ДИСКУССИЯ

О ТЕОРИИ РЕЗОНАНСА *

В. М. Татевский

За последние 10—15 лет некоторые американские физико-химики (Паулинг [1], Уэланд [2] и др.) усиленно пропагандируют так называемую «теорию резонанса». Отдельные советские физико-химики, не подвергнув критическому анализу философское и физическое содержание этой теории, широко использовали ее в своих работах и пытались представить ее как необходимое следствие основных положений квантовой механики и современных физических представлений о свойствах микросистем.

В 1946 г. вышла книга Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной «Химическая связь и строение молекул» [3], посвященная в основном вопросам природы химической связи и, в частности, «теории резонанса» и применению ее к химическим проблемам. В книге сделана попытка использовать «теорию резонанса» как рабочий аппарат для решения широкого круга химических проблем и представить ее как универсальную теорию, позволяющую решать основные вопросы физической, органической и неорганической химии.

Приложение и популяризация «теории резонанса» представляют собой основное содержание научной деятельности авторов книги. Поэтому анализ содержания этой теории является одновременно анализом всего научного направления, представляемого авторами книги, и позволяет составить о нем определенное мнение.

Идеи, представления и приложения «теории резонанса» занимают в книге Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной, а также в книгах Паулинга и Уэланда центральное место. Эти авторы пытаются использовать теорию резонанса для объяснения закономерностей и особенностей в геометрической конфигурации, величине межатомных расстояний, энергиях образования, дипольных моментах, колебательных и электронных спектрах и других свойствах многочисленных химических соединений.

При этом теория резонанса изображается как необходимый результат современных квантовомеханических представлений. По этому поводу Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина пишут: «Резонанс валентных структур это не ad hoc придуманная гипотеза, а необходимое следствие волновых свойств электрона» (стр. 105).

В главе II (стр. 72) эти авторы утверждают, что в молекулярном ионе H_2^+ «имеет место суперпозиция или резонанс состояний» и, таким образом, пытаются связать теорию резонанса с принципом суперпозиции состояний в квантовой механике.

В этой же главе говорится о «резонансе» как о явлении, играющем огромную роль в химии.

Посмотрим, как обосновывают эту «теорию» Паулинг и Уэланд. Пытаясь обосновать теорию резонанса, Паулинг пишет:

«В квантовой механике есть один фундаментальный принцип, имеющий существенное значение для большинства вопросов, относящихся к основным состояниям молекул. Этот принцип лежит в основе концепции резонанса» (Паулинг, «Природа химической связи» стр. 19).

И далее: «Интересующий нас фундаментальный принцип квантовой механики утверждает, что значение энергии W_0, рассчитанное по уравнениям квантовой механики при помощи правильной волновой функции для основного состояния системы, меньше значений, вычисленных с любыми другими возможными волновыми функциями; следовательно, из всех мыслимых структур истинной структурой основного состояния системы является та, при которой система обладает максимальной стабильностью» (стр. 19—20).

Само по себе утверждение о том, что значение энергии, вычисленное с истинной собственной функцией основного состояния молекулы, всегда ниже значений энергии, вычисленных с какими-либо другими функциями тех же переменных, верно.

Ошибочно, однако, как это будет показано нами ниже, утверждение Паулинга о том, что это положение обосновывает основной принцип теории резонанса.

---

* Статья является расширенным изложением содержания докладов автора на секции физической химии ВХО им. Д. И. Менделеева 3. XI. 1949 г. и в ИОНХ АН СССР 25. XI. 1949 г. Критику теории резонанса см. также [9].

Следует отметить, что, помимо приведенной выше цитаты, Паулинг в своей книге «Природа химической связи», специально посвященной теории резонанса, нигде даже не пытается дать физического обоснования этой теории.

Уэланд [2] полностью отказывается от попытки строгого обоснования теории резонанса и ограничивается пояснением ее содержания. Все же в одном из замечаний Уэланд говорит, что «существование резонанса является лишь следствием основных уравнений квантовой механики» (стр. 19). Сам Уэланд пишет, что он жертвует строгим обоснованием теории с целью сделать изложение более доступным для химиков однако на самом деле эта «жертва» Уэланда объясняется несостоятельностью теории резонанса, несостоятельностью, которую он хочет замолчать.

Таким образом, сторонники теории резонанса утверждают, что в основе этой теории лежат основные принципы квантовой механики и современные физические представления о свойствах микрочастиц и микросистем.

Следует отметить, что все указанные выше авторы не могут провести эти точки зрения последовательно и в ряде мест сами вынуждены признать несостоятельность утверждений, содержащихся в приведенных выше цитатах.

Так, на стр. 73 своей книги Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина пишут: «Реальное облако (речь идет о так называемом электронном облаке. — *В. Т.*) в молекуле, конечно, одно и разложение его на три структуры это не что иное, как апелляция к более простым образам».

Здесь «резонанс» уже не «необходимое следствие волновых свойств электрона», и не «явление», а «апелляция к более простым образам».

Каково физическое и философское содержание такой «апелляции» и что представляют собой эти «более простые образы», мы разберем ниже.

На стр. 132 авторы снова вынуждены признать, что «электронное облако реальной связи, конечно, одно. Разложение его на гомеополярную, гетерополярную и переходную составные части является лишь приближенным способом описания».

Обращаясь к изложению Паулинга, находим по этому вопросу следующее: «Необходимо указать, что, используя концепцию резонанса, мы допускаем некоторые элементы произвола, связанные с выбором начальных структур I, II, III, IV и т. д. в качестве основы для рассмотрения основного состояния системы (Паулинг, «Природа химической связи», стр. 22)..

В книге Уэланда на стр. 49 сказано: «из предыдущего видно, что идея резонанса является умозрительной концепцией в большей степени, чем другие физические теории. Она не отражает какого-либо внутреннего свойства самой молекулы, а является математическим способом, изобретенным физиком или химиком для собственного удобства».

Эти отдельные высказывания, в которых сторонники теории резонанса вынуждены признать несостоятельность утверждений о том, что «резонанс валентных структур» есть необходимое следствие волновых свойств электрона или основных уравнений и принципов квантовой механики, что «резонанс» есть «явление», играющее огромную роль в химии, не играют в указанных книгах существенной роли.

Лейтмотив этих книг — изображение теории резонанса как логического следствия основных положений квантовой механики и как универсальной теории в химическом учении о строении вещества.

После этих замечаний перейдем к рассмотрению химического и физического содержания этой теории.

Теория резонанса полностью отрицает теорию химического строения А. М. Бутлерова

Рассмотрим прежде всего содержание этой теории с точки зрения вводимых ею новых химических представлений и ее отношения к предшествующим ей химическим теориям строения и прежде всего к важнейшей из них — теории химического строения одного из величайших русских химиков А. М. Бутлерова.

Не останавливаясь на всех сторонах учения А. М. Бутлерова, рассмотрим содержание только основных положений этого учения.

Первое положение отвечает на вопрос о том, является ли молекула совокупностью атомов, в которой каждый данный атом связан с каждым другим силами химического взаимодействия, или главные качественные специфичные силы химического взаимодействия действуют только между некоторыми определенными атомами в молекуле, а остальные взаимодействия атомов являются вторичными, дополнительными.

Это, следовательно, вопрос о порядке сцепления атомов химическими силами в молекуле.

Теория А. М. Бутлерова решает этот вопрос в том смысле, что в молекуле существует определенный порядок сцепления атомов, т. е. что качественно специфические химические силы, определяющие главные, основные черты химического строения молекулы, действуют только между определенными атомами в молекуле, а остальные взаимодействия атомов носят вторичный, побочный характер.

Приведем высказывание самого А. М. Бутлерова по этому вопросу.

Рассматривая вопрос о химическом строении молекул метана, четыреххлористого углерода и молекул хлористого метила, хлористого метилена и хлороформа, стоящих между метаном и четыреххлористым углеродом по числу атомов водорода, замещенных атомами хлора, А. М. Бутлеров в своей знаменитой речи «Современное значение учения о химическом строении» [4] говорил: «Ясно, что рассматривая в первом из этих тел

$$CH_4,\quad CH_3Cl,\quad CH_2Cl_2,\quad CHCl_3,\quad CCl_4$$

каждый атом водорода, как находящийся в химической зависимости от атома угля, т. е., как соединенный с углем, и приняв то же самое для атомов хлора в четыреххлористом углероде, мы должны допустить, что в промежуточных веществах с атомом угля соединены, с одной стороны, атомы водорода, а с другой стороны, атомы хлора. Мы принуждены таким образом притти к рассматриванию *порядка химической связи, существующей между атомами* в частице (курсив наш.—*В. Т.*), а это и есть *химическое строение вещества*» (курсив А. М. Бутлерова) (стр. 81—82.)

В докладе «О химическом строении тел» А. М. Бутлеров говорит:

«Если попытаться теперь определить химическое строение веществ и если нам удастся выразить его нашими формулами, то формулы эти будут хотя еще не вполне, но до известной степени настоящими рациональными формулами. Для каждого тела возможна будет в этом смысле лишь одна рациональная формула...» [11].

В курсе «Альдегиды, кетоны и нитропроизводные жирного ряда» [12] он пишет по поводу объяснения изомерии органических соединений:

«Вот для объяснения подобных случаев изомерии и внесено было в науку *понятие о химическом строении, показывающее, в каком порядке элементарные пай распределяют свое химическое* действие» (стр. 9) (курсив наш.— *В. Т.*)

Положение о наличии определенного порядка сцепления атомов в молекуле, изображаемого одной структурной формулой, лежит в основании всей практической химии и, особенно, химии органической.

Порядок сцепления атомов в молекуле может быть отображен в различных формах графического изображения химического строения молекулы, показывающих, какие атомы связаны главными, основными, определяющими химическое строение, силами химического взаимодействия.

Сам А. М. Бутлеров широко пользовался разнообразными способами изображения химического строения, а не только формулами Купера, широко распространенными в настоящее время, в которых химические связи между атомами изображаются черточками. Некоторые из этих формул, с одной стороны, передавали порядок сцепления атомов в молекуле, с другой стороны, оставляли известную свободу в решении вопроса о кратности связи в том смысле, что связи не изображались черточками, а следовательно, не классифицировались столь грубо, как в обычном широко распространившемся позднее методе изображения химического строения при помощи структурных формул, в котором связи классифицируются на ординарные (простые), двойные, тройные и т. д. и изображаются соответственно одной, двумя или тремя черточками.

С другой стороны, А. М. Бутлеров не отрицал возможности и целесообразности использования обычных структурных формул для отображения химического строения молекул. Обычные структурные формулы используются А. М. Бутлеровым в ряде работ.

Второе положение теории химического строения отвечает на вопрос о валентности атома в молекуле.

Это положение структурной теории утверждает, что в каждом химическом соединении атом имеет определенную валентность (не обязательно постоянную во всех соединениях данного элемента) и, следовательно, при наличии химической связи между атомами с валентностью большей единицы, могут иметь место кратные связи — двойные, тройные и т. д.

В той же речи А. М. Бутлеров говорит следующее по этому вопросу:

«...мы вовсе не нуждаемся в постоянной насыщаемости атомов; для нас важно только знать атомность элемента в данном случае, т. е. каким запасом химического влияния действует известный атом в данной химической частице. Совершенно напрасно с учением о химическом строении соединяют понятие о постоянной атомности элементов. Если насыщение элементарного атома будет в одном случае достигать одной, а в другом — другой степени, то от этого ничуть не уменьшится необходимость говорить в обоих случаях о химическом строении частицы» [4] (стр. 83).

Вопрос о кратности химической связи (ординарные, двойные, тройные связи), естественно, связан с вопросом о валентности атомов, входящих в молекулу, и о распределении и насыщении всего валентного химического сродства данного атома в рассматриваемой молекуле между другими атомами, с которыми он связан силами химического взаимодействия.

По вопросу о валентности атома углерода А. М. Бутлеров писал:

«...что касается углерода, то здесь в огромном большинстве случаев вопрос о величине насыщаемости не подлежит сомнению, и основное положение, к которому мы приходим, состоит в том, что во всех частицах, заключающих, кроме угля, один одно-

атомные элементы, эти последние все соединены или связаны непосредственно с углем» (там же, стр. 83—84).

Таким образом, А. М. Бутлеров говорит о том, что «в огромном большинстве случаев» углерод является четырехвалентным элементом, не решая, однако, этого вопроса для всех соединений.

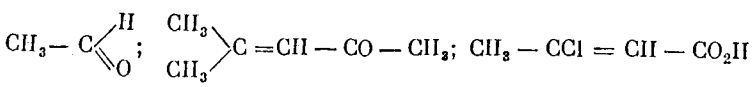
Исходя из четырехвалентности углерода, А. М. Бутлеров говорит о фосгене, что атом углерода в фосгене

$$OCCl_2$$

насыщается наполовину атомом кислорода, наполовину двумя атомами хлора.

Отсюда следует, принимая валентность атома кислорода равной двум, что между атомом углерода и кислорода в фосгене существует двойная связь.

Формулы с двойными связями для ряда соединений довольно часто используются Бутлеровым. Например, в курсе «Альдегиды, кетоны и нитропроизводные» [12] он пользуется следующими формулами:



и другими.

Следовательно, существование кратных связей не противоречит взглядам А. М. Бутлерова. Однако было бы неверно утверждать, что основные положения теории химического строения А. М. Бутлерова требуют обязательно целочисленной кратности связи.

Широко распространившийся позже способ написания структурных формул, в котором химические связи изображались черточками, причем ординарная связь одной черточкой, двойная связь двумя и т. д., естественно ограничил возможность отобразить в структурной формуле особенности химической связи, со стороны ее кратности, только связями целочисленной кратности. Однако этот способ отображения химического строения не связан неразрывно с существом теории химического строения.

Основное положение теории химического строения состоит лишь в том, что в каждой молекуле имеется определенный порядок связи атомов химическими силами, отображаемый одной формулой строения.

Это основное положение теории А. М. Бутлерова отражает тот факт, что молекула представляет собой качественно определенную единую частицу, обладающую одним определенным специфическим для каждой молекулы строением, в главных чертах определяющимся порядком сцепления атомов силами химической валентности, т. е. главными, основными взаимодействиями атомов.

Что касается отображения свойств молекулы при помощи того или другого способа написания формулы строения, то к такому способу отображения должно быть предъявлено единственное требование: чтобы он передавал правильно наиболее существенные особенности химического строения молекулы и прежде всего основное свойство — существование одного определенного порядка связи атомов.

В остальном детали графического изображения химического строения молекулы не предопределяются теорией химического строения и должны выбираться в зависимости от свойств и реального состояния молекулы, в зависимости от тех особенностей ее химического строения, которые должны быть переданы формулой химического строения.

Однако в дальнейшем практическом применении теории химического строения эта широта взглядов А. М. Бутлерова была в значительной степени утрачена. Это обстоятельство может быть связано с тем фактом, что для отображения свойств огромного большинства органических соединений оказался вполне удовлетворительным и чрезвычайно наглядным способ отображения химического строения при помощи структурных формул с валентными черточками.

Когда же попытки применения этого ограниченного способа отображения химического строения к ряду молекул (например бензол и другие ароматические соединения) привели к тому, что соответствующие структурные формулы не могли удовлетворительно отобразить свойств указанных молекул, то причину этого многие авторы стали искать не в ограниченности использованного способа отображения — структурных формул с валентными черточками, способных отображать только связи целочисленной кратности, а в несовершенстве самой теории химического строения.

Это неверное мнение могло возникнуть в результате того, что одна из возможных форм отображения химического строения была возведена в абсолют и приравнена всему содержанию учения о химическом строении.

Следовательно, что касается вопроса о кратности химической связи, то, как мы видели, решать этот вопрос в том смысле, что допускать только связи целочисленной кратности, это значит возводить язык упрощенных структурных формул, частного способа отображения химического строения молекулы, в абсолют, искусственно переносить ограниченность определенного частного способа выражения свойств молекул, одного из способов, допускаемых учением о химическом строении, на все это учение.

Необходимо отметить далее, что учение А. М. Бутлерова не ограничилось положением о существовании определенного порядка сцепления атомов в молекуле, определяе-

мого главными взаимодействиями атомов и в свою очередь определяющего основные, специфические для каждой молекулы особенности ее химического строения.

А. М. Бутлеров ясно указывал, что помимо этих главных, основных взаимодействий атомов между атомами существуют дополнительные побочные влияния, приводящие к появлению дополнительных специфических черт отдельных молекул, определяющих детали и оттенки в химическом строении отдельных молекул, отображающих взаимное влияние атомов и функциональных групп, не связанных непосредственно главными специфичными химическими валентными взаимодействиями.

По этому вопросу А. М. Бутлеров писал: «Если водород и хлор,— положим по два атома каждого,— связаны с атомом угля, то из этого действительно следует, что они здесь не зависят один от другого в той степени, как от угля, между ними нет той зависимости, той связи, какая существует в частице соляной кислоты: как хлор, так и водород зависят здесь от угля приблизительно так же, как в частице CH_4 и в частице CCl_4. Но следует ли из этого, что в соединении CH_2Cl_2 между водородом и хлором нет никакой зависимости?

Я отвечаю на это решительным отрицанием. Напротив, известная зависимость, хотя несравненно менее тесная, чем в хлороводороде,— зависимость другой категории,— между ними несомненно существует» [4] (стр. 84).

«Итак, совершенно неосновательно упрекают учение о химическом строении в том, что оно, рассматривая порядок связи между элементарными атомами в частице, ведет к игнорированию взаимного влияния тех атомов, которые между собой, как выражаются обыкновенно, непосредственно не соединены» (там же, стр. 85).

В другом месте [12] он пишет по этому вопросу следующее:

«Сюда примыкает еще и следующий вопрос: когда два вещества, действуя одно на другое, входят в новое соединение, то изменяется ли при этом отношение их составных частей, т. е. одинакова ли, например, группа C_2H_5 в $C_2H_5(HO)$, $(C_2H_5)_2O$ и в других соединениях? Понятное дело, никому в голову не придет утверждать, что подобного рода изменение не имеет места: ведь пространство, занимаемое $C_2H_5(HO)$ и $(C_2H_5)_2O$ в парообразном состоянии, совершенно одинаково, а количество (C_2H_5) далеко не то же; следовательно, взаимное расстояние входящих атомов изменилось.

Итак, какая-нибудь группа, встречающаяся в целом ряде производных, не является неизменяемой в химическом и физическом отношении. Но, все-таки, группы, подобные C_2H_5, NO_2— передаются неизменными в целом ряде реакций и в этом нет никакого противоречия с только что высказанным. Если бы, например, все тела солнечной системы были удалены на двойное расстояние, то общий закон их движения сохранился бы и относительные скорости были бы те же самые, как и теперь. Так точно и CH_3, входя в целый ряд соединений, занимает большее или меньшее пространство и представляет различную способность к обмену, но главные отношения CH_3 все-таки сохраняются» (стр. 10—11).

Учение А. М. Бутлерова, как мы видим, было чрезвычайно глубоким и охватывало не только главные черты химического строения молекул, но формулировало ряд представлений и положений о дополнительных, тонких, детальных отличиях в химическом строении, обязанных взаимным влиянием «непосредственно» не связанных атомов.

Для этого учения характерно, кроме того, рассмотрение молекулы как динамической системы.

«Итак,— говорит А. М. Бутлеров [12],— формула выражает только определенные химические взаимодействия элементарных атомов; сущность этой зависимости мы не знаем, но во всяком случае, это не есть зависимость покоя, а зависимость движения, может быть весьма разнообразного, причем мы должны признать существование известного среднего положения общего молекулярного движения» (стр. 12). И далее:

«резюмируя все вышеизложенное, мы приходим к тому заключению: что между известными нами в частице существует более грубая химическая зависимость, которая, несколько изменяясь, все-таки сохраняется в главных частях в целом ряде соединений; сущность этой зависимости состоит, во всяком случае, в определенной зависимости движения» (стр. 13).

Касаясь вопроса о путях развития химических представлений, в частности представления о химическом соединении, А. М. Бутлеров пишет: «Я не могу разделить того убеждения, что понятие о химическом соединении мало ушло вперед со времен электрохимической теории.

Напротив, оно изменилось в самых существенных чертах, изменилось, благодаря по преимуществу развитию не самой химии, а механической теории тепла,— развитию понятия об энергии вообще и, в частности, о том необъятном запасе движения, который присущ атомам и который мы можем назвать химическою энергиею» ([4] стр. 77).

Эта динамическая точка зрения А. М. Бутлерова на молекулу явилась гениальным предвосхищением современных представлений о молекуле, как о сложнейшей динамической системе, представлений, которые получили полное развитие только после создания новых экспериментальных методов исследования, создания современного физико-химического учения о строении молекул уже в XX веке.

Стоит особо подчеркнуть тот факт, что А. М. Бутлеров в развитии своих взглядов опирался не только на данные химии, но также и на успехи и достижения совре-

менной ему физики и, в частности, в приведенной цитате он ясно указывает на ведущую роль механической теории тепла в развитии представления о «химической энергии».

Развивая приведенные выше мысли о молекуле, как о сложной динамической системе, А. М. Бутлеров пишет далее: «Мне достаточно только напомнить, что в настоящее время мы смотрим на химическое соединение не как на что-либо мертвое, неподвижное, мы принимаем, напротив, что оно одарено постоянным движением, заключенным в его самых мельчайших частичках, частные взаимные отношения которых подлежат постоянным переменам, суммируясь при этом в некоторый постоянный средний результата».

«Само собой разумеется, что ближе мы не знаем еще рода движения, составляющего запас химической энергии, но мы не сомневаемся, что это движение атомам присуще, и то, что мы называем процессом химического соединения, есть изменение в состоянии этого движения».

«Для нас совершенно достаточно будет, если мы остановимся на таком положении, которое, я думаю, оспаривать трудно; а именно: химическое соединение представляет определенную зависимость движений атомов составных частей» (там же, стр. 77—78).

Касаясь вопроса о путях дальнейшего развития теории химического строения, А. М. Бутлеров говорит: «Само собой разумеется, что, когда мы будем знать ближе натуру химической энергии, самый род атомного движения,— когда законы механики получат и здесь приложение,— тогда учение о химическом строении падет, как падали прежние химические теории, но, подобно большинству этих теорий, оно падает не для того, чтобы исчезнуть, а для того, чтобы войти в измененном виде в круг новых и более широких воззрений» (там же, стр. 100).

В этом высказывании А. М. Бутлерова ясно проводится та мысль, что дальнейшее развитие теории химического строения должно состоять прежде всего в детальном исследовании молекулы как динамической системы, в детальном исследовании внутренних составных частей молекулы, в установлении связи, закономерностей между спецификой внутренних движений в молекуле и ее свойствами и реакциями.

А. М. Бутлеров говорит, что «учение о химическом строении падет... для того, чтобы войти в измененном виде в круг новых и более широких воззрений», когда законы механики получат свое приложение к внутренним движениям в молекуле.

Суть этой мысли А. М. Бутлерова в том, что основной путь развития созданной им теории химического строения он видит не только в изучении качественной специфики внутренних движений в молекуле, но в приложении к этим движениям количественных законов механики, в создании количественной теории химического строения.

Эти гениальные мысли А. М. Бутлерова предвосхитили в общих чертах все дальнейшее развитие учения о строении молекул на протяжении девяноста лет, развития, которое явилось осуществлением программы, намеченной в общих чертах автором теории химического строения.

После открытия сложного строения атома (ядро и электроны) и выяснения особо важной роли валентных электронов атомов в молекуле, помимо изучения внутренних движений и состояний атомов и групп атомов в молекуле — задачи, совершенно четко указанной А. М. Бутлеровым, возникла новая задача — изучения движений и состояний валентных электронов.

Как и предвидел А. М. Бутлеров, громадную и часто ведущую роль в развитии теории химического строения на протяжении всего этого периода сыграли именно те методы исследования и полученные с их помощью результаты, которые позволили раскрыть более полно, чем это было возможно во времена Бутлерова, качественную специфичность и дать количественную меру взаимных отношений атомов и электронов в молекуле — пространственных, энергетических, электрических, магнитных и других, специфику внутримолекулярных движений и их законы, процессы, происходящие в молекулах при изменении физических условий их существования (среда, температура, давление и т. д.), и при протекании акта химической реакции.

Огромную роль в этом отношении сыграли новые методы исследования молекул, не известные во времена А. М. Бутлерова.

Важнейшие из этих методов — термохимические, спектроскопические, электрографические, рентгенографические, электрические, фотохимические, магнитные и другие, будучи первоначально развиты физиками, в настоящее время так прочно вошли в арсенал современного химического учения о строении молекул,— современного этапа развития теории химического строения А. М. Бутлерова, — что должны рассматриваться как такие же основные орудия химического познания, как и классические методы химии.

В настоящее время, когда мы наряду с классическими методами химического исследования располагаем этими новыми мощными методами исследования химических частиц и процессов их превращения, давно и прочно вошедшими в арсенал химической науки и часто неверно рассматривающимися как инородные и внешние для химии — «физические методы исследования», когда создана та механика микрочастиц, к созданию которой А. М. Бутлеров стремился — квантовая механика,— нет препятствий дальнейшему развитию теории химического строения по тому пути, по которому она успешно развивается уже несколько десятков лет и который был с такой гениальностью предугадан А. М. Бутлеровым.

Подробный анализ учения А. М. Бутлерова дан Ю. А. Ждановым [8].

Наиболее важно для нас основное положение теории химического строения А. М. Бутлерова об определенном порядке сцепления атомов в молекуле главными силами химического взаимодействия, о единстве молекулы как химической частице, положение о том, что основные черты химического строения молекулы отображаются одной определенной формулой строения.

Из сказанного ясно, что основное положение теории А. М. Бутлерова о том, что существует определенный порядок сцепления атомов в молекуле при помощи химических сил, отображаемый одной определенной формулой химического строения, оказывается верным всегда, когда дело идет о молекулах, как индивидуальных химических частицах, в частности об органических молекулах, и что это положение теории А. М. Бутлерова должно быть сохранено во всякой теории строения соединений, претендующей на общность и используемой специально в области органической химии.

Можно сказать вслед за А. М. Бутлеровым, что отрицать основное положение теории химического строения это то же, что отрицать приложимость понятия «молекулы» к органическим соединениям, это значило бы погрузить химию, и особенно органическую, в хаос.

«Я утверждаю,— писал А. М. Бутлеров,— что понятие о химическом строении может быть прилагаемо всюду там, где прилагается строго понятие об определении химической частицы вещества. Вместе с последним оно возникает, вместе с ним и падает (там же, стр. 103).

Как же относится к указанному выше основному положению теории А. М Бутлерова «теория резонанса»?

Все сторонники этой теории согласны по этому вопросу. Все они полностью отрицают основное положение теории А. М. Бутлерова. Так, Уэланд пишет: «истинное состояние молекулы не идентично с состоянием, изображаемым одной классической валентной структурой, а является промежуточным между состояниями, изображаемыми двумя или несколькими валентными структурами». Подобные высказывания Паулинга были приведены выше.

Если вспомнить, что согласно высказываниям Паулинга и Уэланда, приведенным выше, используемые в «теории резонанса» резонирующие структуры могут быть выбраны произвольно и выбор их определяется только удобством, то становится ясно, что изображение молекулы несколькими структурными формулами согласно «теории резонанса» не имеет ничего общего с истинным реальным состоянием молекулы.

Таким образом, «теорией резонанса» полностью отрицается все содержание учения А. М. Бутлерова.

Точка зрения Я. К. Сыркина, М. Е. Дяткиной и Д. А. Бочвара ни в чем существенном не отличается от этих утверждений Паулинга и Уэланда.

Какой химик согласится принять теорию, которая предлагает ему выдумывать многочисленные структурные формулы, руководствуясь не стремлением отобразить свойства реальной молекулы, а соображениями «удобства», формулы, по поводу которых авторы и сторонники теории сами утверждают, что они не имеют отношения к действительным особенностям строения молекул и являются умозрительными?

Какой химик, и в особенности химик-органик, согласится с тем, что структурные формулы А. М. Бутлерова не отображают в основном правильно свойств десятков, сотен, тысяч органических соединений, не отражают реальных свойств молекул?

К чести советских химиков надо сказать, что именно советские химики первыми подвергли глубокому критическому анализу содержание теории резонанса [9].

Понятие «состояния» в квантовой механике и принцип суперпозиции состояний

Состояние системы, содержащей N частиц, например молекулы или иона, определяется в квантовой механике некоторой функцией, так называемой волновой функцией

$$\Psi (x_1, y, z_1, \ldots, x_N, y_N, z_N, t),$$

зависящей от координат всех частиц и времени. Условно зависимость от координат частиц мы будем в дальнейшем обозначать одной координатой x. Функция $\Psi (x, t)$ удовлетворяет полному уравнению Шредингера, содержащему время

$$ih \frac{\partial \Psi (x, t)}{\partial t} = H (x, t) \Psi (x, t), \qquad (1)$$

где $H(x, t)$ — квантовомеханический оператор Гамильтона; $h = \frac{h}{2\pi}$, а h — постоянная Планка.

В интересующих нас задачах квантовой химии оператор Гамильтона не зависит от времени и является оператором полной энергии системы:

$$H = H(x).$$

Все возможные состояния системы по отношению к оператору энергии $H(x)$ делятся на два рода — стационарные состояния или собственные состояния оператора $H(x)$ и нестационарные или несобственные состояния оператора $H(x)$.

Каждое конкретное стационарное состояние определяется энергией этого состояния E_n и функцией $\psi_n(x)$, удовлетворяющей уравнению Шредингера, не содержащему времени

$$H(x)\,\psi_n(x) = E_n\,\psi_n(x). \tag{2}$$

Ниже для краткости функции $\psi_n(x)$ мы будем называть амплитудными функциями.

Полная функция $\Psi_n(x, t)$, определяющая стационарное состояние с энергией E_n, имеет вид

$$\Psi_n(x, t) = \psi_n(x)\, e^{-\frac{iE_n}{\hbar}t}. \tag{3}$$

В дальнейшем мы будем рассматривать лишь тот наиболее простой случай, когда значения энергии различных стационарных состояний составляют бесконечный ряд

$$E_0 \leqslant E_1 \leqslant E_2 \ldots \leqslant E_n \leqslant \ldots.$$

Произвольное состояние системы, волновая функция которого удовлетворяет полному уравнению Шредингера (1) при условии, что оператор Гамильтона не зависит от времени, может быть определено волновой функцией $\Psi(x, t)$, которая может быть представлена как линейная комбинация функции $\Psi_n(x, t)$

$$\Psi(x, t) = \sum_n C_n\,\psi_n(x)\, e^{-\frac{iE_n}{\hbar}t}. \tag{4}$$

где C_n — постоянные.

Такое состояние системы будет нестационарным, если хотя бы два значения энергии E_n — различные. В состоянии, определяющемся (4), энергия системы, вообще говоря (при различных E_n), не будет иметь определенного значения.

При измерении энергии системы, находящейся в состоянии (4), мы можем получить каждое из значений E_n с вероятностью, равной квадрату модуля соответствующего коэффициента C_n.

Если два или несколько состояний системы имеют одинаковую энергию, то такие состояния называются вырожденными.

Если функция $\Psi(x, t)$ типа (4) строится из собственных функций ряда вырожденных состояний ($E_n = E$, $n = 0, 1, 2, \ldots$), то состояние системы, определяющееся такой функцией $\Psi(x, t)$,

$$\Psi(x, t) = \sum_n C_n\,\psi_n(x)\, e^{-\frac{iE}{\hbar}t} = \left\{\sum_n C_n\,\psi_n(x)\right\} e^{-\frac{iE}{\hbar}t}, \tag{5}$$

будет стационарным.

В квантовохимических задачах рассматриваются обычно только стационарные состояния химических частиц, причем преимущественно основное стационарное состояние.

Такие состояния являются собственными состояниями оператора энергии $H(x)$, т. е. при измерении энергии заданного состояния такого типа (определенного некоторой функцией $\Psi_n(x, t)$), мы всегда с вероятностью, равной единице, получим значение энергии E_n, являющееся собственным значением оператора $H(x)$ для функции $\Psi_n(x, t)$.

В силу того что состояния системы, рассматриваемые в квантовой химии, являются собственными состояниями оператора энергии, этот оператор оказывается наиболее важным при рассмотрении квантовохимических задач.

Из других операторов существенное значение для квантовохимических задач имеют операторы проекции полного спина системы на произвольное направление (под которым в дальнейшем мы будем всегда подразумевать направление оси OZ) S_z и оператор квадрата полного спина S^2.

Для квантовохимических задач эти операторы коммутируют с оператором полной энергии, и поэтому функции, определяющие стационарные состояния системы, могут

быть выбраны так, что они будут собственными функциями всех трех операторов $H(x)$, S_z и S^2.

Среди других операторов квантовохимической задачи могут быть операторы, и не коммутирующие с оператором энергии данной задачи. Для таких операторов стационарные состояния, и в том числе основное состояние, не будет собственным состоянием рассматриваемого оператора.

В этом случае функции $\Psi_n(x, t)$ или $\psi_n(x)$ некоторого стационарного состояния (при $n = 0$ — основного) могут быть разложены по системе собственных функций выбранного оператора, не коммутирующего с оператором энергии.

Обозначив замкнутую систему ортогональных нормированных собственных функций некоторого независящего от времени оператора $L(x)$ данной задачи* через

$$\psi_m(x) \quad (m = 1, 2, \ldots),$$

получим разложения для $\Psi_n(x, t)$ и $\psi_n(x)$ в виде

$$\Psi_n(x, t) = \sum_m C_{mn}(t)\, \psi_m(x), \tag{6}$$

где

$$C_{mn}(t) = \int \psi_m^*(x)\, \Psi_n(x, t)\, dx \tag{7}$$

и

$$\psi_n(x) = \sum_m C_{mn}\, \psi_m(x), \tag{8}$$

где

$$C_{mn} = \int \psi_m^*(x)\, \psi_n(x)\, dx. \tag{9}$$

Физический смысл такого разложения состоит в том, что если состояние системы не является собственным состоянием оператора $L(x)$, то при измерении механической величины, соответствующей оператору $L(x)$ для системы в данном состоянии, мы переводим систему из данного состояния, несобственного для оператора $L(x)$, в одно из собственных состояний оператора $L(x)$, имеющее определенное значение L_m измеряемой механической величиной, соответствующей оператору $L(x)$.

При этом вероятность получить при измерении данной механической величины для системы, находящейся в несобственном состоянии оператора $L(x)$, одно из собственных значений оператора $L(x)$, например значение L_m, равно произведению $C_m^* C_m$, где C_m^* — величина, комплексно сопряженная с C_m.

Если состояние системы задано при помощи функции, не являющейся собственной функцией некоторого оператора $L(x)$ данной задачи, то оно может быть представлено как суперпозиция состояний, определяющихся собственными функциями оператора $L(x)$ и являющихся собственными состояниями оператора $L(x)$. Это следует из того, что $\Psi(x, t)$ может быть представлена в виде

$$\Psi(x, t) = \sum_m C_m(t)\, \psi_m(x), \tag{10}$$

где $\psi_m(x)$—собственные функции оператора L, принадлежащие собственным значениям L_m.

Однако $\Psi(x, t)$ не будет новой собственной функцией оператора $L(x)$, так как она не удовлетворяет уравнению $L\Psi = L\Psi$. Между собственными функциями $\psi_m(x)$ оператора $L(x)$ и функцией $\Psi(x, t)$ имеется линейная зависимость (10), так называемая суперпозиционная связь.

Если в качестве оператора $L(x)$ взят оператор энергии $H(x)$, то собственными функциями этого оператора, определяющими собственные состояния оператора $H(x)$, будут функции $\Psi_n(x, t)$ (3), а функция (4), или в частном случае вырождения собственных состояний функции (5), определяют несобственные состояния оператора $H(x)$, которые могут быть представлены как наложение (суперпозиция) собственных состояний оператора $H(x)$, определяющихся функциями $\Psi_n(x, t)$ (3).

Уравнения (6), (8) и (10), а в частном случае оператора $H(x)$ уравнение (4), дают математическое выражение принципа суперпозиции состояний в квантовой механике.

Сущность этого принципа состоит в том, что если мы имеем систему, находящуюся в несобственном состоянии некоторого оператора $L(x)$ данной задачи, то мы можем пред-

* Под оператором данной задачи мы всегда будем подразумевать в дальнейшем оператор $L(x_1, y_1, z_1, \ldots x_N, y_N, z_N, p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, \ldots p_{Nx}, p_{Ny}, p_{Nz})$, где p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}— операторы импульса, обозначаемый далее через $L(x)$.

ставить это состояние как наложение (суперпозицию) ряда собственных состояний оператора $L(x)$.

Такое представление состояния системы, несобственного для оператора $L(x)$ данной задачи, как суперпозиции ряда собственных состояний оператора $L(x)$ данной задачи имеет существенное физическое значение в том отношении, что позволяет определить вероятность при измерении механической величины, соответствующей оператору $L(x)$, получить одно из собственных значений оператора $L(x)$, например L_m. Указанная вероятность будет равна $C_m^* C_m$.

Ясно, что такое представление состояния системы, несобственного для оператора $L(x)$, как наложения (суперпозиции) собственных состояний оператора $L(x)$ имеет совершенно другой смысл, чем представление функции, определяющей состояние системы, как линейной комбинации конечного числа функций, не являющихся собственными функциями одного и того же оператора $L(x)$.

Если вместо замкнутой системы ортогональных собственных функций некоторого оператора $L(x)$ представить (точно или приближенно) функцию определяющую состояние системы, как линейную комбинацию конечного числа функций, не являющихся собственными функциями какого-либо оператора данной задачи, то такое представление не будет иметь физического смысла, указанного выше.

Подобное представление будет только законным с математической точки зрения приемом, не имеющим отношения к принципу суперпозиции состояний.

Ясно далее, что если вместо разложения функции $\Psi(x, t)$ по собственным функциям какого-либо оператора данной задачи мы представим $\Psi(x,t)$ или $\psi_n(x)$ в виде линейных комбинаций некоторых функций, которые могут быть, например, собственными функциями двух или большего числа различных операторов для других квантовомеханических задач, то такое разложение не будет иметь ничего общего с принципом суперпозиции состояний, ибо операторы других задач не могут определять никаких физических величин данной системы, так же как собственные функции, определяющие состояние других отличных от рассматриваемой квантовомеханических систем, в общем случае не могут определять никаких состояний данной системы.

Изложенное выше кратко содержание понятия «состояние» и принципа суперпозиции состояний понадобится нам в дальнейшем при решении вопроса о том, действительно ли в основе теории резонанса лежит принцип суперпозиции состояний в квантовой механике, или утверждения сторонников теории резонанса (Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Д. А. Бочвар) о том, что в рассматриваемых теорией резонанса состояниях молекул и ионов имеет место «суперпозиция состояния», является результатом элементарных ошибок этих авторов в понимании одного из основных понятий квантовой механики—понятия «состояния» и содержания принципа суперпозиции состояний.

Постановка задачи квантовой химии, линейный вариант вариационного метода, метод возмущений

В квантовой химии важнейшей задачей является задача об определении физических параметров отдельной молекулы или иона, когда эти частицы существуют как изолированные в отсутствие сил взаимодействия между ними. Этот простейший случай имеет место, когда макроскопическое количество вещества находится в идеальных (мыслимых) условиях бесконечно разреженного газа в отсутствие взаимодействия и столкновений между частицами. Физическое состояние газа как целого в этом случае сравнительно просто определяется возможными физическими состояниями его отдельных частиц каждого рода.

Делалось немало попыток подойти квантовомеханически к расчету конденсированных систем и химических процессов, в которых условия полной изоляции частиц не имеют места. Однако в настоящей работе мы этих вопросов касаться не будем и ограничимся теми задачами квантовой химии, которые связаны с расчетом физических постоянных молекул или ионов в отсутствие всякого межмолекулярного взаимодействия.

Основное внимание квантовой химии направлено в настоящее время на развитие методов расчета физических параметров молекул и ионов в основном состоянии, объяснению экспериментально найденных и предсказанию еще неисследованных экспериментально свойств молекул и ионов в основном состоянии.

Этот же вопрос до сих пор является основным вопросом, к решению которого пытается применить свои представления теория резонанса.

Решение задач о стационарных состояниях базируется на уравнении Шредингера, не содержащем времени,

$$H(x)\,\psi_n(x) = E_n\,\psi_n(x).$$

Ограничиваясь стационарными состояниями, мы получаем в качестве величин, определяющих физические свойства системы, собственные значения операторов соответствующих физических величин (например, энергию системы) или средние значения соответствующих функций координат (например, дипольный момент).

В квантовохимических задачах геометрическая конфигурация ядер атомов или атомных остатков точно фиксируется при постановке задачи, или в расчет вводятся соответствующие параметры (расстояния между ядрами, валентные углы).

В последнем случае, численные значения параметров, определяющих конфигурацию ядер атомов или атомных остовов, в равновесном положении, соответствующем реальному стационарному электронному уровню (обычно основному), могут быть найдены из условия минимума полной электронной энергии частицы, как функции этих параметров.

Для решения этой задачи должен быть прежде всего определен квантовомеханический оператор энергии системы $H(x)$.

Квантовомеханический оператор энергии $H(x)$ может быть определен для данной задачи при помощи соответствующей классической функции Гамильтона, в которой импульсы заменяются операторами

$$p \to -ih\frac{\partial}{\partial x}.$$

Если при этом решается задача, по условиям которой некоторые частицы, входящие в систему (например, ядра атомов), рассматриваются как закрепленные в определенных положениях в пространстве, то в выражении для классической функции Гамильтона соответствующие импульсы будут равны нулю, а переменные, определяющие конфигурацию ядер, будут фигурировать в задаче только как параметры.

При этом условии в волновую функцию системы величины, определяющие конфигурацию ядер, могут входить только как параметры, которые должны быть рассматриваемы как постоянные при решении задачи. Полученное в результате решения задачи значение энергии системы E_n в каком-либо стационарном состоянии также будет функцией параметров R_1, R_2,..., определяющих конфигурацию ядер. Равновесные значения этих параметров могут быть найдены после определения энергии системы $E_n(R_1, R_2,\ldots)$ из условий минимума

$$\frac{\partial E_n}{\partial R_i} = 0, \qquad (i = 1, 2, \ldots). \tag{11}$$

Поскольку в квантовохимической задаче речь идет о молекуле или о сложном ионе в стационарном состоянии, метод решения задачи, так же как и принципиальная физическая интерпретация вводимых величин, должны быть таковы, чтобы они имели физический смысл, т. е. соответствовали объективным свойствам и поведению системы, при значениях параметров, близких к равновесным значениям R_1^0, R_2^0,....

Так как при постановке квантовохимической задачи конфигурация ядер фиксирована при помощи численного задания расстояний между ядрами или при помощи соответствующих параметров, остающихся при решении задачи фиксированными, постоянными, то истолкование физического смысла величин и функций, появляющихся при решении задачи, должно строиться таким образом, чтобы физическое толкование этих величин и функций относилось к одной и той же ядерной конфигурации. Попытки истолковать физический смысл функций и величин, появляющихся при решении задачи, основанные на том, что некоторые из них истолковываются как величины, относящиеся к разным ядерным конфигурациям, не реализующимся по условиям задачи (например, к системе с бесконечно удаленными ядрами), является неправомерными.

В рамках указанных задач значения физических величин для молекул и ионов, получаемые в результате квантовохимических расчетов, ищутся как постоянные, независимые от времени величины и могут быть логично истолкованы только в этом смысле соответственно тому, что рассматриваемые состояния являются стационарными, а входящие в расчеты точные или приближенные функции, определяющие эти состояния, в рамках рассматриваемых задач всегда имеют вид

$$\Psi_n(x, t) = \psi_n(x)\, e^{-\frac{iE_n}{\hbar}}. \tag{12}$$

Этот вид Ψ-функций для рассматриваемых стационарных состояний ведет к тому, что значения всех физических величин могут быть фактически найдены при помощи только амплитудных функций точных или приближенных, так как операторы физических величин или функции, при помощи которых эти физические величины вычисляются, не зависят от времени и использование квантовохимических выражений для собственного значения величины L, соответствующей оператору $\boldsymbol{L}$, или среднего значения $\bar{F}$ функции координат $F(x)$

$$L_n = \frac{\int \Psi_n^*(x, t)\, L\, \Psi_n(x, t)\, dx}{\int \Psi_n^*(x, t)\, \Psi_n(x, t)\, dx}, \tag{13}$$

$$\bar{F}_n = \frac{\int \Psi_n^*(x, t)\, F(x)\, \Psi_n(x, t)\, dx}{\int \Psi_n^*(x, t)\, \Psi_n(x, t)\, dx} \tag{14}$$

приводит к сокращению временных множителей

$$e^{-\frac{iE_n}{\hbar}t} \quad \text{и} \quad e^{+\frac{iE_n}{\hbar}t}.$$

Поэтому численные значения L_n и $\overline{F}_n$ определяются в этом случае при помощи одних только функций $\psi_n^*(x)$ и $\psi_n(x)$

$$L_n = \frac{\int \psi_n^*(x)\, L\, \psi_n(x)\, dx}{\int \psi_n^*(x)\, \psi_n(x)\, dx}, \tag{15}$$

$$\overline{F}_n = \frac{\int \psi_n^*(x)\, F(x)\, \psi_n(x)\, dx}{\int \psi_n^*(x)\, \psi_n(x)\, dx}. \tag{16}$$

Вариационный метод. Вариационный метод в квантовой химии ставит своей целью приближенное * решение квантовохимической задачи в той ее постановке, которая была изложена выше.

Сущность вариационного метода состоит в следующем: для отыскания неизвестной функции $\psi_0(x)$ основного стационарного состояния какой-либо системы пытаются построить ее при помощи некоторых других конкретных (определенных) функций ψ_i и некоторых параметров C_k, численные значения которых вначале оставляют неопределенными, а затем определяют методом, указанным ниже для линейного варианта вариационного метода.

Пусть построенная таким образом пробная приближенная функция $\psi^0(x)$ с неопределенными значениями параметров C_k имеет вид

$$\psi^0(x) = f(C_1, C_2, \ldots, C_l, \psi_1\, \psi_2, \ldots \psi_m). \tag{17}$$

Здесь и в дальнейшем при изложении вариационного метода индекс у приближенных функций, в отличие от точных, мы будем ставить вверху. Что касается функций ψ_i, то они избираются заранее и собственными функциями какого-либо оператора, вообще говоря, не являются. У функций ψ_i мы всегда будем писать индекс внизу, что, однако, не должно служить поводом для того, чтобы приписывать им смысл собственных функций какого-либо оператора.

В линейном варианте вариационного метода исходное выражение для $\psi^0(x)$ выбирается линейным относительно функций ψ_i и параметров C_k.

Наиболее часто используется линейное однородное выражение для $\psi^0(x)$, как относительно функций ψ_i, так и относительно параметров C_k, причем в этом случае число заранее выбранных функций равно числу подлежащих определению параметров ($l = m$).

Следует отметить еще, что в общем случае отдельные функции ψ_i могут содержать, вообще говоря, не все переменные, входящие в $\psi_0(x)$. Такой случай мы имеем, например, при решении вариационным методом задачи для иона H_2^+, молекулы H_2 и ряда других квантовохимических задач.

Поэтому, когда мы будем говорить в дальнейшем, что функции $\psi_i(x)$ являются функциями тех же переменных, что и $\psi_0(x)$, то этим мы будем указывать только на то, что функции $\psi_i(x)$ не содержат новых переменных по сравнению с функцией $\psi_0(x)$, однако они могут не содержать всех переменных, входящих в $\psi_0(x)$.

Перейдем теперь к линейному варианту вариационного метода.

Пусть приближенная амплитудная функция $\psi^0(x)$, определяющая основное стационарное состояние системы с энергией E_0, отыскивается в виде линейной комбинации некоторых заранее выбранных n функций $\psi_i(x)$, являющихся функциями тех же переменных, что и $\psi_0(x)$, при помощи линейного варианта прямого вариационного метода:

$$\psi^0(x) = \sum_{i=1}^{n} C_i\, \psi_i(x). \tag{18}$$

Точная амплитудная функция $\psi_0(x)$ основного состояния системы с энергией E должна точно удовлетворять уравнению Шредингера, не содержащему времени

$$H(x)\, \psi_0(x) = E_0 \psi_0(x). \tag{19}$$

Смысл последнего уравнения состоит в том, что результат действия оператора $H(x)$ на функцию $\psi_0(x)$ для любых значений координат равен постоянной величине E_0 — значению энергии в основном состоянии системы, умноженной на значение функции $\psi_0(x)$ при тех же значениях координат.

* Это не исключает того, что в некоторых случаях решения, полученные вариационным методом, могут оказаться точными решениями, однако такой случай является лишь частным случаем.

Иными словами, для функции $\psi_0(x)$, точно удовлетворяющей уравнению (19), выражение

$$\frac{1}{\psi_0(x)}\{H(x)\,\psi_0(x)\}$$

оказывается постоянной величиной, равной значению энергии E_0 основного состояния системы.

Ни функции $\psi_i(x)$, ни функция $\psi^0(x)$ точно уравнению (19) не удовлетворяют. Более того, функции $\psi_i(x)$ и $\psi^0(x)$ не удовлетворяют уравнению

$$H(x)\,\psi(x) = E\,\psi(x),$$

где E—какая-либо постоянная величина, не обязательно равная E_0.

Иными словами, выражения

$$\frac{1}{\psi^0(x)}\{H(x)\,\psi^0(x)\} = \varepsilon^0(x), \tag{20}$$

$$\frac{1}{\psi_i(x)}\{H(x)\,\psi_i(x)\} = \varepsilon_i(x) \tag{21}$$

— не постоянные, а функции координат.

Прямой вариационный метод в общем случае не может дать ни точной собственной функции, ни точного собственного значения энергии в рассматриваемом стационарном состоянии системы.

Этот метод ставит себе задачей определить приближенную амплитудную функцию $\psi^0(x)$ так, чтобы *среднее* значение энергии основного состояния E^0 минимально отличалось от истинного значения E_0 при заданных заранее функциях $\psi_i(x)$, из которых строится $\psi^0(x)$ по (18), и каждая из которых заведомо может не удовлетворять уравнению (19).

Поскольку мы поставили своей задачей отыскать прямым вариационным методом приближенную амплитудную функцию $\psi^0(x)$ основного *стационарного* состояния системы, мы должны принять, что соответствующая полная, зависящая от времени функция $\Psi(x, t)$ должна в искомом приближении иметь вид

$$\Psi^0(x, t) = \psi^0(x)\,e^{-\frac{iE^0}{\hbar}t}, \tag{22}$$

где E^0—приближенное собственное значение энергии системы в основном состоянии, полученное по вариационному методу, как минимальное среднее значение $\bar{\varepsilon}^0$ величины $\varepsilon^0(x)$ с функцией $\Psi^0(x, t)$, т. е. мы должны положить $E^0 = \bar{\varepsilon}^0_{\min}$.

Вычисляя среднее значение $\varepsilon^0(x)$ согласно (16), получим

$$\bar{\varepsilon}^0 = \frac{\int \psi^{0*}(x)\,\varepsilon^0(x)\,\psi^0(x)\,dx}{\int \psi^{0*}(x)\,\psi^0(x)\,dx}. \tag{23}$$

Подставляя в последнее выражение значение $\varepsilon^0(x)$ из (20), будем иметь

$$\bar{\varepsilon}^0 = \frac{\int \psi^{0*}(x)\,H(x)\,\psi^0(x)\,dx}{\int \psi^{0*}(x)\,\psi^0(x)\,dx}$$

в согласии с обычным определением среднего значения квантовомеханической величины (соответствующей оператору H) в стационарном состоянии.

В последнем выражении $\bar{\varepsilon}^0$ есть функция параметров C_i, входящих в функцию $\psi^0(x)$ согласно выражению (18).

Значения параметров C_i, обращающие $\bar{\varepsilon}^0$ в минимум, получатся как решения системы уравнений

$$\frac{\partial\bar{\varepsilon}^0}{\partial C_i} = 0, \quad i = 1, 2, \ldots, n. \tag{24}$$

Обозначим эти значения C_i, обращающие $\bar{\varepsilon}^0$ в $\bar{\varepsilon}^0_{\min}$, через C_i^0.

Тогда приближенная амплитудная функция $\psi^0(x)$ основного стационарного состояния системы будет иметь вид

$$\psi^0(x) = \sum_{i=1}^{n} C_i^0\psi_i(x). \tag{25}$$

Полная, зависящая от времени функция основного стационарного состояния в выбранном приближении будет иметь следующий вид:

$$\Psi^0(x,\ t) = \psi^0(x)\, e^{-\frac{iE^0}{\hbar}t} = \left\{\sum_{i=1}^{n} C_i^0 \psi_i(x)\right\} e^{-\frac{iE^0}{\hbar}t}. \qquad (26)$$

Таким образом, для интересующего нас основного стационарного состояния системы мы смогли при помощи вариационного метода корректно построить приближенную амплитудную функцию этого состояния $\psi^0(x)$ и полную, зависящую от времени функцию $\Psi^0(x, t)$.

Следует отметить, что изложенное выше содержание линейного варианта вариационного метода совершенно не включает представлений теории резонанса. Действительно, как мы видели, содержание линейного варианта вариационного метода совершенно не требует того, чтобы функциям $\psi_i(x)$ приписывался смысл функций, определяющих какие бы то ни было состояния нашей системы, так же как линейный вариант вариационного метода не требует истолкования функции $\psi^0(x)$, как функции, определяющей состояние, являющееся суперпозицией «состояний», определяющихся функциями $\psi_i(x)$.

Ниже мы покажем, что то толкование, которое дается функциям $\psi_i(x)$ и уравнению (18) в теории резонанса, не только не следует из действительного физического смысла функций $\psi_i(x)$ и уравнения (18), но является ошибочным и несостоятельным.

До сих пор, разбирая сущность линейного варианта вариационного метода, мы не связали себя никакими ограничениями по отношению к функциям $\psi_i(x)$. Вариационный метод не может дать никакого рецепта для выбора исходных функций $\psi_i(x)$, при помощи которых в этом методе строится приближенная функция $\psi^0(x)$*.

Так как этот метод для рассматриваемых квантовохимических задач имеет целью определить приближенную волновую функцию $\psi^0(x)$, определяющую состояние системы при заданной конфигурации ядер, именно при равновесной конфигурации ядер в основном состоянии, то от такой приближенной функции $\psi^0(x)$ мы должны потребовать, чтобы она была достаточно близка к истинной функции $\psi_0(x)$ (в том смысле, что значения физических величин, вычисленные с функцией $\psi^0(x)$, должны достаточно мало отличаться от истинных значений, вычисленных с функцией $\psi_0(x)$) при $R_1 = R_1^0$, $R_2 = R_2^0, \ldots$, и при значениях $R_1, R_2, \ldots$, не равных, но достаточно близких к равновесным значениям R_1^0, R_2^0, ...

С другой стороны, поставив указанную выше строго ограниченную задачу, мы не можем требовать от приближенной функции, подобранной таким специальным образом для значений $R_1, R_2, \ldots$, близких к равновесным или равных равновесным, чтобы эта функция оставалась достаточно близкой к $\psi_0(x)$ (в смысле, указанном выше) также и при значениях параметров $R_1, R_2 \ldots$, соответствующих асимптотическому случаю — бесконечному удалению всех ядер, т. е. реально не реализующемуся в молекуле или ионе (пока действительно существуют молекула или ион как химическая частица) и не интересующему нас случаю системы из бесконечно удаленных ядер с локализованными при них электронами, распределенными между ядрами тем или другим способом.

Требование правильного определения состояния молекулы или иона не только при равновесных расстояниях ядер и вблизи них, но также и для случая бесконечно удаленных ядер может быть предъявлено только к точной волновой функции основного состояния $\psi_0(x)$, которая этому требованию и будет, очевидно, удовлетворять, если она является действительно точной функцией.

Что касается приближенной функции $\psi^0(x)$, то по условиям квантовохимической задачи, указанным выше, она отыскивается как достаточно близкая к точной (в смысле, указанном выше) только для расстояний между ядрами равновесных или близких к равновесным; предъявление к ней требования правильного определения состояния системы при бесконечно удаленных ядрах (когда химической частицы не существует) незаконно в рамках поставленной выше задачи, без всякого к тому основания ограничивает выбор исходных функций, используемых для составления $\psi^0(x)$, и тем самым затрудняет решение поставленной задачи, усиливая требования по отношению к функции $\psi^0(x)$.

Однако в связи с тем, что выбор исходных функций $\psi_i(x)$ в линейном варианте вариационного метода остается произвольным и поэтому совершенно неопределенным, в ряде практически разработанных методов функции $\psi_i(x)$ задаются через посредство функций, определяющих некоторые состояния системы или ее отдельных составных частей при бесконечном удалении ядер. Такой прием не только не является необходи-

* Можно указать некоторые ограничения, накладываемые на функцию $\psi^0(x)$, связанные со свойствами симметрии оператора энергии $H(x)$ и принципом Паули (см. ниже), которым должна удовлетворять функция $\psi^0(x)$.

мым в рамках поставленной задачи, но заранее обрекает указанные методы на то, что полученная этим приемом приближенная функция $\psi^0(x)$ будет в общем случае заведомо значительно отличаться (в смысле, указанном выше) от точной функции $\psi_0(x)$ (кроме специально подобранных случаев) или во всяком случае заведомо может отличаться от точной функции $\psi_0(x)$ именно при тех сравнительно малых расстояниях между ядрами, которые нас интересуют, т. е. при равновесных расстояниях между ядрами в молекуле или сложном ионе.

Указанный метод составления функций $\psi^0(x)$ при помощи функций $\psi_i(x)$, выражающих через функции, определяющие возможные состояния системы или ее отдельных частей при бесконечных расстояниях между ядрами, имеет смысл в том случае, когда рассматривается не квантовохимическая задача о химической частице — молекуле или ионе, сформулированная выше, а физическая задача определения состояния системы и, следовательно, физических величин, характеризующих это состояние, для системы, состоящей из ядер, находящихся на больших расстояниях, т. е. для системы, состоящей из ряда разделенных частиц (атомов, простых ионов) со слабым* взаимодействием между ними.

Эта последняя задача — задача определения состояния (волновой функции) и физических характеристик системы, состоящей из ряда изолированных, химически не связанных частиц (атомов, простых ионов), находящихся на расстояниях, значительно превышающих равновесные межатомные расстояния в химических молекулах или сложных ионах и слабо взаимодействующих, может быть строго поставлена и решена с определением условий применимости метода, по методу возмущений, значительно более однозначному, чем вариационный метод. Решение указанной физической задачи, полученное по методу возмущений, будет тем более точным, чем слабее взаимодействие частиц, составляющих систему.

Решение задачи о состоянии физической системы, состоящей из достаточно удаленных, слабо взаимодействующих частиц (атомов, простых ионов), позволяет выяснить принципиальный смысл тех качественных изменений в физическом смысле функций, используемых для получения решения этой задачи, которые (качественные изменения) возникают скачком при переходе от системы бесконечно удаленных, не взаимодействующих частиц, к системе частиц (атомов, ионов), удаленных на достаточно большое, но конечное расстояние, и связанных слабыми силами взаимодействия.

Ясно, что при дальнейшем сближении частиц этой физической системы и соответствующим усилению взаимодействия вплоть до момента образования из этой физической системы химической частицы, указанные принципиальные изменения могут только усиливаться.

Следовательно, выяснение этих принципиальных изменений в физическом смысле функций, входящих в решение соответствующих задач, при переходе от системы не взаимодействующих бесконечно удаленных частиц к системе слабо взаимодействующих частиц, удаленных на большие, но конечные расстояния, позволит разобраться и в физическом смысле тех же функций, используемых в линейном варианте вариационного метода, при решении квантовохимической задачи о состоянии и физических характеристиках химической частицы (молекулы, сложного, включающего несколько ядер, иона) в ее реальном состоянии — при равновесной конфигурации ядер.

Метод возмущений. Итак, перейдем к рассмотрению решения задачи о системе слабо взаимодействующих частиц, удаленных на достаточно большое, но конечное расстояние, методом теории возмущений.

В дальнейшем для краткости такую систему мы будем называть «физической системой», а систему, в которой существуют химические связи между отдельными частицами, т. е. систему, существующую только при расстояниях между ядрами, близких или равных равновесным расстояниям,— «химической системой».

Пусть мы имеем некоторую невозмущенную систему с заданным оператором энергии $H^{(0)}(x)$. Стационарные состояния такой системы будут определяться функциями $\psi_n^{(0)}(x)$, удовлетворяющими уравнению**

$$H^{(0)}(x)\,\psi_n^{(0)}(x) = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}(x), \tag{27}$$

где $E_n^{(0)}$ — собственные значения энергии невозмущенной системы. Рассмотрим сначала случай, когда все $E_n^{(0)}$ различны, т. е. случай отсутствия вырождения в нашей исходной системе. Если в системе появляется некоторое возмущение, т. е. накладываются внешние поля, или появляются дополнительные взаимодействия между ее частями, то оператор энергии изменяется.

Оператор энергии для возмущенной системы мы можем записать как сумму оператора $H^0(x)$ для исходной невозмущенной системы и некоторого оператора $W(x)$,

* Более точно понятие слабого взаимодействия будет определено ниже. См. также [6].

** При изложении метода возмущений индексом (0), поставленным вверху, мы будем обозначать функции и величины, относящиеся к невозмущенной системе.

определяющего введенное в систему возмущение *,

$$H(x) = H^{(0)}(x) + W(x). \tag{28}$$

Для решения задачи о состояниях и энергетических уровнях возмущенной системы мы должны теперь найти собственные функции и собственные значения оператора $H(x)$, т. е. решить уравнение

$$H(x)\,\psi(x) = E\psi(x). \tag{29}$$

Для определения функции $\psi(x)$ мы можем разложить ее по функциям $\psi_n^{(0)}(x)$ невозмущенной задачи

$$\psi(x) = \sum_n C_n \psi_n^{(0)}(x). \tag{30}$$

Рассматривая W как малое возмущение, мы можем представить его в виде

$$W = \lambda w, \tag{31}$$

где λ—параметр, характеризующий степень малости W.

Коэффициенты C_n в (30) и значение E в (29) мы можем при малом λ представить в виде, разложенном по степеням λ:

$$\begin{aligned} C_n &= C_n^{(0)} + \lambda C_n^{(1)} + \lambda^2 C_n^{(2)} + \dots \\ E &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \end{aligned} \tag{32}$$

Поставим вопрос, какова будет собственная функция $\psi_k(x)$ и собственное значение E_k возмущенной системы, соответствующая функции $\psi_k^{(0)}(x)$ и собственному значению $E_k^{(0)}$ невозмущенной системы.

Используя уравнения (27), (28), (29), (30), (32) — получим следующие выражения для C_k и E_k в первом приближении:

$$C_n = \delta_{nk} C_n^{(0)} + \sum_{n \neq k} \frac{W_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} + \dots \tag{33}$$

$$E_k = E_k^{(0)} + W_{kk}, \tag{34}$$

где

$$W_{nk} = \int \psi_k^{(0*)} W \psi_n^{(0)}\, dx; \quad \delta_{nk} = 1 \text{ при } n = k; \quad \delta_{nk} = 0 \text{ при } n \neq k.$$

Условием применимости метода возмущения будет условие достаточной малости оператора W по сравнению с $H^{(0)}$, что соответствует в случае квантовохимической задачи достаточно слабому взаимодействию между частицами, составляющими физическую систему.

Математическое выражение этого условия будет иметь вид **

$$\left| \frac{W_{nm}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right| < 1 \text{ при } n \neq m. \tag{35}$$

Нашей целью является, однако, не изложение математической схемы расчета состояний физической системы методом возмущений, а анализ физического смысла результата, полученного с его помощью, именно выражения для функции $\psi_k(x)$, определяющей состояние системы после наложения возмущения, если невозмущенная система находилась в состоянии $\psi_k^{(0)}(x)$, и выражения для соответствующего собственного значения энергии возмущенной системы E_k.

Прежде всего нам необходимо решить вопрос о том, в какой степени форма полученного решения для собственной функции $\psi_k(x)$ и собственного значения E_k

$$\psi_k(x) = \sum_n \left\{ \delta_{nk} C_n^{(0)} + \sum_{n \neq k} \frac{W_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} + \dots \right\} \psi_n^{(0)}(x). \tag{36}$$

$$E_k = E_k^{(0)} + \int \psi_k^{(0)*} W \psi_k^{(0)}\, dx, \tag{37}$$

* Подробнее см. [6].

** Во всем изложении мы примем, что W от времени не зависит, что соответствует обычным условиям квантовохимической задачи.

определяется объективно существующими физическими свойствами системы и в какой степени она зависит от применения того или другого математического метода или приема.

Существенно отметить, что оператор $H^{(0)}$ не является оператором какой-либо механической величины возмущенной системы, так же как его собственные функции $\psi_n^{(0)}(x)$ не являются функциями, определяющими какие-либо состояния возмущенной системы, в которых она может существовать при наличии возмущения или в которые она может быть переведена при измерении той или другой физической величины при помощи соответствующего измерительного прибора.

С другой стороны, в разобранной выше задаче об изменении состояния невозмущенной системы после наложения возмущения W — состояния, определявшегося функцией $\psi_k^{(0)}(x)$ до наложения возмущения, существенно отметить также то обстоятельство, что при непрерывном уменьшении возмущения W, т. е. при $\lambda \to 0$, собственная функция возмущенной системы $\psi_k(x)$ непрерывно переходит в соответствующую собственную функцию $\psi_k^{(0)}(x)$ невозмущенной системы.

Иными словами, в качестве функции нулевого приближения в разобранном случае (отсутствие вырождения в невозмущенной системе) может быть взята одна из функций $\psi_k^{(0)}(x)$ невозмущенной системы, именно та функция невозмущенной системы, которая определяет состояние невозмущенной системы в отсутствие возмущения.

Таким образом, в этом случае нулевым приближением для функции $\psi_k(x)$ является одна функция $\psi_k^{(0)}(x)$ невозмущенной системы.

Перейдем к рассмотрению решения физической задачи о слабом взаимодействии достаточно удаленных частиц при наличии вырождения в невозмущенной системе (в системе бесконечно удаленных невзаимодействующих частиц, например в системе бесконечно удаленных атомов или простых ионов).

Эта задача является более важной для нас. Случай вырождения исходной невозмущенной системы типичен в квантовой химии. Вырождение появляется прежде всего из-за одинаковости микрочастиц. Поясним это на простейших примерах иона H_2^+ и молекулы H_2*.

Обозначим протоны иона H_2^+ через a и b. Ион H_2^+ можно представить себе как систему, образовавшуюся при взаимодействии атома водорода, находившегося первоначально в одном из стационарных состояний, например в основном состоянии, и протона, сближенных на расстояние, близкое к равновесному расстоянию между протонами в ионе H_2^+.

Для тех расстояний, которые велики по сравнению с равновесным расстоянием в ионе H_2^+, т. е., когда химическая частица — ион H_2^+ — еще не образовалась и имеется лишь слабое взаимодействие между атомом водорода и протоном, мы будем иметь физическую систему в смысле, указанном выше, и мы можем применить к расчету функции $\psi(x)$, определяющей состояние и физические величины этой системы, метод возмущений.

Для использования этого метода мы должны указать исходную систему бесконечно удаленных невзаимодействующих частиц. Однако вследствие того, что протоны a и b одинаковы, мы можем указать две таких системы.

Именно, мы можем считать такой системой систему, состоящую из протона b и атома водорода, образованного из электрона и протона a, или систему, состоящую из протона a и атома водорода, образованного из протона b и электрона.

В первом случае функция, определяющая состояние электрона, будет собственной функцией оператора H_a задачи об атоме водорода с ядром a

$$\psi_a^{(0)}, \tag{38}$$

во втором случае функция, определяющая состояние электрона, будет собственной функцией оператора H_b — задачи об атоме водорода с ядром b

$$\psi_b^{(0)}. \tag{39}$$

Полные энергии каждой из двух систем невзаимодействующих частиц — иона водорода и атома водорода — будут равны. Эти энергии будут определяться только полной энергией E^0 атома водорода, имеющегося в каждой из двух исходных систем, так как наличие бесконечно удаленного протона не изменяет энергии атома водорода (протон и атом водорода рассматриваются в квантовохимической задаче как неподвижные, так как конфигурация ядер по условиям задачи закреплена заданием расстояний

* Более подробное изложение точки зрения автора на эти вопросы будет опубликовано позднее. Здесь мы даем общепринятое изложение этого вопроса, по нашему мнению, недостаточно полное и глубокое, но удовлетворительное для наших целей.

между ядрами или соответствующими параметрами, рассматриваемыми как постоянные при решении задачи).

Таким образом, мы получаем две системы, каждая из которых может рассматриваться как исходная невозмущенная система для расчета состояния и физических величин возмущенной системы, состоящей из слабо взаимодействующих атома водорода и протона.

С другой стороны, две наши исходные системы отличаются только принадлежностью электрона протону a или протону b и могут рассматриваться, следовательно, как два состояния одной и той же системы, причем состояния с равными энергиями $E^{(0)}$, т. е. как вырожденные состояния.

Аналогичное положение имеет место при расчете основного состояния молекулы H_2. Представим себе, что эта молекула образуется при сближении двух нейтральных атомов водорода. Обозначим протон одного из атомов через a, а протон другого атома через b, один из электронов обозначим цифрой 1, а второй — цифрой 2.

Мы можем считать первоначальной невозмущенной системой систему из бесконечно удаленных атомов водорода. Один из этих атомов будет иметь протон a, другой протон b. Одно из стационарных состояний такой системы получим, считая, что, электрон 1 находится у атома a на основном уровне, а электрон 2 у атома b на основном уровне.

Функция, определяющая это состояние, будет выражаться как произведение атомных электронных функций $\psi_a^{(0)}(1)$ и $\psi_b^{(0)}(2)$, определяющих состояние электрона 1 и электрона 2:

$$\psi_a^{(0)}(1)\,\psi_b^{(0)}(2). \tag{40}$$

Второе состояние с той же самой энергией мы получим, если электрон 1 будет находиться на основном уровне у протона b, а электрон 2 — у протона a.

Функция, определяющая это второе состояние, вырожденное по отношению к первому, будет

$$\psi_b^{(0)}(1)\,\varphi_a^{(0)}(2). \tag{41}$$

Следовательно, и в этом случае исходная невозмущенная система бесконечно удаленных атомов водорода имеет два вырожденных состояния.

Изложенный выше вкратце вариант метода возмущений, относящийся к случаю, когда в невозмущенной системе вырождения нет, неприменим для случая, когда невозмущенная система вырождена.

При наличии вырождения в исходной невозмущенной системе каждому энергетическому уровню $E_k^{(0)}$ принадлежит f_k вырожденных состояний, определяющихся f_k различными функциями

$$\psi_{k1}^{(0)},\ \psi_{k2}^{(0)}\ \ldots,\ \psi_{kfk}^{(0)}. \tag{42}$$

Решениями уравнения Шредингера для невозмущенной системы будут поэтому не только функции $\psi_{n\alpha}^{(0)}$ (42), но и их линейные комбинации

$$\Phi_n^{(0)} = \sum_{\alpha=1}^{f_k} C_n \psi_{n\alpha}^{(0)}. \tag{43}$$

которые, очевидно, удовлетворяют уравнению

$$H^{(0)}\Phi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\Phi_n^{(0)}. \tag{44}$$

Решения уравнения для возмущенной системы

$$(H^{(0)} + W)\,\Phi_n = E_n \Phi_n \tag{45}$$

могут быть получены методом, аналогичным вышеизложенному.

Однако теперь при разложении функции Φ_n по собственным функциям оператора $H^{(0)}$ невозмущенной системы появится двойная система индексов $n\alpha$, так как каждому собственному значению энергии невозмущенной системы $E_n^{(0)}$ принадлежит f_n различных собственных функций $\psi_{n\alpha}^{(0)}$.

Решение этой задачи приводит к тому результату [6], что за функции нулевого приближения, определяющие состояния и энергетические уровни возмущенной системы, возникающие при появлении возмущения, из состояний, принадлежащих уровню $E_k^{(0)}$, необходимо принять не одну из функций $\psi_{k\alpha}^{(0)}$ в отдельности, а обязательно их линейную комбинацию $\Phi_k^{(0)}$ вида (43).

Дальнейшее ограничение на вид этой линейной комбинации накладывает принцип Паули, требующий, чтобы полная волновая функция (с учетом спинов электронов) была антисимметричной относительно перестановок любых двух электронов. Применение принципа Паули к дальнейшему уточнению вида линейной комбинации (43) мы в общем случае рассматривать не будем, а разберем ниже на примере молекулы бензола.

Следовательно, при наличии вырожденного уровня $E_k^{(0)}$ в невозмущенной системе возможными функциями нулевого приближения могут быть только линейные комбинации функций $\psi_{k\alpha}^{(0)}$ вида

$$\Phi_k(x) = \sum_{\alpha=1}^{f_k} C_{k\alpha}\psi_{k\alpha}^{(0)}(x). \tag{46}$$

Метод возмущений в этом случае (см. [6]) дает вековое уравнение для определения f_k подуровней $E_{k1}, E_{k2}, \ldots, E_{kf_k}$, на которые при наличии возмущения распадается исходный уровень $E_k^{(0)}$. Это вековое уравнение имеет вид*

$$\begin{vmatrix} E_k^{(0)} + W_{11} - E & W_{12} & \ldots & W_{1f_k} \\ W_{21} & E_k^{(0)} + W_{22} - E & \ldots & W_{2f_k} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ W_{f_k1} & & & E_k^{(0)} + W_{f_kf_k} - E \end{vmatrix} = 0, \tag{47}$$

где

$$W_{\alpha\beta} = \int \psi_{k\alpha}^{(0)} W \psi_{k\beta}^{(0)*} dx.$$

Корни этого уравнения $E_{k1}, E_{k2}, \ldots, E_{kf_k}$ и определяют энергии подуровней возмущенной системы, происходящих из f_k-кратно вырожденного уровня $E_k^{(0)}$.

Значения величины $E_{k1}, E_{k2}, \ldots, E_{kf_k}$, вычисленные как корни уравнения (47), позволяют рассчитать коэффициенты $C_{k\alpha}$ в выражении для функции нулевого приближения возмущенной системы, причем для каждого из значений $E_{k1}, E_{k2}, \ldots, E_{kf_k}$ мы получаем набор коэффициентов $C_{k\alpha}$:

для значения E_{1k}

$$C_{k11}, C_{k21}, \ldots C_{kf_k1};$$

для значения E_{kf_k}

$$C_{k1f_k}, C_{k2f_k}, \ldots, C_{kf_kf_k}.$$

Следовательно, исходный f_k-кратно вырожденный уровень $E_k^{(0)}$ невозмущенной системы под действием возмущения расщепляется на f_k подуровней, причем состояние возмущенной системы на каждом подуровне в нулевом приближении определяется функциями

$$\begin{aligned} \Phi_{k1}(x) &= \sum_{\alpha=1}^{f_k} C_{k\alpha1}\psi_{k\alpha}^{(0)}(x), \\ \Phi_{k2}(x) &= \sum_{\alpha=1}^{f_k} C_{k\alpha2}\psi_{k\alpha}^{(0)}(x), \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \Phi_{kf_k}(x) &= \sum_{\alpha=1}^{f_k} C_{k\alpha f_k}\psi_{k\alpha}^{(0)}(x). \end{aligned} \tag{48}$$

В изложенном выше результате применения метода возмущений к физической системе при наличии вырождения в невозмущенной системе для нас важно то, что собственной функцией возмущенной системы в нулевом приближении является линейная

* Здесь предполагается, что функции, определяющие вырожденные состояния невозмущенной системы, ортогональны. Если они не ортогональны, выражение усложняется, но принципиальная сторона вопроса остается той же.

комбинация собственных функций, определявших вырожденные состояния невозмущенной системы. Следовательно, для возмущенной системы, даже при наличии малого возмущения, функции, определявшие вырожденные состояния невозмущенной системы, не являются собственными функциями оператора энергии возмущенной системы и не определяют никаких состояний возмущенной системы.

Физический смысл этого результата состоит в том, что при включении возмущения, иначе, при возникновении взаимодействия между удаленными частицами, происходит качественный скачок, качественное изменение состояния всей системы в целом: из совокупности отдельных изолированных частей она превращается в связанную силами взаимодействия систему.

Различные вырожденные состояния невозмущенной системы уже не являются состояниями для возмущенной системы.

В линейной комбинации (46), дающей функцию, определяющую состояние возмущенной системы, только вся эта линейная комбинация в целом

$$\sum_{\alpha=1}^{f_k} C_{k\alpha}\,\psi_{k\alpha}^{(0)}(x)$$

имеет смысл функции, определяющей одно состояние возмущенной системы, но ни одна из функций $\psi_{k\alpha}^{(0)}$ какого бы то ни было «состояния» возмущенной системы не определяет. Чем больше возмущение, тем сильнее свойства возмущенной системы отличны от свойств невозмущенной системы, тем больше функция, определяющая состояние возмущенной системы, отлична от функций, определяющих вырожденные состояния невозмущенной системы. Использовать одну из функций, определяющих вырожденные состояния невозмущенной системы, для определения состояния возмущенной системы можно только в том случае, если по условиям задачи можно пренебречь тем изменением в состоянии системы, которое вызывается возмущением. При этом должны быть еще заданы начальные условия, т. е. должно быть задано, какое из вырожденных состояний невозмущенной системы является ее исходным состоянием.

Поясним сказанное на примерах иона H_2^+ и молекулы H_2.

Исходная невозмущенная система для иона представляет собой протон и атом водорода, удаленные на бесконечность.

При этом возможны два вырожденных стационарных состояния такой системы.

Если электрон находится на основном уровне у протона a, функция, определяющая состояние электрона, будет $\psi_a^{(0)}$, если электрон находится на основном уровне у протона b, функция, определяющая состояние электрона, будет $\psi_b^{(0)}$.

Когда мы переходим к возмущенной системе из протона и атома водорода, т. е. к физической системе, состоящей из протона и атома водорода, находящихся на большом расстоянии (по сравнению с равновесным расстоянием протонов в ионе H_2^+), но конечном, то функцией, определяющей стационарное состояние этой физической системы при малом взаимодействии частиц в нулевом приближении, будет только линейная комбинация $\psi_a^{(0)}$ и $\psi_b^{(0)}$ типа

$$C_1\psi_a^{(0)} + C_2\psi_b^{(0)}, \tag{49}$$

где C_1 и C_2 могут быть определены при помощи метода возмущений или линейного варианта вариационного метода.

Ни одна из функций $\psi_a^{(0)}$ или $\psi_b^{(0)}$ никакого «состояния» физической системы слабо взаимодействующих протона и атома водорода не определяет.

Только линейная комбинация типа (49) определяет состояние этой системы и каждая из них, определенная по методу возмущений или линейному варианту вариационного метода, определяет одно состояние системы.

Когда при дальнейшем сближении протона и атома водорода из физической системы слабо взаимодействующих частиц возникает новая химическая частица — ион H^+, то качественный скачок в физическом смысле функций $\psi_a^{(0)}$ и $\psi_b^{(0)}$, — имевший место при переходе от невзаимодействующих, бесконечно удаленных протона и атома водорода к слабо взаимодействующим,— может только углубиться.

Следовательно, при использовании функции (49) как приближенной функции для определения состояния — химической частицы — иона H_2^+ ни одной из ее составляющих ни $\psi_a^{(0)}$, ни $\psi_b^{(0)}$ тем более нельзя приписывать смысла функций, определяющих какие бы то ни было состояния химической частицы — иона H_2^+.

При этом, строго говоря, нулевое приближение метода возмущений не пригодно для расчета иона H_2^+, ибо ион H_2^+ уже нельзя рассматривать как слабо взаимодействую-

ние протон и атом водорода; ион H_2^+ — качественно новая частица, для определения которой метод возмущения, исходящий из системы бесконечно удаленных протона и атома водорода, неприложим.

Действительно, для иона H_2^+ энергия основного состояния равна 1,205 Ry (ридбергов) (1 Ry = 109677,6 $см^{-1}$), в то время как энергия системы из атома водорода в основном состоянии и бесконечно удаленного протона равна просто энергии атома водорода в основном состоянии, т. е. 1 Ry.

Отсюда изменение энергии при переходе от невозмущенной системы к иону H_2^+ равно 0,25 Ry, а разность между основным и первым возбужденным термом атома водорода равна 0,75 Ry.

Следовательно, изменение собственного значения энергии системы при образовании иона H_2^+ уже не может рассматриваться как малая величина по сравнению с разностью энергии основного и первого возбужденного состояния невозмущенной системы, а поэтому, метод возмущений, строго говоря, нельзя применять для решения задачи о состоянии иона H_2^+.

Сказанное выше относительно иона H_2^+ справедливо и по отношению к молекуле H_2.

Уже в физической системе двух слабо взаимодействующих атомов водорода ни функция

$$\psi_a^{(0)}(1)\,(\psi)_b^{(0)}(2), \tag{50}$$

ни функция

$$\psi_b^{(0)}(1)\,\psi_a^{(0)}(2) \tag{51}$$

не определяют никаких «состояний» этой физической системы и тем более эти функции не определяют никаких состояний химической частицы — молекулы H_2, в которой взаимодействие между атомами H настолько сильно, что, строго говоря, нельзя говорить о двух «взаимодействующих атомах H» в молекуле H_2, так как в молекуле H_2 нет атомов водорода, она представляет собой качественно новую частицу — молекулу H_2.

Основное состояние молекулы H_2 лишь весьма приближенно может быть определено функцией типа (46), так как эта функция является функцией нулевого приближения для состояния физической системы слабо взаимодействующих атомов водорода, в то время как в молекуле водорода взаимодействие настолько сильно, что уже нельзя говорить об отдельных атомах водорода.

Подчеркиваем еще раз, что уже в физической системе двух слабо взаимодействующих атомов водорода только функция

$$C_1\psi_a^{(0)}(1)\,\psi_b^{(0)}(2) + C_2\psi_a^{(0)}(2)\,\psi_b^{(0)}(1) \tag{52}$$

в целом определяет в нулевом приближении состояние физической системы*. Ни одна из функций (50) и (51) не определяет никаких состояний этой системы. Это тем более справедливо для химической частицы — молекулы H_2, для которой даже функция (52) в целом может только в очень грубом приближении использоваться для определения основного состояния, а функции (50) и (51) еще в большей степени, чем в физической системе слабо взаимодействующих атомов, не пригодны для определения каких бы то ни было состояний молекулы H_2, т. е. никаких «состояний» молекулы H_2 они не определяют.

В случае молекулы H_2 энергия основного состояния равна 2,326 Ry, т. е. на 0,326 Ry ниже, чем для двух бесконечно удаленных атомов водорода в основном состоянии. Разность энергии основного и первого возбужденного состояния системы из двух бесконечно удаленных атомов водорода равна разности между основным и первым возбужденным состоянием каждого из атомов водорода, т. е. 0,75 Ry.

Мы видим, что отношение изменения собственного значения энергии, имеющего место при переходе от системы двух бесконечно удаленных атомов водорода к молекуле H_2 к разности энергий основного и первого возбужденного состояния невозмущенной системы, в этом случае равное $\frac{0{,}326}{0{,}75}$, сравнимо с единицей и, следовательно, нулевое приближение метода возмущений для расчета состояния химической частицы H_2 применить нельзя. Поэтому функция (52) может рассматриваться только как функция нулевого приближения для физической системы слабо взаимодействующих атомов водорода. Что касается молекулы H_2, то функция (52) уже не имеет серьезного теоретического обоснования и может только грубо приближенно, качественно, рассматриваться.

* Дальнейшие ограничения на значения коэффициентов C_1 и C_2 накладывает принцип Паули, использование которого приводит в данном случае к тому же результату, что и непосредственное применение вариационного метода без учета спина. Однако эти дальнейшие ограничения несущественны для наших целей; мы иллюстрируем применение принципа Паули ниже для задачи бензола.

как функция, определяющая основное состояние молекулы H_2. Что же касается отдельных слагаемых (50) и (51), то для молекулы H_2 они, очевидно, теряют самый смысл функций, определяющих какие-либо «состояния» молекулы, еще в большей мере, чем для физической системы слабо взаимодействующих атомов водорода. Это обстоятельство уже было отмечено в работе П. Д. Соколова [9].

Разберем еще один пример — задачу о молекуле бензола.

В молекуле бензола, согласно химическим представлениям, шесть атомов углерода связаны восемнадцатью валентными электронами, из которых двенадцать электронов осуществляют шесть простых (ординарных) химических связей между шестью атомами углерода, а остальные шесть электронов обусловливают дополнительные валентные связи. Обычно в квантовой химии первые двенадцать электронов не рассматриваются. Задача решается только для шести валентных электронов, осуществляющих дополнительные связи в бензольном кольце.

Ядерная конфигурация атомов углерода в бензоле, как известно, представляет собой правильный шестиугольник.

Исходная система будет состоять из бесконечно удаленных атомов углерода C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6 и шести электронов 1, 2, 3, 4, 5, 6, каждый из которых локализован на некоторой атомной орбите у одного из атомов углерода.

Определим стационарное состояние электрона n на атомной орбите атома C_m через посредство функции $\psi_m(n)$. Функцию $\psi_m(n)$ мы определяем, как функцию, зависящую от координат n-ого электрона по отношению к ядру атома C_m.

Однако известно, что состояние электрона в атоме определяется не только функцией его координат, но также его спином S и проекцией s спина на некоторое направление, которая в единицах $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ может принимать только два значения $\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$.

Обозначим состояние электрона с $s = \frac{1}{2}$ через α, а состояние с $s = -\frac{1}{2}$ через β.

Для полного определения состояния n-ого электрона у атома C_m мы должны записать его спиновую функцию (α или β) в качестве множителя при координатной функции $\psi_m(n)$. Следовательно, для n-ого электрона, фиксированного у определенного атома C_m, окажутся возможными два состояния

$$\alpha(n)\,\psi_m(n) \quad \text{и} \quad \beta(n)\,\psi_m(n).$$

Составляя функцию, определяющую состояние нашей исходной невозмущенной системы, мы должны перемножить функции, определяющие стационарные состояния отдельных электронов у соответствующих атомов углерода.

Одной из таких функций может быть, например, следующая

$$\varphi_1 = \alpha(1)\,\psi_1(1)\cdot\beta(2)\,\psi_2(2)\cdot\alpha(3)\,\psi_3(3)\cdot\beta(4)\,\psi_4(4)\cdot\alpha(5)\,\psi_5(5)\cdot\beta(6)\,\psi_6(6). \qquad (53)$$

Другие функции могут быть получены из φ_1 перестановкой индексов электронов между функциями и изменением спиновых частей функций (замена α на β, и обратно).

Всего перестановок шести электронов между шестью функциями $\psi_m(n)$ будет $P_6 = 6! = 720$, а возможных различных расстановок спиновых функций α и β у атомных функций ψ_m будет $2^6 = 64$.

Следовательно, всего различных собственных функций типа φ_1 будет $64 \cdot 720 = 46\,080$.

Ясно, что невозможно даже выписать в явном виде все эти функции, каждая из которых определяет одно из 46 080 вырожденных состояний нашей исходной невозмущенной системы из шести бесконечно удаленных углеродных атомов, каждый с одним валентным электроном.

Следует заметить, что, поскольку указанные выше функции типа φ_1 составлялись нами как произведения атомных функций отдельных электронов, каждый из которых принадлежал одному определенному (для каждой функции типа φ_1) атому углерода, то, следовательно, каждый атом углерода с принадлежащим ему электроном рассматривался при этом, как независимый от всех остальных, как не взаимодействующий с остальными, т. е. все атомы C_m рассматривались как бесконечно удаленные.

Только при этих идеальных условиях функции типа φ_1 действительно определяют стационарные состояния системы из шести атомов углерода и шести электронов, причем все эти состояния в указанных условиях вырождены и обладают энергией $6E^{(0)}$, где $E^{(0)}$ — энергия электрона у одного из бесконечно удаленных атомов углерода.

Если мы теперь перейдем от исходной невозмущенной системы шести бесконечно удаленных атомов углерода к возмущенной физической системе со слабым взаимодействием между атомами углерода, т. е. если мы сблизим атомы на конечное расстояние, однако настолько большое, чтобы энергия возмущения была значительно меньше разности энергии между основным состоянием нашей системы и первым возбужденным состоянием (т. е. величины ΔE — энергии возбуждения электрона у одного из атомов углерода), то мы можем пытаться построить приближенную волновую функцию $\psi^0(x)$ — функцию нулевого приближения для стационарного состояния возмущенной

системы, как линейную комбинацию функций φ_i, каждая из которых подобна φ_1 и отличается только перестановкой электронов или заменой спин-функций α на β и обратно у некоторых атомных функций ψ_m (n)

$$\psi^0(x) = \sum_{i=1}^{46080} C_i \varphi_i. \tag{54}$$

Однако еще до применения метода возмущений мы можем наложить на коэффициенты C_i некоторые ограничения, которым они должны удовлетворять.

Прежде всего эти ограничения будут касаться значений коэффициентов C_i, стоящих у функций φ_i, определяющих состояние с одним и тем же значением проекции спина системы S_z.

Чтобы разобрать этот вопрос, возьмем одну из конкретных функций φ_i, например

$$\varphi_k = \beta(1)\,\psi_1(1)\cdot\alpha(2)\,\psi_2(2)\cdot\beta(3)\,\psi_3(3)\cdot\alpha(4)\,\psi_4(4)\cdot\beta(5)\,\psi_5(5)\cdot\alpha(6)\,\psi_6(6). \tag{55}$$

Рассмотрим те функции φ_i, которые получаются из φ_k (55) при помощи перестановки двух любых электронов.

Такой функцией будет, например:

$$\varphi_l = \beta(2)\,\psi_1(2)\cdot\alpha(1)\,\psi_2(1)\cdot\beta(3)\,\psi_3(3)\cdot\alpha(4)\,\psi_4(4)\cdot\beta(5)\,\psi_5(5)\cdot\alpha(6)\,\psi_6(6). \tag{56}$$

Для обеих функций проекция суммарного спина S_z будет равна нулю

$$S_z = -\frac{1}{2}+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=0,$$

так же как для всех остальных функций, получающихся при помощи перестановок электронов в функции φ_k.

Кроме того, спиновое состояние электрона, находящегося у данного атома C_m, фиксировано, так как при перестановках электронов типа спиновой функции (α или β), определяющей состояние электрона у данного атома C_m, мы не меняем.

Следовательно, функции, получающиеся из φ_k путем всевозможных перестановок пары электронов (транспозиций), все будут иметь одинаковое значение проекции спина электрона, находящегося у данного атома углерода.

Если в функцию $\psi^0(x)$ входят члены

$$C_k\varphi_k + C_l\varphi_l, \tag{57}$$

то при перестановке электронов 1 и 2 эти члены дадут

$$C_k\varphi_l + C_l\varphi_k. \tag{58}$$

Так как, согласно принципу Паули, функция $\psi^0(x)$ должна быть антисимметричной относительно перестановки любой пары электронов, то должно выполняться тождество

$$C_k\varphi_l + C_l\varphi_k = -(C_k\varphi_k + C_l\varphi_l). \tag{59}$$

Откуда

$$C_k = -C_l. \tag{60}$$

Обозначая $|C_k|$ и $|C_l|$ через C, получим из (60) и (57)

$$C(\varphi_k - \varphi_l).$$

Аналогично можно показать, что все функции, получающиеся из φ_k четным числом перестановок электронов, должны иметь коэффициент $C_i = C$, а нечетным числом перестановок электронов — $C_i = -C$. При этом все такие функции будут принадлежать одному и тому же значению суммарной проекции спина электронов системы и будут иметь одинаковые проекции спина электрона, расположенного у данного атома углерода.

Следовательно, выражение $\psi^0(x)$ должно распадаться на сумму

$$\sum_{(\alpha\beta)} C_{(\alpha\beta)} \sum_P (-1)^p P_{(\alpha\beta)}\varphi_{(\alpha\beta)}, \tag{61}$$

где $\varphi_{(\alpha\beta)}$ — функция типа φ_k; $P_{(\alpha\beta)}$—оператор всевозможных перестановок электронов в функции $\varphi_{(\alpha\beta)}$; значок $(\alpha\beta)$ указывает, что при перестановках электронов тип спин-функции, умножающейся на данную атомную функцию, не меняется; p — четность перестановки (число транспозиций); $C_{(\alpha\beta)}$—произвольная постоянная (варьируемый параметр для функции, полученной из $\varphi_{(\alpha\beta)}$ при помощи перестановок и суммирования); сум-

мирование в первой сумме производится по исходным функциям $\varphi_{(\alpha\beta)}$ разных типов (отличающимся расстановкой спин-функций α, β у отдельных атомных функций).

Таким образом, из принципа Паули следует, что мы не можем рассматривать отдельных функций типа $\varphi_{(\alpha\beta)}$ как функций, определяющих какие-либо «состояния» физической системы из шести слабо взаимодействующих атомов C_m, каждый с одним валентным электроном, так как эти функции принципу Паули не удовлетворяют.

Что касается функций

$$\Phi_{(\alpha\beta)} = \sum_P (-1)^p P_{(\alpha\beta)}\varphi_{(\alpha\beta)}, \tag{62}$$

то эти функции для невозмущенной системы шести бесконечно удаленных атомов C_m относятся к состояниям с одной и той же энергией $6E^{(0)}$ и, следовательно, если мы даже хотели бы решать задачу о физической системе из шести атомов C_m (когда эти шесть атомов сближены на конечные расстояния, однако достаточно большие по сравнению с равновесными межатомными расстояниями в молекуле бензола), то согласно приведенному выше результату метода возмущений ни одна из этих функций, определяющих вырожденные состояния невозмущенной системы, не может быть функцией нулевого приближения возмущенной системы, т. е. ни одна из этих функций в отдельности не определяет никакого стационарного состояния возмущенной системы в нулевом приближении.

Правильной функцией нулевого приближения для возмущенной системы будет только линейная комбинация этих функций (61).

Что касается дальнейшей техники получения функции нулевого приближения для физической системы из шести атомов C_m, каждый с одним валентным электроном, удаленных на конечные расстояния, значительные по сравнению с равновесными расстояниями атомов углерода в бензоле, то она состоит в следующем:

1. Во-первых, оказывается, что при решении задачи об основном состоянии указанной системы возможно учитывать только те функции $\Phi_{(\alpha\beta)}$ в (61), которые определяют состояние невозмущенной системы с проекцией S_z суммарного спина электронов, равной нулю.

Таких функций $\Phi_{(\alpha\beta)}$ будет в случае шести атомов углерода двадцать.

Учитывая только эти двадцать функций, мы получим функцию нулевого приближения, которую в отличие от исходной $\psi^0(x)$ обозначим через $\psi_1^0(x)$, в виде

$$\psi_1^0(x) = \sum C_{(\alpha\beta)}\Phi_{(\alpha\beta)}, \tag{63}$$

где суммирование распространяется только на двадцать функций, $\Phi_{(\alpha\beta)}$, определяющих состояние невозмущенной системы с проекцией полного спина системы S_z, равной нулю.

Соответствующие формальные доказательства см. [7]. (Однако автор предупреждает читателя, что физический смысл функций, рассматриваемых при решении квантовохимических задач, в указанной книге или не разбирается или трактуется так же ошибочно, как в теории резонанса).

2. Во-вторых, указанные двадцать функций определяют состояние невозмущенной системы с определенной проекцией суммарного спина электронов системы, равной нулю, т. е. являются собственными функциями оператора проекции суммарного спина S_z.

Однако эти функции $\Phi_{(\alpha\beta)}$ определяют состояния невозмущенной системы, не имеющие определенного значения квадрата суммарного спина S^2, т. е. состояния, не являющиеся собственными состояниями оператора S^2.

Дальнейшее уменьшение числа функций и параметров, которые необходимо учесть при составлении функции нулевого приближения, определяющей основное стационарное состояние возмущенной физической системы, возможно, если выразить в (63) указанные двадцать функций $\Phi_{(\alpha\beta)}$ через посредство других функций $\Theta^{\gamma}_{(\alpha\beta)}$, которые являются линейными комбинациями функций $\Phi_{(\alpha\beta)}$*.

Оказывается, что двадцать функций $\Phi_{(\alpha\beta)}$ в случае системы из шести атомов могут быть выражены через двадцать функций $\Theta_{(\alpha\beta)}$, распадающихся на четыре типа:

$$\Theta^{(3)}_{(\alpha\beta)},\ \Theta^{(2)}_{(\alpha\beta)},\ \Theta^{(1)}_{(\alpha\beta)},\ \Theta^{(0)}_{(\alpha\beta)}.$$

Функции $\Theta_{(\alpha\beta)}$ каждого типа (при одном из указанных значений γ) являются собственными функциями оператора квадрата полного спина S^2 для невозмущенной системы и определяют состояние невозмущенной системы с различным числом попарно спарен-

* Обычно делают наоборот, т. е. выражают функции $\Theta^{(\gamma)}_{(\alpha\beta)}$ через $\Phi_{\alpha\beta}$, причем снова используется принцип Паули, позволяющий определить коэффициенты в линейном выражении каждой из функций $\Theta^{(\gamma)}_{(\alpha\beta)}$ через функции $\Phi_{(\alpha\beta)}$. Мы на этом не будем останавливаться подробнее.

ных спинов электронов. Функции типа $\Theta^{(3)}_{(\alpha\beta)}$ определяют состояния невозмущенной системы с тремя парами спаренных спинов электронов и собственным значением оператора S^2, равным нулю.

Функции других типов определяют состояния невозмущенной системы с двумя парами спаренных спинов электронов (типа $\Theta^{(2)}_{(\alpha\beta)}$), одной парой спаренных спинов электронов ($\Theta^{(1)}_{(\alpha\beta)}$) и с полностью распаренными спинами всех электронов ($\Theta^{(0)}_{(\alpha\beta)}$).

Функции каждого из типов $\Theta^{(2)}_{(\alpha\beta)}, \Theta^{(1)}_{(\alpha\beta)}, \Theta^{(0)}_{(\alpha\beta)}$ являются собственными функциями оператора квадрата полного спина невозмущенной системы, принадлежащими собственным значениям S^2, равным (в единицах h^2) соответственно

$$1(1+1),\ 2(2+1),\ 3(3+1).$$

Выражая двадцать функций $\Phi_{(\alpha\beta)}$ через двадцать функций $\Theta^{(\gamma)}_{(\alpha\beta)}$, получим $\psi_1{}^0(x)$ в виде

$$\psi^0_1(x) = \sum_{\gamma}\sum_{i} C^{(\gamma)}_{(\alpha\beta)_i}\Theta^{(\gamma)}_{(\alpha\beta)_i}, \tag{64}$$

где i — номер функции типа $\Theta^{(\gamma)}_{(\alpha\beta)}$ при заданном γ.

Далее оказывается, что для получения функции нулевого приближения, определяющей основное стационарное состояние возмущенной физической системы шести слабо взаимодействующих атомов углерода, достаточно учесть в $\psi_1{}^0(x)$ только члены, содержащие функции $\Theta^{(3)}_{(\alpha\beta)}$, определяющие состояния невозмущенной системы со значением квадрата суммарного спина, равным нулю, и тремя парами спаренных спинов электронов.

Обозначая соответствующую функцию нулевого приближения возмущенной системы через $\psi_2{}^0(x)$, получим

$$\psi^0_2(x) = \sum_{i} C^{(3)}_{(\alpha\beta)_i}\Theta^{(3)}_{(\alpha\beta)_i}. \tag{65}$$

Для задачи о шести бесконечно удаленных атомов существует пять независимых функций типа $\Theta^{(3)}_{(\alpha\beta)i}$ ($i = 1, 2, 3, 4, 5$), определяющих пять вырожденных по энергии состояний невозмущенной системы*, имеющих $S_z = 0$ и $S^2 = 0$, и три пары спаренных спинов электронов.

Следовательно, в подробной записи $\psi_2{}^0(x)$ будет иметь вид (опуская значок (α β))

$$\psi^0_2(x) = \sum_{i=1}^{5} C^{(3)}_i\Theta^{(3)}_i. \tag{66}$$

Последнее выражение и дает функцию нулевого приближения для основного стационарного состояния возмущенной системы из шести углеродных атомов на конечных, но достаточно больших расстояниях по сравнению с расстояниями этих атомов в молекуле бензола.

В этом случае, как и в ранее рассмотренных случаях иона H_2^+ и молекулы H_2, необходимо снова подчеркнуть, что при переходе от невозмущенной системы к возмущенной происходит качественный скачок в физическом смысле функций $\Theta_{(\alpha\beta)}$.

Именно, для невозмущенной системы функции $\Theta_{(\alpha\beta)}$ определяют вырожденные состояния невозмущенной системы, тогда как для возмущенной системы каждая из функций $\Theta_{(\alpha\beta)}$ в отдельности никакого «состояния» этой системы даже в нулевом приближении не определяет.

Только линейная комбинация функций $\Theta_{(\alpha\beta)}$, именно $\psi_2{}^0(x)$, в целом является в нулевом приближении функцией, определяющей основное стационарное состояние возмущенной физической системы из шести атомов углерода (если численные значения $C^{(3)}_i$ в (66) определены по методу возмущений или вариационному методу).

Следовательно, для возмущенной физической системы функции $\Theta_{(\alpha\beta)}$ теряют смысл функций, определяющих какие бы то ни было «состояния» этой системы.

---

* В теории резонанса этим пяти функциям $\Theta^{(3)}_{(\alpha\beta)}$ сопоставляются две «структуры» Кекуле и три «структуры» Дьюара. Стоит заметить, что для бесконечно больших расстояний между атомами C_m, каждая из пяти функций $\Theta^{(3)}_{(\alpha\beta)}$ определяет одно из пяти вырожденных состояний системы с $S_z = 0$ и $S^2 = 0$. Для конечных расстояний между атомами C_m (тем более для равновесных расстояний в молекуле бензола) ни одна из этих функций никакого «состояния» системы не определяет.

Тем более они не могут иметь этого смысла для химической частицы — молекулы бензола, к которой мы можем перейти от возмущенной физической системы путем дальнейшего сближения атомов углерода до расстояний, имеющих место в молекуле бензола.

Ясно поэтому, что при использовании функций типа (66) в линейном варианте вариационного метода для расчета основного электронного терма молекулы бензола неверно истолковывать функции $\Theta_{(\alpha\beta)}$ как функции, определяющие какие-либо состояния молекулы бензола. Эти функции никаких состояний молекулы бензола не определяют, они определяют только указанные выше состояния исходной для метода возмущений невозмущенной системы из шести бесконечно удаленных невзаимодействующих атомов углерода.

Поэтому, когда в линейном варианте вариационного метода используется функция $\psi^0(x)$, являющаяся функцией нулевого приближения метода возмущений (с точностью до численных значений параметров C_i) задачи о системе слабо взаимодействующих атомов (или простых ионов), то отдельные члены этой функции не будут определять никаких состояний реальной возмущенной системы, т. е. системы слабо взаимодействующих, достаточно удаленных атомов, а тем более не будут определять никаких состояний реальной химической частицы, получающейся при дальнейшем сближении атомов.

Смысл функции, приближенно определяющей состояние возмущенной системы или химической частицы (в зависимости от того, какая из этих задач решается), в вариационном методе имеет лишь функция $\psi^0(x)$ в целом.

Отсюда ясно, что толкование физического смысла функций $\psi_i(x)$, даваемое авторами и сторонниками теории резонанса как функций, определяющих некоторые «резонирующие» или «суперпонирующие» состояния молекулы, является неверным, основанным на непонимании авторами и сторонниками этой теории элементарных основ квантовой механики.

Следовательно, оказывается несостоятельным и основной принцип теории резонанса, а сама эта «теория» является ошибочной в ее основных физических представлениях.

Вскроем, однако, более детально несостоятельность утверждений сторонников и пропагандистов теории резонанса.

Несостоятельность обоснования теории резонанса в книге Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной [3]

Отметим прежде всего, что в книге Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной нет последовательного изложения идей теории резонанса и определения ее основных понятий. Поэтому для анализа попыток обоснования представлений этой теории в книге Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной мы вынуждены пользоваться лишь отдельными отрывочными замечаниями по этому вопросу, беспорядочно разбросанными по всей книге.

Авторы не дают ни четкого определения содержания этой теории, ни анализа физического смысла вводимых ею понятий, представлений и методов. Это не случайность: развернутое изложение этой теории сразу показало бы ее физическую несостоятельность и махистские методологические установки.

Теория резонанса ничего не добавляет к вычислительным приемам линейного варианта вариационного метода, разработанного в математической физике и квантовой механике раньше и независимо от теории резонанса. Теория резонанса состоит лишь в несостоятельном толковании физического смысла функций $\psi_i(x)$ и функции $\psi^0(x)$ в линейном варианте вариационного метода.

В частности, Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, а также и Д. А. Бочвар утверждают, что функции $\psi_i(x)$ в линейном варианте вариационного метода будто бы являются функциями, определяющими какие-то «состояния» рассматриваемой химической частицы, т. е. реальной молекулы или сложного иона, а приближенная амплитудная функция основного состояния $\psi^0(x)$ будто бы определяет такое состояние реальной молекулы или сложного иона, которое является «суперпозицией» каких-то других «состояний» этой реальной молекулы или иона, «состояний», определяющихся функциями $\psi_i(x)$.

Несостоятельность такого истолкования физического смысла функций $\psi_i(x)$ и функции $\psi^0(x)$, так же как и линейности выражения для $\psi^0(x)$ через $\psi_i(x)$, как основания для утверждения о наличии «суперпозиции» состояний, следует из изложенного выше содержания понятия «состояния» в квантовой механике, содержания принципа суперпозиции состояний, линейного вариационного метода и метода возмущений.

В книге Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной идеи теории резонанса вводятся при рассмотрении задачи об ионе H_2^+. Рассмотрим поэтому прежде всего, как эта задача, уже разбиравшаяся нами выше, трактуется в книге Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной. Сохраним введенные выше обозначения a и b для протонов иона H_2^+.

Об ионе H_2^+ авторы книги пишут:

«В целях наглядности молекулу H_2^+ с общим электроном можно представить себе следующим образом:

1. Часть времени электрон пребывает у ядра «*a*». Ядро «*b*» оголено.
2. Часть времени электрон пребывает у ядра «*b*». Ядро «*a*» оголено.
3. Кроме того, возникает новое, переходное состояние, когда электрон принадлежит сразу обоим ядрам» (стр. 61—62).

Далее на стр. 62 той же книги читаем:

«Наложение — суперпозиция состояний 1 и 2 и появляющееся *переходное* состояние обусловливают возникновение химической связи и дают *выигрыш энергии* благодаря тому, что электрон пребывает значительную часть времени в том месте, где поля обоих ядер велики» (курсив наш.— *В. Т.*).

Понятие «резонанса» вводится впервые на стр. 71—72 книги: «Дело заключается в том, что в молекуле (речь идет об ионе H_2^+. —*В. Т.*) электрон одинаково часто бывает у обоих ядер.

Состояния ψ_a и ψ_b не существует более раздельно; они *накладываются* друг на друга, т. е. имеет место *суперпозиция*, или *резонанс* состояний, приводящий к убыли энергии» (курсив наш.— *В. Т.*).

Решая задачу об ионе H_2^+ вариационным методом, авторы отыскивают приближенную амплитудную функцию основного стационарного состояния иона H_2^+, представляя ее в виде

$$\psi^0(x) = C_1\psi_a + C_2\psi_b$$

$$\psi_a = e^{-r_a}, \qquad \psi_b = e^{-r_b},$$

где r_a— расстояние электрона от ядра «*a*», а r_b— расстояние электрона от ядра «*b*».

Функции ψ_a и ψ_b имеют тот же смысл, какой был указан нами ранее, при рассмотрении задачи об ионе H_2^+.

Именно — функция ψ_a есть амплитудная функция, определяющая основное стационарное состояние атома водорода, состоящего из протона «*a*» и электрона, т. е. собственная функция оператора энергии H_a атома водорода с ядром «*a*». Функция ψ_b есть амплитудная функция, определяющая основное стационарное состояние атома водорода, состоящего из протона «*b*» и электрона, т. е. собственная функция оператора энергии H_b атома водорода с ядром «*b*».

Сформулируем утверждения, содержащиеся в приведенных выше высказываниях Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной. Эти утверждения следующие:

1. В первой цитате авторы говорят о том, как во времени меняется положение электрона в ионе H_2^+ (...часть времени электрон пребывает у ядра «*a*»... и т. д.).

Это утверждение авторов о характере движения электрона во времени в ионе H_2^+ выходит за границы аппарата современной квантовой механики.

Действительно квантовая механика дает лишь выражение для вероятности найти электрон в тот или другой момент времени в определенном положении при определенном значении координат электрона x_1, y_1, z_1^*, обозначающихся в нашей записи кратко одной координатой x_1.

Но так как речь идет о стационарном состоянии иона H_2^+, для которого Ψ-функция имеет вид

$$\psi^0(x)\, e^{-\frac{iE^0}{\hbar}t},$$

то плотность вероятности (вероятность найти электрон в точке x_1, y_1, z_1* или, в сокращенной записи, в точке x_1) от времени не зависит, так как определяется как

$$\Psi^*(x_1, t)\,\Psi(x_1, t) = \psi^{0*}(x_1)\,\psi^0(x_1).$$

Следовательно, указанное утверждение авторов выходит за границы сведений о движении электрона, даваемых современной квантовой механикой.

2. Авторы утверждают, что помимо состояний 1 и 2 в ионе H_2^+ возникает новое «переходное состояние».

Это утверждение — результат неверного понимания основного элементарного понятия квантовой механики — понятия «состояние». Никакого «переходного состояния» в ионе H_2^+, так же как и в других молекулах и ионах, нет и быть не может, так как нет волновой функции, определяющей «переходное состояние».

---

* Точнее в объеме, равном единице, с центром в точке x_1, y_1, z_1.

3. Авторы утверждают, что в ионе H_2^+ имеет место «суперпозиция состояний 1 и 2». Это утверждение авторы в дальнейшем повторяют, говоря уже о «суперпозиции состояний» ψ_a и ψ_b.

Это утверждение также неверно. «Состояния» 1 и 2 вообще никак не определяются авторами, ибо слова «часть времени электрон пребывает у ядра a, ядро b оголено, никакого «состояния» не определяют. Кроме того, поскольку авторы говорят «часть времени...», то, даже если бы они задали функцию, определяющую то состояние, которое они подразумевают, то оно было бы нестационарным. Также не определяют никаких состояний реального иона H_2^+ и функции ψ_a и ψ_b.

Действительно, как было показано выше при разборе метода возмущений, функция ψ_a определяет основное стационарное состояние системы из закрепленных на бесконечно большом расстоянии атома водорода с протоном «a» и протона «d». Но эта система не есть реальный ион H_2^+ с конечным и весьма малым (1,06 Å) расстоянием между ядрами. Даже для физической системы из атома водорода с ядром «a» и протона «b», находящихся на конечном расстоянии, но большом по сравнению с равновесным расстоянием между протонами в ионе H_2^+, функция ψ_a никакого «состояния» не определяет. Согласно результатам рассмотрения такой физической системы по методу возмущений смысл функции, определяющей действительное состояние этой системы в нулевом приближении, имеет только вся линейная комбинация

$$C_1\psi_a + C_2\psi_b$$

в целом.

То же относится к функции ψ_b. Следовательно, утверждение авторов, что ψ_a и ψ_b определяют какие-то «состояния» неверно даже для физической системы из атома водорода и протона, а тем более совершенно несостоятельно для химической частицы иона H_2^+ *.

Утверждение авторов о «суперпозиции состояний ψ_a и ψ_b» также ошибочно. Поскольку ψ_a и ψ_b никаких реальных состояний иона H_2^+ не определяют и собственными функциями какого-либо оператора для иона H_2^+ не являются, а являются собственными функциями двух разных операторов H_a и H_b других задач (задачи об атоме водорода с ядром «a» или соответственно об атоме водорода с ядром «b»), то никакой «суперпозиции состояний» в основном состоянии иона H_2^+ нет.

4. Авторы утверждают, что «суперпозиция состояний» и появляющееся переходное состояние «дают выигрыш энергии».

Но мы показали выше, что никакой «суперпозиции состояний» в рассматриваемом примере нет и, следовательно, аргументация авторов книги является неверной.

Никакого выигрыша энергии при суперпозиции стационарных состояний (а только такие состояния и могли бы определять функции ψ_a и ψ_b — как функции только координат, но не времени) быть не может.

Функции ψ_a и ψ_a в действительности определяют вырожденные стационарные состояния, но не иона H_2^+, а системы из бесконечно удаленного атома водорода и протона.

По самой симметрии функций ψ_a и ψ_b (эти функции отличаются только тем, что в одну входит r_a, а в другую — r_b) они могли бы определять только вырожденные состояния, при суперпозиции которых никакого выигрыша энергии быть не может.

Таким образом, и это четвертое утверждение авторов книги складывается из элементарных ошибок.

В последней приведенной выше цитате авторы говорят, что в ионе H_2^+ имеет место «суперпозиция или резонанс состояний» ψ_a и ψ_b. Здесь авторы приравнивают понятие «резонанса состояний» понятию «суперпозиции состояний».

Тем самым они утверждают, что рассматриваемый в дальнейших главах «резонанс состояний» является не чем иным, как квантовомеханической суперпозицией состояний, т. е. прямо пытаются обосновать теорию резонанса ссылкой на принцип суперпозиции состояний. Согласно этому высказыванию под «резонансом состояний»— понятием, не имеющим точного определения в квантовой механике, авторы понимают «суперпозицию состояний».

Это заключение подтверждается тем, что в дальнейшем тексте авторы постоянно повторяют как синонимы термины «суперпозиция состояний» и «резонанс состояний».

Так, на стр. 104, говоря о молекуле бензола, авторы книги пишут: «Суперпозиция состояний приводит, как мы видели, к возникновению переходного облака и к понижению энергии».

---

* Следует отметить, что ни одна из функций ни ψ_a, ни ψ_b не содержат даже всех переменных, входящих в оператор энергии для иона H_2^+: ψ_a содержит только r_a, ψ_b только r_b.

Далее, на стр. 132 читаем по поводу «резонанса» чисто ионных и чисто гомеополярных «состояний»: «Реальные связи не являются ни чисто гомеополярными, ни чисто ионными, а представляют собой суперпозицию обоих состояний» и т. д.

Совершенно аналогичные ошибки делаются авторами книги при рассмотрении задачи о молекуле H_2. И в этом случае авторы книги утверждают, что функции

$$\psi_a(1)\,\psi_b(2) \quad \text{и} \quad \psi_b(1)\,\psi_a(2), \tag{67}$$

входящие в выражение для приближенной амплитудной функции основного стационарного состояния молекулы H_2, отыскиваемой по линейному варианту вариационного метода в виде

$$\psi^0(x) = C_1\psi_a(1)\,\psi_b(2) + C_2\psi_b(1)\,\psi_a(2),$$

будто бы определяют какие-то «состояния» молекулы H_2, и что основное состояние этой молекулы есть суперпозиция «состояний» определяющихся функциями (67).

Авторы книги пишут:

«Но делокализация электрона приводит, как мы знаем, при сближении атомов к возможности перехода электрона от одного ядра к другому.

С точки зрения волновой механики было бы неправильно зафиксировать местопребывание первого электрона у ядра a, а второго у ядра b.

Электроны неразличимы и могут обмениваться местами. Наряду с состоянием (71) (здесь авторы ссылаются на формулу (71) книги — $\psi_1 = \psi_a(1)\,\psi_b(2)$. — *В. Т.*) возникает и другое, когда первый электрон окажется у ядра b, а второй у a. Теперь система описывается функцией

$$\psi_2 = \psi_a(2)\,\psi_b(1). \tag{73}$$

Оба состояния ψ_1 и ψ_2 отвечают одной и той же энергии, так что и в этом случае мы имеем дело с двукратным вырождением. Поэтому решением является линейная комбинация (71) и (73)

$$\psi = C_1\psi_a(1)\,\psi_b(2) + C_2\psi_b(1)\,\psi_a(2)»$$

(стр. 75—76). Далее на стр. 80 авторы пишут:

«Таким образом, причиной взаимодействия нейтральных атомов является неразличимость электронов, их обмен и резонанс состояний».

В приведенных высказываниях авторов книги по поводу молекулы H_2 снова сделаны элементарные ошибки.

Прежде всего заметим, что авторы книги рассматривают стационарное состояние молекулы H_2, именно — основное состояние. Но в стационарных состояниях вероятность определенного положения электрона (у ядра «a» или у ядра «b» в терминологии авторов) не зависит от времени; следовательно, говорить о том, что в стационарном состоянии молекулы электроны 1 и 2 могут обмениваться местами — переходить от ядра «a» к ядру «b», это значит выходить за границы аппарата современной квантовой механики.

Сказанное справедливо и по отношению к стационарным состояниям физической системы, состоящей из двух достаточно удаленных атомов водорода.

Неверно и утверждение авторов книги о том, что каждое из произведений $\psi_a(1)\,\psi_b(2)$ и $\psi_b(1)\,\psi_a(2)$ определяет какое-либо «состояние» физической системы удаленных на конечное расстояние слабо взаимодействующих атомов водорода, а тем более химической частицы — молекулы H_2.

Качественный скачок, происходящий при переходе от невозмущенной системы невзаимодействующих атомов водорода к возмущенной системе слабо взаимодействующих атомов, и дальнейший качественный скачок, происходящий при переходе от слабо взаимодействующих атомов водорода к молекуле H_2, ясно отображенный в математическом аппарате метода возмущений, совершенно не понят авторами и игнорируется ими. И в физическом и в методологическом отношении эта точка зрения авторов является ошибочной.

Из сказанного видна несостоятельность попыток обоснования «теории резонанса» в книге Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной при помощи «основных уравнений» квантовой механики, ссылок на волновые свойства электрона и прочих модных по терминологии, но несостоятельных по содержанию высказываний сторонников этой «теории».

На этом можно было бы и покончить с анализом физического содержания «теории резонанса» в книге Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной, так как от этой теории ничего не остается, однако поучительно посмотреть, к каким приемам прибегают авторы, чтобы связать свои путаные и ошибочные представления о «суперпозиции состояний» и «резонансе состояний» с рядом конкретных химических проблем.

На стр. 72 Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина вводят понятие «структуры». «Квадрат этой функции (речь идет об амплитудной ψ-функции иона H_2^+ в основном состоянии.— *В. Т.*), определяющей плотность электронного облака в молекуле, равен:

$$\psi_1^2 = \frac{1}{2+2S_{ab}}\{\psi_a^2 + 2\psi_a\psi_b + \psi_b^2\} = \frac{1}{\pi(2+2S_{ab})}\left\{e^{-2r_a} + e^{-2r_b} + 2e^{-r_a-r_b}\right\}. \tag{61}$$

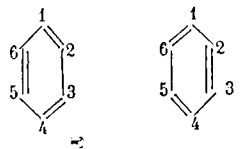
Как видно из (61), суммарное электронное облако можно представить состоящим из трех частей или структур». Далее на стр. 72 говорится:

«Таким образом можно сказать, что возникновение химической связи обусловлено тем, что при наложении или резонансе двух состояний ψ_a и ψ_b возникают три структуры ψ_a^2, ψ_b^2 и так называемая переходная структура $\psi_a \psi_b$».

Из приведенных высказываний авторов книги следует, что под «структурами» авторы здесь понимают отдельные слагаемые ψ_a^2, ψ_b^2 и $2\psi_a \psi_b$ в выражении для плотности вероятности.

На стр. 104 авторы пишут по поводу распределения π-связей в молекуле бензола:

«Можно представить себе два способа распределения последних (речь идет о распределении π-связей. — *В. Т.*) 1—2, 3—4, 5—6 и 2—3, 4—5, 6—1:



».

Далее на стр. 105 читаем: «...в молекуле бензола ни одну из двух валентных схем (приведенных выше структурных формул Кекуле. — *В. Т.*) нельзя предпочесть другой». «Следовательно, обе структуры сосуществуют в каждой молекуле. При суперпозиции разных структур возникает переходная структура...» Здесь авторы, во-первых, отождествляют введенное раньше понятие «структуры» со структурной формулой; во-вторых, говоря о суперпозиции структур, по существу пытаются стереть грань между содержанием понятия «структуры» и «состояния» в рамках развиваемой ими «теории резонанса».

Таким образом, приравнивая, с одной стороны, «структуру» и «структурную формулу», с другой стороны, «структуру» и «состояние», авторы в дальнейшем молчаливо ставят знак равенства между понятиями «состояние» и «структурная формула».

Стоит заметить, что приведенное ранее определение «структуры» по авторам книги как квадрата функции ψ_a^2 или ψ_b^2 находится в противоречии с их утверждением о том, что при суперпозиции разных структур возникает переходная структура, так как суперпозиция двух структур ψ_a^2 и ψ_b^2 запишется в виде

$$\alpha\psi_a^2 + \beta\psi_b^2,$$

где α и β — постоянные, и никакой «переходной структуры» при суперпозиции разных структур не получится, если отождествлять «структуры» с квадратами ψ_a^2 и ψ_b^2. Говоря о возникновении «переходной структуры» при суперпозиции разных структур, авторы тем самым отбрасывают данное ими ранее определение структур как квадратов ψ_a^2 и ψ_b^2 и связывают их с самыми функциями ψ_a и ψ_b, при «суперпозиции» которых плотность вероятности содержит член $\psi_a \psi_b$, т. е., по авторам, появляется «переходная структура».

По поводу «резонансных структур» авторы говорят далее:

«Резонансные структуры это не разные виды молекул, а изображения одной молекулы с помощью разных состояний» (стр. 105).

Здесь авторы окончательно ставят знак равенства между содержанием терминов «структура» и «состояние».

Выше мы показали, что «состояния», о которых идет речь в «теории резонанса», фиктивные, реально не осуществляющиеся.

Реальные состояния, в которых молекула может существовать, подменяются воображаемыми, не осуществляющимися, при помощи которых «теория резонанса» пытается молекулу «изобразить».

В дальнейшем изложении авторы постоянно применяют термин структура в смысле «структурная формула» и говорят почти исключительно о резонансе «структур».

Зачем понадобилась авторам вся эта путаница в понятиях? В каких целях было введено новое понятие «структуры»? Цель введения нового понятия «структуры» состояла в том, чтобы создать мостик между понятиями «состояние» и «структурная формула», которые даже доверчивый читатель не согласится признать идентичными.

Стирая затем в ряде высказываний (часть из которых была приведена выше) различие между этими понятиями в глазах читателя, авторы стремились показать, что широко применяемая ими в дальнейших главах эквилибристика разнообразными структурными формулами, выражающими свойства воображаемых, но реально не существующих молекул, основана будто бы на основных положениях современной квантовой механики.

Вот в чем заключалась цель введения путаного и бесплодного понятия «структура».

Несостоятельность обоснования теории резонанса в работах Д. А. Бочвара [5] и книге Паулинга «Природа химической связи»

Посмотрим, как обосновывается «теория резонанса» в работах Д. А. Бочвара. Д. А. Бочвар различает в теории резонанса «метод резонанса» и «принцип резонанса».

«Метод резонанса» определяется Д. А. Бочваром следующим образом:

«Та частная форма вариационного метода, когда функция φ имеет вид линейной комбинации некоторых заранее заданных приближенных волновых функций, а параметры λ_i являются коэффициентами при них, и есть метод резонанса» (Д. А. Бочвар, Успехи химии, т. XVI, № 2, 1947, стр. 130).

«Основная идея метода резонанса состоит в том, что если задан некоторый запас приближенных волновых функций $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n$, удовлетворяющих условиям С, то линейная комбинация

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

с коэффициентами C_i, находимыми из определенных условий, накладываемых на некоторые интегралы, будет, вообще говоря, лучше апроксимировать истинное состояние системы, чем исходные функции $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n$, или линейные комбинации меньшего числа этих функций» (там же, стр. 130, 131).

С таким определением «метода резонанса» согласиться нельзя. Данное Д. А. Бочваром определение есть определение линейного варианта вариационного метода, который сам по себе совсем не связан с несостоятельным толкованием физического смысла отдельных слагаемых амплитудной ψ-функции основного состояния, толкованием, которое составляет в «теории резонанса» основной принцип и несостоятельность которого была показана выше. Д. А. Бочвар пытается ввести в заблуждение читателей, называя широко применяющийся в теоретической физике вариационный метод — методом резонанса.

Теория резонанса не дала своего математического метода решения квантовохимических задач, ее содержание сводится лишь к несостоятельному толкованию физического смысла слагаемых в выражении для амплитудной ψ-функции, полученной по линейному варианту вариационного метода, несостоятельному физическому истолкованию, возведенному в принцип.

Прежде чем анализировать то содержание, которое вкладывается Д. А. Бочваром в «основной принцип теории резонанса», необходимо проанализировать вводимые им определения.

Д. А. Бочвар пишет:

«Пусть ψ_0 — основное состояние заданной системы» (т. е. амплитудная функция, определяющая основное состояние. — *В. Т.*). «Наконец, пусть φ — *произвольная* функция тех же переменных, что и ψ_0, однозначная непрерывная всюду в пространстве конфигураций и удовлетворяющая условию

$$\int \varphi^2 d\tau = 1.$$

Ниже мы будем обозначать совокупность перечисленных условий, налагаемых на функцию φ буквой *С*» (курсив наш,—*В. Т.*) (Успехи химии, т. XVI, стр. 130, 1947 г.).

«Волновые функции системы (точные и приближенные) мы будем часто, как и в (I) — называть *состояниями*» (курсив наш. — *В. Т.*) (Успехи химии, т. XVI, № 1, стр. 18, 1948 г.).

Далее Д. А. Бочвар пишет:

«Если состояние φ есть линейная комбинация n состояний

$$\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n,$$

$$\varphi = \sum a_i \varphi_i,$$

то φ *называется суперпозицией состояний* $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n$ (курсив наш. — *В. Т.*) (там же, стр. 20).

Согласно этим определениям любую функцию, удовлетворяющую «условиям *С*», Д. А. Бочвар называет «состоянием», т. е. рассматривает как функцию, определяющую некоторое состояние системы.

Д. А. Бочвар, повидимому, не понимает, что функции φ_i не могут определить никаких стационарных состояний системы, так как они заведомо не удовлетворяют уравнению Шредингера, не содержащему времени, что и было причиной использования линейной комбинации этих функций для определения функции φ, приближенно (в среднем) удовлетворяющей этому уравнению.

С другой стороны, функции φ_i могут рассматриваться как функции, определяющие некоторые мгновенные нестационарные состояния системы в заданный момент времени (например $t=0$), однако нестационарные состояния в условиях квантовохимической задачи не реализуются, а кроме того, заданием функции, определяющей лишь мгновен-

ное состояние системы, эти состояния оказываются определенными тоже только в один определенный момент времени. Следовательно, рассмотрение функции φ_i, как функций, определяющих какие-либо состояния системы, является совершенно необоснованным и противоречит физическому смыслу этих функций. Особенно ясно необоснованность указанного толкования выступает при рассмотрении физического смысла функций, из которых строится приближенная амплитудная функция системы в виде линейной комбинации, если задача решается по методу возмущений, разобранному выше.

Как было показано при рассмотрении метода возмущений, ни одна из функций φ_i не имеет смысла функции, определяющей какие-либо стационарные состояния реальной молекулы; смысл функции, приближенно определяющей реальное стационарное состояние молекулы, имеет только функция φ в целом.

Кроме того, функцию φ, являющуюся линейной комбинацией функций φ_i, Д. А. Бочвар рассматривает как волновую функцию, определяющую состояние системы, являющееся суперпозицией состояний, определяющихся по Д. А. Бочвару функциями φ_i. Этого положения Д. А. Бочвар нигде не доказывает и считает его очевидным или, может быть, непосредственным выражением принципа суперпозиций состояний в квантовой механике, что является ошибочным, как мы показали выше.

Как было показано нами выше, это положение и составляет основной принцип «теории резонанса», но является несостоятельным.

Далее Д. А. Бочвар выдвигает следующее положение:

«В самом деле, известно, что для любой *химической структурной формулы*, допускающей *разумное физическое истолкование*, можно, исходя, например, из некоторого заранее определенного запаса элементарных приближенных функций для отдельных электронов, *построить приближенную волновую функцию молекулы*, представляющую собой, так сказать, квантовохимический перевод данной химической формулы строения, имеющий математическую форму и потому допускающий применение математического метода рассуждений» (курсив наш.— *В. Т.*). (Успехи химии, т. XVI, № 2, стр. 132, 1947 г.)

Такие приближенные функции, соответствующие умозрительным формулам, Д. А. Бочвар называет *s*-функциями.

Таким образом, Д. А. Бочвар заранее предполагает возможным связать слагаемые амплитудной ψ-функции, отыскиваемой по вариационному методу с некоторыми «структурными формулами».

В дальнейшем Д. А. Бочвар просто утверждает, что слагаемые приближенной амплитудной ψ-функции, полученной по линейному варианту вариационного метода при помощи таких составляющих *s*-функций, определяют соответствующие исходным умозрительным формальным структурным формулам некоторые состояния молекулы.

Следует подчеркнуть, что, поскольку Д. А. Бочвар рассматривает функции φ и φ_i — зависящие только от координат, но не от времени, и соответственно использует только уравнение Шредингера, не содержащее времени, т. е. уравнение (2), то во всех случаях, когда он говорит о состояниях, определяемых с помощью *s*-функций, речь может итти только о стационарных состояниях, так как только для стационарных состояний возможно разделение полной ψ-функции, зависящей от координат частиц и времени, на два множителя: первый, зависящий только от координат,— амплитудную или волновую функцию φ или φ_i в обозначениях Д. А. Бочвара, и второй, зависящий только от времени вида

$$e^{-\frac{iE}{\hbar}t}.$$

Таким образом, Д. А. Бочвар заранее предполагает, что могут существовать определенные стационарные состояния молекулы, отвечающие любым умозрительным структурным формулам, не отвечающим химическому поведению и физическим параметрам соответствующих молекул, что является грубой ошибкой.

При этом предполагается, что каждой умозрительной структурной формуле может быть сопоставлена при помощи некоторого рецепта (который автор нигде не определяет) амплитудная *s*-функция, которая определяет возможное стационарное состояние молекулы.

Д. А. Бочвар пишет: «Приближенные волновые функции, определяемые в соответствии с химическими формулами строения, т. е. указываемые этими формулами строения в определенном выше смысле, мы назвали в [1] *s*-функциями».

И далее: «Следует подчеркнуть соотношение понятий» состояние», *s*-функция» и «структура».

Именно, *s*-функция есть частный случай *состояния*, когда последнее определяется в соответствии с некоторой заданной химической формулой строения» (курсив наш.— *В. Т.*). (Успехи химии, т. XVI, стр. 19, 1948 г.).

При помощи указанного необоснованного предположения Д. А. Бочвар обходит вопрос о том, можно ли толковать слагаемые φ_i приближенной амплитудной ψ-функции (функции φ в обозначениях Д. А. Бочвара), полученной по линейному вариационному методу, как амплитудные функции, определяющие какие-либо «состояния» молекулы.

Он так же неверно, как и другие сторонники теории резонанса, рассматривает линейность амплитудной функции φ по отношению к функциям φ_i, как основание для утверждения о наличии «суперпозиции состояний» в основном состоянии молекулы.

«Основной принцип теории резонанса» определяется Д. А. Бочваром следующим образом:

«...Основной принцип теории резонанса ставится в соответствии с основной идеей расчетного метода и с ее помощью обосновывается. Этот основной принцип утверждает, что истинное *состояние* молекулы в отношении имеющихся в ней валентных состояний атомов и системы связей не отображается точно никакой отдельной структурной формулой; описание его, как некоторого вполне определенного *гибрида состояний*, изображаемых *возможными формулами строения*, ближе к истине, чем описание при помощи какой-нибудь определенной структурной формулы» (курсив наш. — *В. Т.*) (Успехи химии, т. XVI, № 2, стр. 131, 1947 г.).

В самом определении основного принципа уже содержится в качестве постулата то, что требуется доказать — именно, что можно толковать отдельные слагаемые амплитудной функции основного состояния, как амплитудные функции «резонирующих состояний», а самое истинное состояние молекулы как «гибрид», т. е. суперпозицию состояний.

Это действительное содержание основного принципа теории резонанса Д. А. Бочвар считает само собой разумеющимся согласно приведенным выше цитатам, а центр тяжести в формулировке основного принципа теории резонанса переносит на положение о том, что истинное состояние молекулы лучше описывается «гибридом состояний» (что значит, по Д. А. Бочвару, функцией φ, представляющей линейную комбинацию n функций φ_i), чем каждой функцией φ_i в отдельности.

Но это последнее положение не имеет отношения к теории резонанса, если только функции φ_i не связываются с какими-либо «состояниями» или структурными формулами.

Это положение, которое Д. А. Бочвар считает центральным в «основном принципе теории резонанса», является по существу основным и притом совершенно тривиальным положением линейного варианта вариационного метода,—метода, по своей сущности с теорией резонанса совершенно не связанного и лишь используемого теорией резонанса только для несостоятельного истолкования его результатов.

Действительно, если мы отбросим несостоятельное толкование основного состояния молекулы, определяющегося по Д. А. Бочвару функцией φ, как суперпозиции состояний, определяющихся по Д. А. Бочвару функциями $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n$ и наглядно изображающихся некоторыми структурными формулами, то ясно, что вместе с этим падает вся теория резонанса, падает ее основной постулат, что основное состояние молекулы может быть рассматриваемо, как суперпозиция двух или большего числа состояний и изображено не одной, а рядом структурных формул.

При этом все содержание и результаты линейного варианта вариационного метода полностью сохраняются. Отбрасывается только несостоятельная трактовка функции φ_i, как функций, определяющих будто бы какие-то накладывающиеся стационарные состояния, и несостоятельная трактовка основного состояния, определяющегося функцией φ, как суперпозиции этих накладывающихся «состояний».

Таким образом, Д. А. Бочвар дает неверное определение «основного принципа теории резонанса», подменяет его основным положением линейного варианта вариационного метода, которое давно является тривиальным и не требующим новых доказательств.

Истинное содержание основного принципа теории резонанса — положение о том, что основное состояние молекулы представляет собою суперпозицию двух или большего числа состояний — Д. А. Бочвар нигде не доказывает и, как было показано выше, считает его само собой разумеющимся, вытекающим будто бы из линейности функции φ по отношению к функциям φ_i.

Так же недоказанным остается и второе положение о возможности установить соответствие между любой умозрительной структурной формулой и s-функцией.

Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, пытаясь связать «резонирующие состояния» и структурные формулы, изображающие в теории резонанса эти «резонирующие состояния», ввели в качестве мостика понятие «структуры» и, жонглируя этим новым термином, употребляя его то в смысле «состояния», то в смысле «структурная формула», хотели стереть грань между этими понятиями. Выше была показана несостоятельность и бесплодность этих попыток.

Д. А. Бочвар идет другим путем — он прямо выдвигает в приведенных выше высказываниях постулат о том, что «для любой химической структурной формулы, допускающей разумное физическое истолкование, можно... построить приближенную волновую функцию молекулы...».

Как мы видели выше, Паулинг, пытаясь обосновать теорию резонанса так же, как Д. А. Бочвар, ссылается на основное положение линейного варианта вариационного метода, но никак не обосновывает основной принцип теории резонанса. Поэтому попытка Паулинга обосновать «теорию резонанса» ссылкой на основное положение линейного варианта вариционного метода является столь же несостоятельной, как и попытка Д. А. Бочвара.

Что же касается того «доказательства», при помощи которого Д. А. Бочвар пытается обосновать «основной принцип теории резонанса», то сам автор, видимо, не замечает того, что, вводя указанные выше предположения о том, что s-функции определяют стационарные состояния молекулы, соответствующие умозрительным структурным формулам, и что линейность выражения φ через φ_i выражает наличие суперпозиции состояний $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n$, он в дальнейшем доказывает уже не основной принцип теории

резонанса, состоящий в том, что основное состояние молекулы представляет собой суперпозицию двух или большего числа «состояний», который он молчаливо постулирует, а лишь пытается обосновать линейный вариант вариационного метода, основанный на использовании «s-функций».

Теория резонанса выхолащивает истинное содержание понятия химической структурной формулы

Остановимся в этом разделе еще на одном положении, часто привлекающемся сторонниками теории резонанса для ее обоснования.

Это положение, молчаливо принимаемое всеми сторонниками теории резонанса, с особенной определенностью сформулировано Д. А. Бочваром.

Оно гласит:

«В самом деле известно, что для любой химической структурной формулы, допускающей разумное физическое истолкование, можно, исходя, например, из некоторого заранее определенного запаса элементарных приближенных функций для отдельных электронов*, построить приближенную волновую функцию молекулы, представляющую собой, так сказать, квантовохимический перевод данной химической формулы строения, имеющий математическую форму и потому допускающий применение математического метода рассуждения» (Успехи химии, т. XVI, № 2, 1947, стр. 132).

Называя далее такую приближенную волновую функцию молекулы, построенную в предположении фиксированной конфигурации атомных ядер, «структурой», Д. А. Бочвар пишет:

«Исходя из некоторого запаса заданных структур, можно определять различными приемами волновые функции, которые уже не являются s-функциями, но тем не менее лучше апроксимируют истинное состояние атомной системы, чем исходные структуры» (Успехи химии, т. XVI, № 1, стр. 20, 1948 г.).

Д. А. Бочвар не приводит ни одного конкретного примера того, как эти общие рассуждения можно приложить к конкретным молекулам, ограничиваясь только рассуждениями, подобными приведенным выше.

Однако легко показать, что часть из этих утверждений несостоятельна, другая часть не соответствует тем приемам, которые действительно применяются в рассуждениях сторонников теории резонанса по поводу конкретных задач, наконец, остальная часть оказывается практически бесплодной.

Действительно, что дает химическая структурная формула? Она дает только порядок химических связей атомов в молекуле и их кратность.

Как уже указывалось выше, в ряде случаев соединений, строение которых пытались изображать структурными формулами с сопряженными связями целочисленной кратности большей или равной двум, такие структурные формулы не могли выразить достаточно точно ряда свойств указанных соединений. Поэтому для изображения реальных состояний таких молекул следует развить язык формул химического строения в том направлении, что ввести способы изображения связей с кратностью, выражающейся не целым числом.

Теория «резонанса» не ставит себе целью получить структурную формулу молекулы, отображающую реальное состояние молекулы, с которой химик имеет дело. Структурные формулы в теории резонанса сохраняются только как формальные схемы, имеющие целью исчерпать все возможные a priori распределения валентных связей между атомами в предположении, что каждая валентная связь может быть сопоставлена связывающим электронам, первоначально принадлежавшим различным атомам и находившимся в состояниях, определяющихся атомными функциями для соответствующих электронов.

Такое рассмотрение основано на приближенном решении задачи для молекулы H_2 Гайтлером и Лондоном, в котором этими авторами было установлено, что для случая связи атомов H в молекуле H_2 имеет место антипараллельная ориентация спинов связывающих электронов. Решение Гайтлера и Лондона основывается на использовании атомных функций для электронов и принципа Паули и может быть обосновано строго только как нулевое приближение к истинному решению задачи на больших расстояниях между атомами водорода, т. е. является, строго говоря, решением задачи о взаимодействии удаленных атомов водорода, а не решением задачи о молекуле водорода, когда нулевое приближение метода возмущений принципиально нельзя применить, так как молекулу водорода нельзя рассматривать, как два слабо взаимодействующих атома водорода.

При составлении указанных выше формальных структурных схем мы получаем все a priori возможные структурные схемы с простыми связями или связями с целочисленной кратностью в соответствии с принятой валентностью (числом рассматриваемых валентных электронов атома) атомов, входящих в молекулу.

Сущность таких формул состоит в том и только в том, что при помощи той или другой

* «Этот способ является, конечно, частным приемом приближенного описания и не обязателен принципиально» (примечание Д. А. Бочвара).

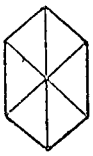
расстановки валентных штрихов в данной формальной структурной схеме указывается, между какими атомами могут быть образованы пары связывающих электронов с антипараллельными спинами при всевозможных комбинациях спинов электронов.

Таким образом, формальные структурные схемы, используемые в теории резонанса, имеют совершенно другой смысл, чем структурные формулы в теории А. М. Бутлерова. Однако это совсем не значит, что в реальной молекуле действительно имеет место образование тех или других a priori возможных валентных связей.

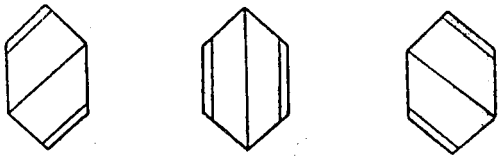
Эти формальные структурные формулы по самому методу их составления не могут отразить правильно реального состояния молекулы, они представляют собой лишь графическую запись всех a priori возможных различных распределений спинов электронов, т. е. представляют собой некоторые графические изображения определенных перестановочных соотношений и по самой своей сущности ничем иным не являются.

Такой характер формальных структурных формул «теории резонанса» как графического изображения возможных спин-функций, а не химических структурных формул, отображающих реальное состояние молекулы, ясен также уже из того, что «теория резонанса» рассматривает лишь «резонанс» «канонических структур». Поскольку независимые спин-функции отображаются лишь «каноническими структурами», это и определяет рассмотрение лишь «канонических структур».

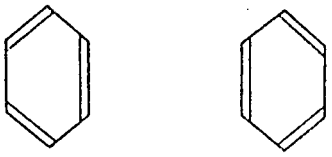
Но с химической точки зрения бессмысленно говорить о линейной зависимости или независимости различных химических структурных формул, так как химическая структурная по самой ее сущности может быть для данной молекулы в данном состоянии только одна. Поэтому никак нельзя усмотреть какого-либо смысла в высказывании, что структурная формула



есть линейная комбинация трех структурных формул Дьюара

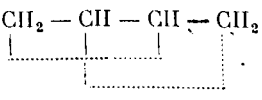


и двух структурных формул Кекуле

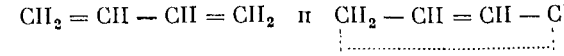


если речь идет, действительно, о химических структурных формулах, а не о графических изображениях спин-функций.

Так же бессмысленно рассматривать гипотетическую структурную формулу бутадиена



как линейную комбинацию структурных формул



если говорить, действительно, о химических структурных формулах, а не о графических изображениях спин-функций.

Ясно, что для спин-функций понятие линейной зависимости имеет смысл, но для химических структурных формул применять понятие линейной зависимости бессмысленно и прежде всего потому, что для каждой молекулы в заданных условиях существует только одна химическая структурная формула, которая выражает свойства того реального состояния, в котором молекула находится в обычных условиях (обычно основного электронного состояния при комнатной температуре) и с которым химик имеет дело.

Утверждение авторов и сторонников теории резонанса о том, что реальное состояние молекулы не может быть определено достаточно точно ни одной частной структурной формулой и только некоторым их набором,— относится именно к таким формальным структурным формулам, являющимся лишь графической записью всех a priori возможных перестановочных соотношений между спинами электронов, первоначально локализованных у отдельных атомов, образующих молекулу.

Здесь авторы и сторонники теории резонанса доказывают только то, что используемые в квантовой химии графические изображения спин- функций, выдаваемые авторами и сторонниками теории резонанса за химические структурные формулы (а не истинные химические структурные формулы, как их понимают химики со времен А. М. Бутлерова), каждая в отдельности не отображают реальных свойств молекулы!

Ясно, что такое утверждение тривиально и является следствием того, что при составлении этих формальных структурных формул теория резонанса обращается не к реально существующему единому, одному состоянию молекулы (мы говорим здесь, как и раньше, об основном состоянии), а к умозрительным a priori возможным распределениям спинов электронов, которые вообще могут быть записаны для данного числа электронов, рассматриваемых как локализованные первоначально у определенных атомов.

Ясно, что эти формальные структурные схемы теории резонанса не являются химическими структурными формулами, а лишь графической записью возможных распределений спинов валентных электронов и другого смысла не имеют.

Что касается химической структурной формулы в том ее понимании, какое имело и имеет место в химии, то эта химическая структурная формула должна отображать реальное состояние молекулы с учетом результата наложения всех отдельных составных частей, входящих в распределение электронной плотности связывающих и разрыхляющих электронов, и если мы хотим построить эту химическую структурную формулу в согласии с результатами того или другого квантово-химического расчета, то эта химическая структурная формула должна быть графическим выражением не отдельного допущенного к конкуренции распределения связывающих и разрыхляющих электронов при составлении волновой функции молекулы, а результирующего распределения электронов, полученного после решения соответствующей квантовохимической задачи.

Из сказанного выше видно, что формальные структурные схемы, о которых идет речь в теории резонанса, представляют собой не что иное, как графические схемы, изображающие спиновые части функций ψ_i (в наших обозначениях) или функций φ_i (в обозначениях Д. А. Бочвара), которые выбираются заранее при решении задачи, как спин-функции, входящие в выражение для приближенной амплитудной функции $\psi^0(x)$ основного состояния молекулы. Ясно, что такие графические изображения спиновых частей функций ψ_i, строящихся из атомных функций, структурными химическими формулами не являются, и поэтому утверждение Д. А. Бочвара о том, что функции ψ_i или даже их спиновые части могут быть получены из химических структурных формул, является неверным.

Химическая структурная формула одна — она выражает реальное, действительно существующее состояние молекулы, и должна согласовываться с результатом квантово-химического расчета (в смысле распределения и характера связей между атомами), если такой расчет произведен правильно, а не с его исходными допущениями.

Следует заметить также, что координатная часть функций ψ_i, которая, следуя приведенному высказыванию Д. А. Бочвара, может строиться из определенным образом выбранных «элементарных приближенных функций для отдельных электронов», уже никакого отношения к каким бы то ни было «структурным» формулам не имеет, в противоположность тому, что утверждает Д. А. Бочвар. Но именно эта часть функции по своему конкретному виду зависимости от координат определяет численное значение энергии молекулы в основном состоянии, т. е. точность результата (по энергии), полученного при помощи линейного варианта вариационного метода.

Следует также отметить, что «теория резонанса» не дает никаких, специально этой теории принадлежащих методов определения конкретного вида координатных частей функций ψ_i. В этом вопросе «теория резонанса» также не в состоянии обойтись без помощи эксперимента (и прежде всего спектроскопического), как и квантовая химия в целом. Даже в том приближении, когда для построения амплитудной функции какого-либо из стационарных состояний молекулы (основного или возбужденных) применяются атомные собственные функции для отдельных электронов (как в методе Гайтлера—Лондона для основного состояния молекулы H_2), нельзя установить ни этих атомных волновых функций электронов, ни аналитического выражения функции ψ_i на основании химической структурной формулы.

Для разных стационарных состояний молекулы, которые могут изображаться одной и той же химической структурной формулой (для различных электронных термов молекулы), приходится строить функции ψ_i из различных электронных атомных функций, определяющих различные электронные термы атомов. Решение этого вопроса в настоящее время возможно только на базе результатов детального анализа молекулярных и атомных термов, анализа, базирующегося на спектроскопическом эксперименте.

Следовательно, утверждение Д. А. Бочвара о возможности связать химическую структурную формулу молекулы с определенной приближенной волновой функцией являются несостоятельным, во-первых, потому, что «теория резонанса» рассматривает не химические структурные формулы, а графические схемы спин-функций и отношение этих схем к самым спин-функциям является просто отношением графической и аналитической записи, а, во-вторых, потому, что нельзя установить даже приближенных общих рецептов для составления волновой функции молекулы по ее химической структурной формуле.

Рецепты, связывающие амплитудные функции молекулы в различных стационарных электронных состояниях (на различных электронных термах) с атомными амплитудными функциями электронов в рамках приближенных методов квантовой химии, могут быть установлены не на базе химической структурной формулы, а на основании результатов экспериментального спектроскопического исследования атомов и молекул.

Теория резонанса в этом вопросе является бесплодной.

Паулинг и Уэланд принимают разобранное выше положение, сформулированное четко Д. А. Бочваром, как само собою разумеющееся, и говорят о «структурных формулах» или «структурах» и о «соответствующих» им волновых функциях так, как будто бы это соответствие действительно можно было установить.

Как пытаются связать «резонирующие состояния», «структуры» и «структурные формулы» Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, было показано выше.

Ясно, что показанная выше несостоятельность таких попыток относится не только к утверждениям Д. А. Бочвара, но также и к утверждениям Паулинга, Уэланда, Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной.

Следует отметить, что, рассматривая ряд конкретных примеров, Паулинг, Уэланд, Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, противоречат сами себе в этом вопросе, так как «резонирующие состояния» молекул и соответствующие функции, которые они рассматривают в ряде примеров, не могут быть связаны ни с какими структурными формулами.

Действительно, рассматривая ион H_2^+, Паулинг говорит, что в этом ионе имеет место резонанс между «структурами»

$$H_a^{\cdot}H_b \;\Big|\; H_a^{+}\cdot H_b.$$
$$\text{I} \qquad\qquad \text{II}$$

Но изображенные выше схемы I и II не являются химическими структурными формулами, так как на них показаны ион водорода H^+ и атом водорода H, т. е. две частицы, которые силами химического взаимодействия не связаны; они могут быть связаны только силами поляризационными, т. е. физическими.

Рассматривая молекулу водорода по Гайтлеру и Лондону, Паулинг принимает «резонанс структур»

$$H_a^{\cdot 1}\ {}^{2}\cdot H_b \;\Big|\; H_a^{\cdot 2}\ {}^{1}\cdot H_b.$$
$$\text{I} \qquad\qquad \text{II}$$

Но эти схемы тоже не являются химическими структурными формулами, так как между H_a и H_b нет химической связи, а может быть лишь физическое взаимодействие. Ни «структура» I, ни «структура» II не могут удовлетворительно отобразить основное состояние изучаемой системы, в противоположность тому, что говорит Паулинг на стр. 20 своей книги о требованиях, предъявляемых к «резонирующим структурам», ибо в основном состоянии молекулы H_2 нет ни атома H_a, ни атома H_b, а есть молекула H_2 с объединенными электронами.

Недаром Паулинг нигде не определяет точно понятие «структуры». Под структурой он понимает каждый раз то, что ему удобно.

Аналогично по существу (хотя в несколько иной форме) трактуются ион H_2^+ и молекула H_2 Уэландом, Я. К. Сыркиным и М. Е. Дяткиной.

Ясно, что «структуры» и «структурные формулы» «теории резонанса» не имеют отношения к действительному реальному состоянию молекулы и к тому же не имеют определенного общепринятого среди сторонников теории резонанса содержания, так как употребляются разными авторами и в разных случаях в самом разнообразном смысле, причем действительное содержание понятия химической структурной формулы теоретиками теории резонанса полностью выхолащивается и заменяется формальным, умозрительным и не определенным точно содержанием.

Вот как расправляется теория резонанса с основным химическим понятием — понятием химической структурной формулы!

Нетрудно привести конкретные примеры, на которых ясно видно, что невозможно установить каких-либо обоснованных рецептов для получения ψ-функций, определяющих электронное состояние молекулы, по химической структурной формуле этой молекулы.

Возьмем для примера молекулу водорода H_2. Как в основном, так и в возбужденных электронных состояниях химическая структурная формула этой молекулы будет одной и той же. В этой формуле тем или другим способом должен быть отражен единственный факт, который в данном случае может быть указан химической структурной формулой — факт наличия простой (ординарной) химической связи между атомами водорода, составляющими молекулу H_2.

Однако из элементарных положений квантовой механики следует, что ψ-функции, определяющие каждое из электронных состояний молекулы H_2 (основное и возбужденные), должны быть существенно различны.

Более того, разными авторами* для одного и того же основного состояния молекулы H_2 получены различные по математической форме ψ-функции, определяющие это состояние.

В качестве второго примера рассмотрим бензол или бутадиен. Задача бензола или бутадиена неоднократно рассматривалась в литературе. Выражения для ψ-функции основных состояний этих молекул, полученные двумя различными методами — методом локализованных валентных пар и методом молекулярных орбит, существенно различны, хотя относятся к одному и тому же основному состоянию этих молекул.

Указывая на несостоятельность положения Д. А. Бочвара о том, что волновые функции, определяющие электронные состояния молекулы (например, основное состояние), могут быть получены по определенным рецептам из химических структурных формул этих молекул, мы не хотим сказать этим, что знание химической структурной формулы ничего не дает физико-химику или физику-теоретику при решении задачи об электронных состояниях данной молекулы. Ясно, что распределение химических связей между атомами, входящими в молекулу, существенно помогает составить правильное качественное представление о физической картине связи между атомами и найти при решении квантовохимической задачи соответствующие специальные, физически оправданные приближенные приемы.

Знание химической структурной формулы наряду с другими характеристиками молекулы и ее отдельных химических связей (энергия диссоциации на атомы, энергии отрыва отдельных атомов и групп, геометрическая конфигурация и свойства симметрии и т. д.), является одним из элементов, на основании которых при решении квантовохимической задачи могут быть сделаны те или другие обоснованные упрощения и использованы соответствующие специальные приемы.

Однако учитывая все это, было бы ошибочно утверждать, как это делает Д. А. Бочвар, что может быть дан какой-то обоснованный рецепт для получения волновой функции молекулы по химической структурной формуле.

Махистское философское содержание теории резонанса **

Основываясь на указанном несостоятельном толковании физического смысла линейного варианта вариационного метода, «теория резонанса» выдвигает свой основной принцип, согласно которому реальные состояния молекул и ионов представляют собой «суперпозиции», «резонанс» двух или большего числа «состояний».

Это представление переносится и на отдельные химические связи в молекулах и ионах. Так, реальные состояния полярных (имеющих дипольный момент) молекул, например HCl, HBr, HJ и других, а также отдельных связей, например O—H, S—H и других, рассматриваются как результат «суперпозиции», резонанса гипотетических фиктивных состояний этих молекул или связей — фиктивного гомеополярного состояния (не имеющего дипольного момента) и фиктивного ионного или гетерополярного (имеющего дипольный момент). Для обозначения этих фиктивных «состояний» вводятся соответствующие «структурные формулы или «структуры» например

$$H—Cl \quad \text{и} \quad H^+Cl^-.$$

Возводя в принцип несостоятельное толкование результатов линейного вариационного метода вычисления приближенной амплитудной функции, Паулинг, Уэланд, Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина в дальнейшем уже не считают обязательным приводить результаты вычислений амплитудных функций основных состояний различных

* См., например, [13].

** Более подробный анализ философского содержания теории резонанса и идеологической линии ее сторонников и пропагандистов дан в специальной статье автора и М. И. Шахпаронова [10].

молекул вариационным методом, а довольствуются утверждениями о существовании в молекулах и ионах «резонанса» тех или других «состояний» и указанием приписываемых этим молекулам или ионам наборов «структурных формул» или «структур».

Таким образом, дальнейшее применение теории резонанса сводится к фиксированию, записи свойств химических соединений на выработанном ею языке воображаемых «состояний» и «структур».

Но теория резонанса не только пытается «описать» реальные состояния молекул и ионов при помощи специально подобранного в каждом случае набора умозрительных «резонансных структур», но утверждает, что те или другие свойства реальной молекулы или иона определяются наличием «резонанса» этих фиктивных «структур», имеют своей причиной «резонанс структур».

Так, по вопросу о реакционной способности ряда ароматических углеводородов с линейным сочленением бензольных колец Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина пишут:

«Число структур в этом ряду растет чрезвычайно быстро. В этом заключается *основная причина* роста реакционной способности и облегчения реакций присоединения» (курсив наш.— *В. Т.*) (стр. 117).

На стр. 96 те же авторы пишут:

«В молекуле воды угол равен 105, т. е. превышает нормальный на 15°. Это обусловлено отталкиванием атомов водорода. Кроме того, в *результате резонанса* с ионным состоянием оба атома водорода приобретают положительные заряды» (курсив наш.— *В. Т.*).

На стр. 114 читаем:

«Переход 1,4- в 1,2-дигидронафталин термодинамически выгоден, *так как при этом* в гидрированном кольце *создается возможность дополнительного резонанса* с дьюаровской структурой» (курсив наш.— *В. Т.*).

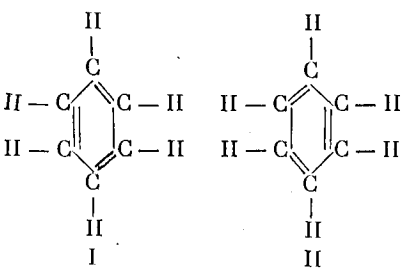
Приведенные примеры составляют лишь малую долю подобных утверждений авторов книги.

Следовательно, свойства реальных химических частиц молекул и ионов, согласно теории резонанса, определяются, обусловливаются «резонансом» умозрительных фиктивных состояний и структур, которые эта теория искусственно навязывает реальным химическим частицам.

Ясно поэтому, что никаких новых практически интересных для химии результатов эта теория не получила и не может получить.

Следует резко разграничить линию теории резонанса, утверждающую в своем основном принципе принципиальную невозможность в общем случае отобразить действительное реальное строение молекулы с помощью **одной** формулы химического строения, от использования формальных структурных формул, ни одна из которых не передает правильно химического строения молекулы, для **сопоставления** тех свойств, которые (основываясь на этих формальных структурных формулах) можно было бы приписать соответствующим гипотетическим молекулам со свойствами действительно существующей реальной молекулы.

Использование формальных структурных формул (схем) несуществующих реально, гипотетических соединений для сравнения приписываемых им (на основании этих формул) свойств со свойствами исследуемой молекулы, позволяет понять в **чем**, в каких именно пунктах эти формальные схемы, неверно, неполно или неточно передающие особенности строения действительной, реальной молекулы, неверно, неполно или неточно передают ее строение, и в каких пунктах они передают это строение верно и полно. Поясним это на примере. Известно, что ни одна из схем Кекуле



I II

не передает правильно и полно строение молекулы бензола C_6H_6.

Сравнивая свойства реальной молекулы бензола с теми свойствами, которые имели бы гипотетические молекулы, изображающиеся схемами I и II, мы можем сказать, что обе схемы I и II, изображающие некоторые гипотетические молекулы, правильно передают свойства реальной молекулы бензола в следующих пунктах:

1. Экспериментальные данные показывают, что молекула бензола, так же как гипотетические молекулы, построенные по схемам I и II, содержит цикл из шести атомов углерода.

2. Экспериментальные данные показывают, что в молекуле бензола, так же как и

в гипотетических молекулах построенных по схемам I и II, каждый атом углерода помимо того, что он связан в цикле с двумя соседями, связан также с одним атомом водорода.

Последовательность сцепления атомов в молекуле бензола схемы гипотетических молекул I и II передают правильно.

В чем свойства, которые мы можем приписать гипотетическим молекулам, построенным по схемам I и II, резко отличаются от свойств молекулы бензола, т. е. в чем, в каких пунктах схемы I и II **не отображают** свойства молекулы бензола, **противоречат** этим свойствам?

Перечислим эти пункты.

1. Экспериментальные данные показывают, что шестичленный цикл в молекуле бензола представляет собой правильный шестиугольник с равными расстояниями между атомами углерода, тогда как в схемах I и II простые (ординарные) связи между атомами углерода чередуются с двойными и, следовательно, на основании всего имеющегося фактического материала по межатомным расстояниям для простых и двойных связей C — C в других молекулах мы должны ожидать неравенства расстояний между атомами углерода, связанными на схемах I и II простыми и двойными связями, и, следовательно, шестичленный цикл в гипотетических молекулах, изображенных и на схемах I и II, не должен быть правильным шестиугольником.

2. Экспериментальные данные показывают, что молекула бензола имеет осью высшей симметрии ось шестого порядка, гипотетические молекулы, изображенные на схемах I и II, согласно изложенному выше, должны иметь ось высшей симметрии третьего порядка.

3. Экспериментальные данные показывают, что молекула бензола при введении на место двух водородных атомов, стоящих у любых двух соседних атомов углерода, двух определенных заместителей дает всегда **одну** определенную новую молекулу.

Гипотетические молекулы, соответствующие схемам I и II, при введении заместителей на место двух атомов водорода, стоящих у соседних атомов углерода, могут давать две разные новые молекулы (два орто-изомера); в одном из них заместители могут находиться у атомов углерода, соединенных простой связью, в другом — у атомов углерода, соединенных двойной связью.

Таким образом, сравнивая особенности строения реальной молекулы бензола, установленные экспериментально, с особенностями строения, которые мы должны приписать гипотетическим молекулам, изображенным на схемах I и II, мы можем установить, в каких пунктах эти схемы действительно правильно передают свойства реальной молекулы бензола и в каких пунктах они противоречат этим свойствам.

Следовательно, мы можем установить, какие элементы в схемах I и II должны быть сохранены в истинной формуле химического строения молекулы бензола и какие элементы этих схем должны быть отброшены и изменены.

Ясно, что такое сопоставление схем гипотетических молекул I и II со свойствами молекулы бензола помогает выяснить, понять те пути, на основании которых мы можем притти к истинной формуле химического строения бензола.

Ясно также, что при таком использовании схем I и II гипотетических молекул для сравнения свойств, которыми должны были бы обладать эти гипотетические молекулы, если бы они могли существовать реально, со свойствами молекулы бензола, основной принцип теории резонанса не только не используется и не утверждается, но отрицается.

Именно указанный способ сравнения свойств реальной молекулы бензола со свойствами гипотетических молекул представляет собой лишь **путь** к установлению одной единой формулы химического строения, правильно передающей основные особенности строения молекулы бензола.

Самый описанный метод сравнения имеет своей конечной целью установление одной, единой, правильной формулы химического строения и, следовательно, имеет своей основной посылкой положение о возможности отобразить действительное строение молекулы одной истинной формулой химического строения, т. е. в своих исходных посылках прямо противоположен основному принципу теории резонанса, отвергает этот принцип.

Следует заметить, что описанный путь установления формулы химического строения методом сравнения свойств реальной молекулы со свойствами гипотетических молекул, изображаемых формальными схемами, которые можно придумать a priori, основываясь на валентности входящих в молекулу атомов, не только не является обязательным, но имеет ряд недостатков, которые при неосторожном и поспешливом его использовании, а в особенности при неверном истолковании его содержания, могут повести к серьезным принципиальным ошибкам.

Именно, никогда не следует забывать, что указанное сопоставление свойств реальных и гипотетических молекул есть лишь путь к установлению истинной формулы химического строения.

Всякая абсолютизация, догматизация этого пути, т. е. сопоставления свойств реальной молекулы со схемами гипотетических молекул в конечную цель, отказ от построения истинной формулы химического строения, принципиальное ограничение теории химического строения только таким сопоставлением ведут к утверждению реакционной идеи непознаваемости сущности действительного химического строения моле-

кулы, ведут к субъективному подходу к вопросам теории химического строения и при последовательном развитии неизбежно приводят к агностицизму или идеализму в химии.

Следует заметить, что широкие круги химиков, сознательно и четко стоящих на материалистических позициях в вопросах теории познания, часто и широко использовали этот путь, делая попытки построить истинную формулу химического строения молекулы, используя при этом формальные структурные схемы гипотетических молекул в том плане, который был изложен выше, принципиально отличном от содержания идей теории резонанса.

Однако в ряде случаев они не достаточно четко и ясно указывали (или совсем не указывали) истинное принципиальное содержание и место в материалистической теории химического строения рассуждений подобного рода, в ряде случаев ограничиваясь этими сравнительными рассуждениями, не подчеркивали того, что эти сравнения не могут быть самоцелью в материалистической теории химического строения, что они не заменяют и не отменяют истинной единой формулы химического строения, а наоборот, имеют ценность лишь постольку, поскольку они могут быть использованы для ее установления.

Недостаточно четкий и принципиальный подход в этом вопросе часто приводил к тому, что, используя тот же язык формальных структурных схем в указанном методе сравнения, какой обычно использует и теория резонанса, ограничиваясь в ряде случаев лишь этапом сравнения реальных молекул с гипотетическими, изображающимися формальными структурными схемами, химики-органики не отмежевывались достаточно четко и резко от идей и взглядов, развиваемых теорией резонанса.

Имевшие место недостатки и ошибки в этом вопросе уже в значительной мере исправлены и устранены и следует думать, что в ближайшее время они будут окончательно ликвидированы и изжиты.

Перейдем к вопросу о философском содержании «теории резонанса».

Как было указано выше, «теория резонанса» рассматривает реально существующее состояние молекулы как наложение фиктивных «резонирующих» «состояний» или «структур», в действительности не существующих и противоречащих основным современным физическим представлениям.

Качественно определенное, реально существующее, независимое от нашего сознания состояние молекулы объявляется «теорией резонанса» наложением (суперпозицией) этих мыслимых фиктивных «состояний».

Таким образом, объективная реальность конкретной формы движения материи, определяющей свойства реально существующего состояния молекулы, подменяется в теории резонанса чисто субъективными, только мыслимыми, но реально не существующими, фиктивными образами — «состояниями» и «структурами».

Рассматривая процесс познания с этой точки зрения, мы неизбежно придем к выводу, что процесс познания реально существующих молекул, согласно этой теории, сводится к познанию свойств и отношений мыслимых, фиктивных «состояний» или «структур».

Следовательно, из основных положений «теории резонанса» вытекает, что процесс познания свойств и отношений реальных молекул есть лишь исследование содержания нашего сознания.

Вот каковы философские следствия основных положений теории резонанса.

Ясно, что эта теория не имеет ничего общего с материализмом и по своему философскому содержанию является махистской.

Махистские философские установки этой теории ясно следуют из высказываний Паулинга и Уэланда.

Паулинг пишет в своей книге [1] «Необходимо указать, что, используя концепцию резонанса, мы допускаем некоторые элементы произвола, связанные с выбором начальных структур I, II, III, IV и т. д. для рассмотрения основного состояния системы», (стр. 32). Итак, выбор «резонансных структур» содержит, как осторожно говорит Паулинг, «элементы произвола», т. е. эти структуры просто навязаны реальным фактам. Далее Паулинг, как всякий махист, апеллирует к «удобству» и «пользе» использования концепции резонанса, как к критерию ее научного значения. Он пишет: «Польза и значение концепции резонанса при рассмотрении химических проблем настолько велики, что недостатки, связанные с наличием элементов произвола, не имеют большого значения». ...«Благодаря удобству и пользе этой концепции она применяется очень широко».

По Паулингу, следовательно, «наличие элементов произвола» или, иначе говоря, умозрительный характер этой лженаучной теории не уменьшает ее ценности. Польза и удобство — вот критерии ценности теории по Паулингу!

Но это и есть чистейший махизм — принцип удобства описания или «экономия мышления» Маха.

Ни переводчик книги М. Е. Дяткина, ни редактор Я. К. Сыркин не только не разоблачили махистских методологических установок Паулинга и проповедуемой им лженаучной теории резонанса, но сами активно пропагандировали эту лженаучную теорию, положили ее в основу всей их научной и педагогической деятельности.

После выхода в свет перевода указанной книги Паулинга Я. К. Сыркин редактирует книгу Уэланда «Теория резонанса и ее применение в органической химии» [2]

(перевод М. Е. Дяткиной). В предисловии к книге Уэланда Я. К. Сыркин выставляет Уэланда как крупного химика и физика-теоретика, всячески рекламируя этого путаника в физике и пропагандиста махизма.

В этом предисловии Я. К. Сыркин пишет:

«Автор книги одновременно и химик и физик-теоретик. Он относится к числу тех сотрудников Паулинга, которые вместе с последним разработали и применили теорию резонанса к химическим проблемам».

Я. К. Сыркин замечает лишь один «недостаток» этой книги — Уэланд замалчивает советские работы.

В этом же предисловии к книге Уэланда Я. К. Сыркин пишет: «Книга Уэланда страдает недостатком, присущим и многим другим книгам американских и английских авторов. Уэланд замалчивает советские работы. Между тем советским ученым принадлежат крупные работы по теоретической органической химии. Многочисленные работы на эти темы читатель может найти в научно-технических советских изданиях».

Отмечая лишь один этот «недостаток» книги Уэланда — замалчивание работ советских ученых, Я. К. Сыркин скрывает от читателей, что Уэланд является махистом в науке, Я. К. Сыркин замалчивает махистские философские установки, положенные в основу лженаучной теории резонанса, ясно сформулированные Уэландом в его книге, где последний пишет:

«Из предшествующего видно, что идея резонанса является умозрительной концепцией в большей степени, чем другие физические теории».

Следовательно, по Уэланду, не только теория резонанса, но и другие физические теории являются умозрительными концепциями, но только в меньшей степени, чем теория резонанса!

«Она (идея резонанса.— *В. Т.*) не отражает какого-либо внутреннего свойства самой молекулы, а является математическим способом, изобретенным физиком или химиком для собственного удобства» (стр. 49).

Чем отличается этот принцип «удобства» и «пользы» от принципа «экономии мышления», принципа «наименьшей траты сил» Маха, Авенариуса и других проповедников идеализма в философии, полностью разгромленных В. И. Лениным. Очевидно, лишь терминологией.

Не вредно напомнить Я. К. Сыркину, что писал В. И. Ленин по поводу этих «принципов» в своей гениальной работе «Материализм и эмпириокритицизм»:

«...принцип экономии мышления, если его действительно положить «в *основу* теории познания», не может вести *ни к чему* иному, кроме субъективного идеализма». «Экономнее» всего «мыслить», что существую только я и мои ощущения,— это неоспоримо, раз мы вносим в *гносеологию* столь нелепое понятие»*.

Итак путаник в физике, извращающий смысл основных понятий и методов квантовой химии — Уэланд, объявляется Я. К. Сыркиным крупным химиком и физиком-теоретиком!

Пропагандист махизма — Уэланд, замалчивающий, кстати сказать, не только советские работы, но и полностью игнорирующий теорию химического строения А. М. Бутлерова и передергивающий в классовых целях историю развития теоретической органической химии, объявляется Я. К. Сыркиным крупным ученым.

Каждому ясно, что это не отдельные небрежности редактора,— это ясно выраженная пропаганда классово чуждых нам гнилых взглядов, порочных теорий, возвеличение реакционеров в науке, рабское преклонение перед буржуазной наукой и ее авторитетами.

Как же попытался Я. К. Сыркин «исправить» указанный им недостаток книги Уэланда?

Единственное, что счел необходимым сделать редактор Я. К. Сыркин, — это дополнить книгу Уэланда ссылками главным образом на свои собственные работы и работы некоторых своих сотрудников, бо́льшая часть которых посвящена пропаганде и попыткам приложения той же самой лженаучной «теории резонанса»!

Посмотрим теперь, какова идеологическая линия Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной в их собственной книге «Химическая связь и строение молекул».

Ясно, что Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина не могли осмелиться в своей книге столь откровенно проповедывать махизм и идеализм, ибо прямая и откровенная проповедь махизма не может рассчитывать на успех среди советских ученых и советской научной общественности.

Поэтому в своей книге Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина старательно обходит все философские вопросы, разбрасывают изложение основных идей теории резонанса по всей книге в виде ряда отрывочных замечаний, делают ряд оговорок, вуалирующих их общие научно-философские позиции, чтобы не разоблачить себя перед читателями, как открытых пропагандистов махизма и идеализма.

Это, однако, не меняет дела. Это лишь тактический прием, который имеет целью усыпить бдительность читателя.

Перепутывая изложение физически несостоятельной, противоречащей современной физике теории, с рядом половинчатых оговорок и примечаний, Я. К. Сыркин и

* В. И. Ленин, Соч. т. 14, стр. 157, 1947 г., Изд. 4-е.

М. Е. Дяткина даже дружески критикуют Паулинга по мелким третьестепенным вопросам.

Однако нигде на протяжении всей книги они не только не пытаются разоблачить Паулинга и Уэланда как проповедников махизма и вскрыть методологическую порочность «теории резонанса» а, наоборот, всячески возвеличивают эту лженаучную махистскую теорию и ее автора Паулинга.

Следовательно, философская и идеологическая линия Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной в их собственной книге это та же линия махистов Паулинга и Уэланда.

Так же как Паулинг и Уэланд, Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина замалчивают теорию химического строения А. М. Бутлерова, не упоминают даже его имени как создателя этой теории.

Самые идеи теории химического строения А. М. Бутлерова авторы книги Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина совершенно извращают, шаржируют, издеваются над этими идеями. Они пишут «Идеи структурной теории крайне просты. Стоит приписать водороду одну валентную черточку, кислороду — две, азоту — три, углероду — четыре, чтобы уложить в эту схему почти весь опытный материал органической химии» (стр. 58).

Итак, по Я. К. Сыркину, вся заслуга гениального русского химика А. М. Бутлерова сводится к приписыванию разного числа валентных черточек атомам разных элементов!? Что это, как не издевательство над теорией химического строения?

Позволительно спросить, в каких целях Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина так изображают идеи структурной теории?

Тем же стремлением принизить русскую науку, привить читателям рабское преклонение перед зарубежными авторитетами проникнута глава книги Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной, посвященная периодическому закону Д. И. Менделеева, где авторы всячески принижают Д. И. Менделеева и его периодический закон, замалчивают блестящие предсказания Д. И. Менделеева о существовании новых, не известных ко времени создания периодического закона элементов и возвеличивают предсказания Рамзая и Томсена, лишь воспользовавшихся методом Д. И. Менделеева, когда периодический закон и методы предсказания существования новых элементов были давно утверждены в науке работами Д. И. Менделеева.

Принижая Д. И. Менделеева, авторы стремятся возвеличить Паули и, извращая действительно имевшую место связь в развитии квантовой механики и периодического закона, состоявшую в том, что квантовая механика и, в частности, принцип Паули выросли, имея под собой в качестве фундамента тот же периодический закон, авторы книги наперекор действительному положению вещей утверждают, что «периодическая система вытекает из принципа Паули» (стр. 32).

Так же замалчивают Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина имя А. Г. Столетова, говоря о фотоэффекте, и ни словом не упоминают о величайшем русском химике и физике, основоположнике научной атомистики, создателе закона сохранения материи и энергии, гениальном русском ученом М. В. Ломоносове.

Работы крупнейших советских ученых, работающих в области строения вещества и теоретической химии, полностью игнорируются в книге Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной.

Работы выдающихся советских ученых А. Н. Теренина, В. И. Кондратьева, М. А. Ельяшевича, Б. И. Степанова и других не упоминаются в книге.

Работы крупнейших советских химиков Н. Д. Зелинского, Н. С. Курнакова, Н. Н. Черняева, А. Е. Фаворского, А. Н. Несмеянова, С. С. Наметкина, Б. А. Казанского, А. А. Гринберга и других замалчиваются авторами книги, хотя она пестрит ссылками на сотни посредственных и прямо несостоятельных работ второстепенных зарубежных химиков. Лишь в одном месте книги авторы позволили себе упомянуть одну единственную работу крупнейшего советского химика, главы школы советских химиков-органиков академика Н. Д. Зелинского.

Можно было бы привести и другие примеры рабского преклонения авторов книги перед зарубежными авторитетами, замалчивания русской и советской науки.

Из сказанного ясно, что философская и идеологическая линия Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной — это линия пропаганды лженаучных махистских взглядов, это линия преклонения перед зарубежной наукой, линия замалчивания отечественной науки.

Что касается собственного теоретического багажа этих «теоретиков», то, как было показано выше, он складывается из непонимания элементарных основ квантовой механики, и ряда лженаучных взглядов и положений.

Автор благодарит О. Л. Реутова, М. И. Шахпаронова и Н. Д. Соколова за обсуждение ряда вопросов и ценные советы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Кафедра физической химии

Поступила
10. I. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
2. Д. Уэланд, Теория резонанса и ее применение в органической химии, Гос. изд. иностр. литерат., 1948.

3. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекулы, Госхимиздат, 1946 г.
4. А. М. Бутлеров, Современное значение теории химического строения Новые идеи в химии. Сборник, № 6, 1914.
5. Д. А. Бочвар, Успехи химии, т. XXVI, 2, 1947; т. XVI, № 1, 1948.
6. Д. И. Блохинцев, Введение в квантовую механику, 1944 г.
7. Г. Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимбал, Квантовая химия. Гос. изд. иностр. литерат., 1948.
8. Ю. А. Жданов, Усп. химии, т. XVIII, № 4, 472, 1949.
9. Н. Д. Соколов, Успехи химии, XVIII, 6, 697, 1949.
10. В. М. Татевский и М. И. Шахпаронов, Вопросы философии, № 3, 1949.
11. А. И. Горбов, А. И. Бутлеров и химическое строение (Сб. «А. М. Бутлеров (1828—1886)», АН СССР, стр. 150, 1929.
12. Альдегиды, кетоны и нитропроизводные жирного ряда. Специальный курс органической химии, читанный в С.-Петербургском университете в 1874 г. профессором А. М. Бутлеровым, 1875 г.
13. Г. Гельман, Квантовая химия, ОНТИ, 1937.