Доклады Академии Наук СССР
1948. Том LX, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. А. БОЧВАР

О КОНФИГУРАЦИЯХ, ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ДЛЯ СУПЕРПОЗИЦИИ СТРУКТУР

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

Некоторые результаты получены впервые в конкретных квантово-химических расчетах, опирающихся на определенные специальные приемы приближенного решения квантово-химических задач, в том числе на определенные рецепты построения приближенных волновых функций. В действительности эти результаты являются частными случаями общих теорем, совершенно строго доказуемых в общей теории суперпозиции состояний без применения только что упомянутых приближенных приемов.

Так например, расчет молекулы водорода по Гейтлеру-Лондону (1) приводит, между прочим, к заключению, что в случае связи в плоскости симметрии между ядрами (и в достаточной близости от нее) плотность электронного облака повышена сравнительно с той плотностью электронного облака в этой плоскости (и вблизи нее), какая могла бы быть вычислена с помощью любой из двух участвующих в резонансе волновых функций, взятой в отдельности.

Этот результат есть в действительности одно из частных следствий общей теоремы, которая может быть легко доказана на основе свойств суперпозиции состояний, еще до привлечения каких бы то ни было частных форм приближенных волновых функций и до введения каких бы то ни было других упрощающих допущений. Ниже мы приводим вывод и формулировку этой теоремы.

Предположим, что система частиц σ приближенно описывается с помощью нормированной суперпозиции

$$\varphi = \sum_{i=1}^{n} c_i \varphi_i$$

n исходных состояний $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n$*, удовлетворяющих требованиям, обычно налагаемым на волновые функции в квантовой механике **.

Функция φ может быть, например, основным резонансом или главной суперпозицией (2) состояний $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n$.

*Вообще говоря, φ_i зависит и от пространственных координат, и от спин-координат; разделения пространственных и спин-координат здесь не предполагается. Можно разуметь под φ_i и функции, зависящие только от пространственных координат, если это соответствует существу задачи, к которой применяются наши выводы.

** Для простоты записи формул мы предполагаем все рассматриваемые функции действительными. Наши выводы переносятся без изменения и на случай комплексных функций.

Будем обозначать интеграл $\int \varphi_i \varphi_k \, d\tau$ символом S_{ik}.

Мы предполагаем, что

$$S_{ik} \neq 1 \qquad (i \neq k;\ i,\ k = 1,\ 2, \ldots,\ n).$$

Изберем некоторую точку пространства конфигураций и предположим для определенности, что в ней

$$\varphi_1^2 \leqslant \varphi_2^2 \leqslant \ldots \leqslant \varphi_{n-1}^2 \leqslant \varphi_n^2 \quad *.$$

Пусть, далее

$$\varphi_i^2 = \varphi_1^2 + \varepsilon_{1i} \quad (i = 2,\ 3, \ldots,\ n).$$

Тогда, используя условие нормирования, найдем:

$$\Delta = \varphi^2 - \varphi_n^2 = \sum_{i=2}^{n} c_i^2 \varepsilon_{1i} + 2\varphi_1 \sum_{i=2}^{n} c_1 c_i \left(\sqrt{\varphi_1^2 + \varepsilon_{1i}} - \varphi_1 S_{1i} \right) +$$

$$+ \sum_{\substack{i,j=2 \\ (i \neq j)}}^{n} c_i c_j \left(\sqrt{\varphi_1^2 + \varepsilon_{1i}} \sqrt{\varphi_1^2 + \varepsilon_{1j}} - \varphi_1^2 S_{ij} \right) - \varepsilon_{1n}.$$

Неравенство

$$\Delta > 0 \tag{1}$$

для некоторой конфигурации означает, что в соответствующей точке пространства конфигураций суперпозиция φ создает плотность вероятности бо́льшую, чем плотности вероятности, связанные с волновыми функциями $\varphi_1,\ \varphi_2, \ldots,\ \varphi_n$.

Это повышение плотности вероятности формально вполне аналогично местному увеличению интенсивности при интерференции световых волн.

Условимся называть характеристическими для данной суперпозиции φ все те и только те конфигурации системы σ, для которых выполняется неравенство (1).

Теперь сказанное выше может быть выражено, как

Теорема. *Пусть*

$$\varphi = \sum_{i=1}^{n} c_i \varphi_i$$

нормированная суперпозиция заданных исходных состояний $\varphi_1,\ \varphi_2, \ldots,\ \varphi_n$ **, *причем* $S_{ik} \neq 1$ $(i \neq k;\ i,\ k = 1,\ 2, \ldots, n)$.

При этих условиях для того, чтобы данная конфигурация системы σ *была характеристической для суперпозиции* φ, *необходимо и достаточно выполнение неравенства*

$$\Delta > 0$$

для этой конфигурации.

Из этой теоремы как совершенно очевидное следствие вытекает, что при условии

$$c_i > 0 \qquad (i = 1,\ 2,\ 3, \ldots,\ n)$$

---

* Это предположение не уменьшает общности рассуждения, так как всегда можно перенумеровать исходные функции как угодно.

** φ_i должны удовлетворять обычным требованиям, налагаемым в квантовой механике на волновые функции.

всякая конфигурация системы σ, для которой

$$\varphi_1 = \varphi_2 = \ldots = \varphi_n \neq 0,$$

является характеристической для суперпозиции φ.

В самом деле, в этом случае, очевидно,

$$\varepsilon_{1i} = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, n)$$

и

$$\Delta = \varphi_1^2 \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^{n} c_i c_j \left(1 - S_{ij}\right) > 0.$$

Заметим, что, в частности, все рассматриваемые в нашем рассуждении состояния φ_i могут быть структурами ([2]).

Московский текстильный институт

Поступило
3 III 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, 1946. [2] Д. А. Бочвар, Усп. хим., **17**, в. 1 (1948).