

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. И. АДІРОВИЧ

О КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ И ТЕОРИИ РЕЗОНАНСА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 15 XII 1953)

1. Сторонники теории резонанса Паулинг⁽¹⁾, Уэланд⁽²⁾ и др. представляют ее обычно как непосредственное следствие квантовой механики. На Всесоюзном совещании⁽³⁾ и в ряде статей^{((4-10) и др.)} отмечалось, что резонансно-мезомерная теория — не следствие, но извращение квантовой механики. Некоторые авторы, однако, приняли на веру утверждения Паулинга, Уэланда и др. и в своей критике теории резонанса отождествляют ее либо с основными представлениями квантовой механики, либо с ее расчетными методами (см., например, статьи М. И. Батуева⁽¹¹⁻¹³⁾). Подобные высказывания объективно способствуют приданию теории резонанса незаслуженного ею авторитета научности. С другой стороны, связывая воедино квантовую механику и ошибочную теорию резонанса, они необоснованно ставят под сомнение самую возможность применения квантовой механики в химии.

Настоящая заметка имеет целью показать на конкретном примере, что теория резонанса-мезомерии ни прямо ни косвенно не следует из основ или методов квантовой механики, а напротив, коренным образом противоречит ей.

2. Обратимся к простейшей задаче атомной физики — рассмотрению основного состояния атома водорода. Как известно^(14, 15), квантовая механика дает в этом случае точное решение волнового уравнения

$$\psi_{\text{точн}} = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} e^{-r/a}; \quad E_0 = -\frac{me^4}{2\hbar^2} = -13,55 \text{ эв}, \quad (1)$$

причем волновая функция $\psi_{\text{точн}}$ показывает, что наиболее вероятным местонахождением электрона в основном состоянии атома Н является сфера радиуса $a = \hbar^2/me^2 = 0,529 \cdot 10^{-8}$ см.

Квантовая механика раскрывает также причину такого строения атома водорода. Эта причина заключается в квантовых свойствах электрона, не допускающих возможности одновременных значений r и p вне рамок соотношения $\overline{p^2 r^2} \geq \hbar^2$ (при $\overline{p} = 0$; $\overline{r} = 0$)^(14, 15).

Если бы поведение электрона определялось законами классической механики, то его полная энергия $E = p^2/2m - e^2/r$ равнялась бы $-e^2/2r$ ⁽¹⁶⁾ и минимум энергии осуществлялся бы при $r = 0$, т. е. при падении электрона на ядро. Но, согласно законам квантовой механики, средняя кинетическая энергия электрона ($K \approx \hbar^2/2mr^2$) при $r < a$ увеличивается при сближении его с протоном быстрее, чем уменьшается средняя потенциальная энергия ($U \approx -e^2/r$). Вследствие этого приближение электрона к протону на расстояния, меньшие a , приводит к возрастанию полной энергии атома. Напротив, при $r > a$ основную роль играет потенциальная энергия и E растет с увеличением r . Устойчивое состояние при $r = a$ обусловлено соответствующим этому расстоянию минимумом полной энергии.

3. Проведем теперь расчет той же задачи методом, типичным для квантовой химии. Этот метод состоит в представлении волновой функции рассматриваемой системы в виде суммы определенным образом выбранных известных функций, содержащей варьируемые параметры. Последние определяются из условия минимума полной энергии системы: $\delta \int \psi^* H \psi d\tau = 0$. Различие так называемых методов электронных пар, молекулярных орбит и др. не принципиально, так как заключается в различном выборе членов варьируемых сумм при сохранении одинаковой методики расчета.

Теория резонанса-мезомерии трактует состояние $\psi = \sum \psi_i$ как мезомерное состояние, возникающее в результате резонанса предельных структур ψ_i . Тот результат, что энергия системы в состоянии ψ меньше энергий, рассчитанных при помощи функций ψ_i , теория резонанса-мезомерии интерпретирует как следствие резонанса этих фиктивных предельных структур, приводящего к появлению некоторой «энергии резонанса», стабилизирующей систему. В случае атома водорода мы имеем возможность сравнить результаты вариационного расчета и их типичную для теории резонанса трактовку с приведенным выше точным квантово-механическим рассмотрением задачи.

Будем искать волновую функцию ψ в виде *

$$\psi = \frac{B}{r} \left(\sin \frac{\pi r}{b} + C \sin \frac{2\pi r}{b} \right) \text{ при } r \leq b; \quad \psi = 0 \text{ при } r > b, \quad (2)$$

где b и C — вариационные параметры, а $B = \frac{1}{V 2\pi b} \frac{1}{V 1 + C^2}$ определяется из условия нормировки. Согласно (2)

$$E = \int \psi \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} \right) \psi d\tau = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 C + \alpha_3 C^2}{1 + C^2}, \quad (3)$$

где

$$\alpha_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mb^2} - \frac{2e^2}{b} \lambda_1; \quad \alpha_2 = -\frac{4e^2}{b} \lambda_2; \quad \alpha_3 = \frac{4\hbar^2 \pi^2}{2mb^2} - \frac{2e^2}{b} \lambda_3.$$

$$\text{Постоянные } \lambda_1 = \int_0^\pi \frac{\sin^2 x}{x} dx = 1,21; \quad \lambda_2 = \int_0^\pi \frac{\sin x \sin 2x}{x} dx = 0,58 \quad \text{и}$$

$$\lambda_3 = \int_0^\pi \frac{\sin^2 2x}{x} dx = 1,54 \quad \text{определены численным интегрированием.}$$

Из $\partial E / \partial C = 0$ находим $C = \mp \sqrt{\left(\frac{29,58 - 1,32\beta}{4,64\beta} \right)^2 + 1} - \frac{29,58 - 1,32\beta}{4,64\beta}$, где $\beta = b/a$, причем из выражения (3) следует, что минимуму E соответствует положительный корень уравнения, так как $\alpha_2 < 0$. Из $\partial E / \partial b = 0$ находим, что

$$C = \mp \sqrt{\left(\frac{0,58\beta}{19,72 - 1,54\beta} \right)^2 - \frac{4,93 - 1,12\beta}{19,72 - 1,54\beta}} + \frac{0,58}{19,72 - 1,54\beta}.$$

Приравнявая значения C , полученные из $\partial E / \partial C = 0$ и $\partial E / \partial b = 0$, и исследуя корни получаемого таким образом уравнения для β , находим, что минимуму E соответствует $\beta = 4,04$, т. е. $b = 4,04a$. Соответственно, $C = 0,34$. При этих значениях b и C энергия $E = -10,58$ эв,

* Справа от b формула (2) определяет ψ в открытом, а не в замкнутом промежутке ($r > b$, а не $r \geq b$). При этом функция ψ всюду удовлетворяет необходимым требованиям непрерывности и непрерывной дифференцируемости, в чем легко убедиться, рассматривая $\psi(r)$ как $\lim_{q \rightarrow \infty} f(r)$, где $f(r) = \frac{B}{r} (\sin kr + C \sin 2kr)$ при $r \leq b$;

$$f(r) = \frac{B'}{r} [e^{-V^{q^2 - k^2}(r-b)} + C e^{-V^{q^2 - 4k^2}(r-b)}] \text{ при } r \geq b.$$

$r_0 = 1,47a$, а распределение плотности электронного облака* $u^2 = 4\pi r^2 \psi^2$ изображено на рис. 1. Мы видим, что энергия основного состояния атома Н, определенная вариационным методом при помощи функции (2), составляет 78% от ее истинного значения (1), а приближенная волновая функция (2) грубо аппроксимирует точную волновую функцию (1).

Если в поисках приближенного решения задачи мы ограничимся одним членом $\psi_1 = \frac{\text{const}}{r} \sin \frac{\pi r}{b}$, то получим $E = -8,22$ эв и $r_0 = 2,02a$.

При этом, как видно из рис. 1, ψ_1 аппроксимирует $\psi_{\text{точн}}$ хуже, чем двучленная функция ψ , соответствующая (2). При сохранении трехкратных, четырехкратных и т. д. синусов в (2) волновая функция и энергия, определяемые вариационным методом, все ближе будут соответствовать точному решению задачи, так как при безграничном увеличении числа членов $b \rightarrow \infty$ и выражение (2) переходит в разложение $u_{\text{точн}} = 2\sqrt{\pi} r \psi_{\text{точн}}$ в интеграл Фурье (17). Мы видим, что вариационный метод позволяет с какой угодно точностью решить поставленную задачу.

4. Рассмотрим теперь с позиций теории резонанса-мезомерии полученное выше вариационное решение задачи об атоме водорода. Мы должны будем тогда сказать, что основное состояние атома Н представляет собой мезомерное состояние, возникающее в результате суперпозиции двух фиктивных** «структур»

$$\psi_1 = \begin{cases} \frac{\text{const}}{r} \sin \frac{\pi r}{b} & \text{при } r \leq b; \\ 0 & \text{при } r > b; \end{cases} \quad \psi_2 = \begin{cases} \frac{\text{const}}{r} \sin \frac{2\pi r}{b} & \text{при } r \leq b; \\ 0 & \text{при } r > b, \end{cases} \quad (4)$$

а причиной устойчивости атома Н является резонанс этих фиктивных «структур», приводящий к появлению стабилизирующей атом «энергии резонанса» $\Delta E = 10,58 - 8,22 = 2,36$ эв.

Таким образом, достаточно применить теорию резонанса к одной из простейших атомных задач, чтобы убедиться в полной фантастичности утверждений о том, что эта теория якобы следует из квантовой механики и представляет собой квантовую механику молекул. Стандартное объяснение явлений и состояний электронным резонансом, так же как и типичная для теории резонанса-мезомерии «многоструктурность», появляются в задаче о простейшем атоме, так же как и в задаче о сложной молекуле.

Имея возможность в данном случае сравнить его с приведенным выше объяснением, непосредственно следующим из квантовой механики, мы видим, что между ними нет ничего общего. Вместо раскрытия истинных причин теория резонанса выдвигает фиктивные, препятствуя тем самым пониманию явлений микромира.

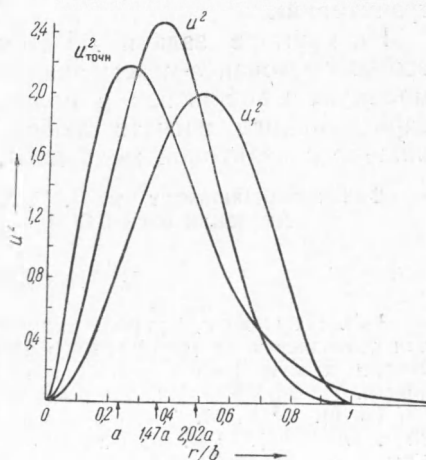


Рис. 1

* $e u^2 dr$ равно заряду электронного облака, заключенному в сферическом слое от r до $r + dr$.

** Волновые функции ψ_1 и ψ_2 описывают стационарные состояния электрона в прямоугольной потенциальной яме радиуса b с бесконечно высокими стенками. В поле протона такие состояния неосуществимы, точно так же как неосуществимы в молекуле предельные структуры теории резонанса, волновые функции которых не являются ни точными, ни приближенными решениями волнового уравнения для молекулы при истинных межатомных расстояниях в ней (10).

Проведенное рассмотрение иллюстрирует также полную необоснованность отождествления теории резонанса с вариационным расчетным методом. Этот метод представляет собой способ нахождения приближенного решения задачи о стационарных состояниях атомных и молекулярных систем. Представление ψ в виде $\sum_k c_k \psi_k$ имеет смысл

обычного разложения функции в строку, когда решением является вся строка в целом, а отнюдь не каждый отдельный ее член. Тот факт, что энергия системы в состоянии ψ оказывается меньшей, чем при формальном подсчете ее для каждого из слагаемых ψ_i , представляет собой очевидное следствие вариационного расчета, ибо коэффициенты этой суммы найдены из условия минимума E . Ничего специфически квантовомеханического в этом последнем результате нет. Аналогично можно было бы, например, рассчитать в классической оптике задачу о траектории света в среде с переменным показателем преломления, основываясь на вариационном принципе Ферма⁽¹⁸⁾. Если провести ось абсцисс через начальную точку A и конечную точку B светового луча и искать траекторию $y = f(x)$ в виде строки $f(x) = \sum_{n=1}^N c_n \sin \frac{n\pi x}{b}$, где b — расстояние AB , то, начиная от опреде-

ленного N , чем больше членов мы возьмем в этой сумме, тем точнее будет аппроксимация точного решения и тем меньше будет рассчитанное по Ферма время распространения света от A до B^* .

Утверждать, что в молекулах происходит уменьшение энергии вследствие резонанса «предельных структур», имеет не больше смысла, чем утверждать, что в оптике происходит уменьшение времени распространения света из A в B вследствие резонанса «предельных траекторий».

На примере задачи об атоме водорода видно, что представления теории резонанса-мезомерии отнюдь не специфичны для сложных молекул, а возникают в полном объеме при неправильной трактовке вариационного расчета любой микросистемы. Они не имеют ничего общего с квантовой механикой.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
29 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Паулинг, Природа химической связи, 1947, § 3. ² Дж. Уэланд, Теория резонанса и ее применение в органической химии, 1948, стр. 16. ³ Состояние теории химического строения в органической химии, Стенограф. отчет Всесоюз. совещ. 11—14 VI 1951 г., Изд. АН СССР, 1952. ⁴ Н. Д. Соколов, Усп. хим., 18, 697 (1949). ⁵ В. М. Татевский, М. И. Шахпаронов, Вопросы философии, № 3, 176 (1949). ⁶ В. М. Татевский, ЖФХ, 24, 597 (1950). ⁷ А. Н. Теренин, Стенограф. отчет Всесоюз. совещ. 11—14 VI 1951 г., Изд. АН СССР, 1952, стр. 31. ⁸ В. К. Семенченко, там же, стр. 132. ⁹ М. И. Шахпаронов, там же, стр. 184. ¹⁰ Э. И. Адирович, там же, стр. 246. ¹¹ М. И. Батуев, Вопросы философии, № 2, 78 (1951). ¹² М. И. Батуев, Стенограф. отчет Всесоюз. совещ. 11—14 VI 1951 г., Изд. АН СССР, 1952, стр. 205. ¹³ М. И. Батуев, ЖФХ, № 11 (1952). ¹⁴ Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, 1949, § 50, § 15. ¹⁵ Э. В. Шпольский, Атомная физика, 1, 1951, §§ 139—142; 2, 1951, § 183. ¹⁶ Л. Ландау, Л. Пятагорский, Механика, 1940, § 14. ¹⁷ И. И. Привалов, Ряды Фурье, 1934, § 21. ¹⁸ К. Шефер, Оптика, 1938, § 93.

* В пределе при $N \rightarrow \infty$ получается точное решение, соответствующее минимуму времени распространения света.