для задач I и II, при условиях (α), справедливость формул

$$d_1=\frac{a_1+pS'a_1-(p+1)Sa_2}{1+pS'-(p+1)S^2}, \quad d_j=\frac{a_2-a_1S}{1+pS'-(p+1)S^2}, (j=2, 3, \ldots, N).$$

Чтобы найти коэффициенты нормированной главной суперпозиции, нужно разделить d_i ($i=1, 2, \ldots, N$) на нормирующий делитель B, причем, как легко показать,

$$B=\sqrt{\frac{a_1^2+pS'a_1^2+(p+1)a_2^2-2(p+1)a_1a_2S}{1+pS'-(p+1)S^2}}.$$

Применим эти формулы к задачам I и II. Пусть в результате нормирования суперпозиций φ и φ' получаются соответственно нормированные главные суперпозиции φ_0 и φ_0':

$$\varphi_0=\sum_{i=1}^{n}c_i\varphi_i, \qquad \varphi_0'=\sum_{i=1}^{n+k}c_i'\varphi_i'.$$

Обозначим отношение веса $c_q'^2$ ($q=2, 3, \ldots, n+k$) структуры φ'_q в суперпозиции φ_0' к весу c_r^2 ($r=2, 3, \ldots, n$) структуры φ_r в суперпозиции φ_0 через R. Тогда

$$R=\frac{c_q'^2}{c_r^2}=\frac{a_1^2+mS'a_1^2+(m+1)a_2^2-2(m+1)a_1a_2S}{a_1^2+(m+k)S'a_1^2+(m+k+1)a_2^2-2(m+k+1)a_1a_2S}\times$$
$$\times\frac{1+mS'-(m+1)S^2}{1+(m+k)S'-(m+k+1)S^2},$$

где $m=n-2$. При условии $1+mS'-(m+1)S^2>0$, неравенство

$$R>1 \tag{β}$$

эквивалентно неравенству*

$$(a_1^2+a_2^2-2a_1a_2S)+(S'a_1^2+a_2^2-2a_1a_2S)m>[(a_1^2+a_2^2-2a_1a_2S)+$$
$$+(S'a_1^2+a_2^2-2a_1a_2S)(m+k)]\frac{1+(m+k)S'-(m+k+1)S^2}{1+mS'-(m+1)S^2}. \tag{β'}$$

Из этого, с первого взгляда достаточно сложного, соотношения можно все же извлечь ряд следствий, в том числе некоторые неожиданно простые. В самом деле, в силу наших условий (α) для каждой заданной пары чисел n, k ($n\geqslant 2$, $k>0$) в известных областях соотношений между S и S' неравенство (β) выполняется (соответ-

* При наших предположениях выражение
$[(a_1^2+a_2^2-2a_1a_2S)+(S'a_1^2+a_2^2-2a_1a_2S)(m+k)](1+(m+k)S'-(m+k+1)S^2)$, очевидно, должно быть >0.

ственно, не выполняется) совершенно независимо от значений a_1 и a_2, в других же областях соотношений между S и S' это неравенство выполняется или не выполняется в зависимости от выбора значений a_1 и a_2. На рис. 1 парабола

$$S' = S^2 \tag{1}$$

ограничивает сверху область (I), где, во всяком случае,

$$R \leqslant 1 \tag{γ}$$

независимо от значений a_1, a_2, n и k. В точках параболы (1) также выполняется неравенство (γ).

Для каждой заданной пары натуральных чисел n, k ($n \geqslant 2$, $k > 0$) выше на рис. 1 существует область (III), ограниченная снизу параболой

$$(2m + k + 2) S^2 - (2m + k + 1) S' - 1 = 0 \tag{2}$$

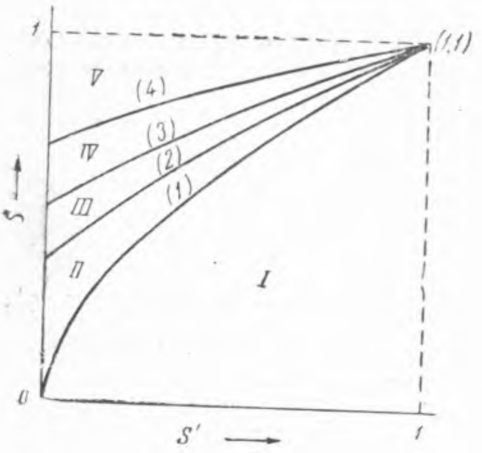

Рис. 1

и сверху параболой

$$(m + k + 1) S^2 - (m + k) S' - 1 = 0. \tag{3}$$

Внутри области (III) и на кривой (2)* во всяком случае $R > 1$ независимо от значений a_1 и a_2. С возрастанием k эта область, сужаясь неограниченно, приближается к параболе (1) и сливается с ней в пределе.

В областях (II) и (IV) выполнение, (соответственно, невыполнение) неравенства (β), вообще говоря, зависит и от выбора значений a_1, a_2. Область (IV) ограничена сверху параболой**

$$(m + 1) S^2 - mS' - 1 = 0. \tag{4}$$

В области (V) $R < 1$ независимо от значений a_1 и a_2***. Мы видим, что вес каждой из структур φ_q' ($q = 2, 3, \ldots, n + k$) в главной суперпозиции φ_0' при определенных условиях действительно больше веса каждой из структур φ_r ($r = 2, 3, \ldots, n$) в главной суперпозиции φ_0.

Тем самым поставленная в этой статье задача решена в положительном смысле. Из сказанного ясно также, как должна решаться каждая конкретная задача такого типа.

Московский текстильный институт

Поступило
2 III 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. А. Бочвар, Усп. хим., 16, № 2 (1947). [2] Д. А. Бочвар, там же, 16, № 1 (1948).

* За исключением точки (1, 1), принадлежащей всем трем упомянутым параболам и не представляющей для нас интереса, так как в ней не выполняются наши условия: $1 + (m + k) S' - (m + k + 1) S^2 \neq 0$ и $1 + mS' - (m + 1) S^2 \neq 0$. Первое из этих условий не выполняется и во всех точках параболы (3), которые поэтому также не интересны для нас сами по себе. Напомним также, что $|S| \leqslant 1$ и $|S'| \leqslant 1$.

** В точках параболы (4) не выполняется условие $1 + mS' - (m + 1) S^2 \neq 0$, и поэтому они нас не интересуют.

*** Заметим, что в области (V) $1 + mS' - (m + 1) S^2 < 0$.