

УДК 541.57:547.121.2

ЭФФЕКТИВНАЯ ПРОТЯЖЕННОСТЬ В КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич и А. Л. Чистяков

Изложены результаты ряда работ, в которых исходя из теоретико-вероятностной интерпретации квадрата модуля волновой функции, введены и обоснованы различные интегральные характеристики эффективных размеров квантовомеханических систем. Обсуждаются представления о типах и мере делокализации электронов в атомах и молекулах и представления об интегральных характеристиках распределения заряда между эффективным объемом атомно-молекулярной системы и окружающим пространством.

Введенные характеристики вычислены для ряда конкретных квантовомеханических систем и, в частности, для некоторых простейших атомов и молекул.

Библиография — 34 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	655
II. Эффективные размеры простейших атомных и молекулярных систем	658
III. Теория эффективных размеров квантовомеханических систем	663
1. Эффективная протяженность в одномерной квантовомеханической системе	663
2. Матрица ковариации и обобщенная дисперсия частицы	667
3. Матрица ковариации n -частичной системы	670
4. Эффективные объемы квантовомеханических систем	671
5. Обобщенная матрица ковариации	673
6. Нелинейная корреляция. Внутренний коэффициент корреляции	676
7. Многочастичная корреляция	678
8. Принцип неопределенности	678

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящей статье излагаются результаты ряда работ, в которых были введены и обоснованы различные интегральные характеристики эффективных размеров квантовомеханических систем. С этими понятиями связаны, прежде всего, представления о типах и мере делокализации электронов в атомах и молекулах и представления об интегральных характеристиках распределения заряда между эффективным объемом атомно-молекулярной системы и окружающим пространством.

Одним из существенных изменений, внесенных квантовой механикой в описание атомно-молекулярной системы, явилось устранение классического представления об определенном объеме атома или молекулы.

Известно, что квадрат модуля нормированной волновой функции системы n частиц интерпретируется как плотность распределения вероятности 3 n -мерной непрерывной случайной величины. Электроны атомов и молекул с конечной, отличной от нуля вероятностью могут находиться в любом элементе объема трехмерного пространства. Поэтому доквантовомеханическое представление об определенном объеме к атому или молекуле неприменимо.

Тем не менее, представление о величинах, характеризующих «эффективные» размеры или «эффективные» объемы квантовомеханических систем, сохраняет физический смысл и свою полезность. Как правило,

принятые способы определения величин такого рода связаны с определенными методами экспериментального исследования строения вещества.

Вместе с тем, возможно и теоретически обосновать понятия эффективных размеров атомно-молекулярной системы. Определение такого рода понятий основано на общепринятой вероятностной интерпретации квадрата модуля волновой функции как плотности распределения вероятности конфигурации системы. Для полной характеристики распределения, вообще говоря, необходимо знание всего бесконечного ряда его моментов. Определение понятий эффективных размеров атомно-молекулярной системы использует лишь некоторые из интегральных характеристик распределений.

Остановимся кратко на наиболее существенных из этих характеристик.

Пусть состояние системы из n электронов описывается нормированной функцией $\psi(\mathbf{x})$, где $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ обозначает совокупность декартовых координат n электронов и $x_i = (x_{i1}, x_{i2}, x_{i3})$ — координаты i -ой частицы. Обозначим

$$\rho(\mathbf{x}) = |\psi(\mathbf{x})|^2$$

Тогда $\rho(\mathbf{x})$ можно трактовать как плотность распределения $3n$ -мерного случайного вектора $\mathbf{X} = (X_1, X_2, \dots, X_n)$, компоненты которого $X_i = (X_{i1}, X_{i2}, X_{i3})$ являются трехмерными случайными величинами с плотностями распределения

$$\rho_i(x_i) = \int \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_{i-1} d\mathbf{x}_{i+1} \dots d\mathbf{x}_n.$$

Каждая из плотностей $\rho_i(x_i)$ описывает распределение координат отдельной i -ой частицы при усредненном положении всех остальных. Обозначим через $K(\mathbf{X})$ матрицу ковариации системы n частиц

$$K(\mathbf{X}) = \begin{pmatrix} \mathcal{K}_{11} \mathcal{K}_{12} \dots \mathcal{K}_{1n} \\ \mathcal{K}_{21} \mathcal{K}_{22} \dots \mathcal{K}_{2n} \\ \dots \dots \dots \\ \mathcal{K}_{n1} \mathcal{K}_{n2} \dots \mathcal{K}_{nn} \end{pmatrix},$$

где \mathcal{K}_{ij} — матрица ковариации i -ой и j -ой частиц (см. III, 5).

Обобщенной дисперсией системы n электронов называется величина $D(\mathbf{X}) = \det K(\mathbf{X})$. В модельных задачах, когда исследуются теоретико-вероятностные характеристики одномерной частицы, эта величина совпадает с дисперсией одномерного распределения, порожденного соответствующей волновой функцией. Величина

$$H(\mathbf{X}) = - \int \rho(\mathbf{x}) \ln \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

называется энтропией квантовомеханического распределения с плотностью $\rho(\mathbf{x})$ для системы n частиц*. Обозначим $v = \exp H$ и $V = \sqrt{(2\pi e)^{3n} D}$. Эти величины называются, соответственно, внутренним и внешним эффективными объемами системы n частиц.

Аналогичным образом могут быть определены энтропия, внешний и внутренний объемы для распределения i -ой частицы или подсистемы частиц при усредненном положении всех остальных частиц.

* Подчеркнем, что это понятие не следует смешивать с понятием энтропии в термодинамике, как это сделано, например, в книге «Диалектика развития химии» В. И. Кузнецова, «Наука», М., 1973, стр. 198—199.

Введение обобщенных дисперсий дает возможность распространить понятие коэффициента корреляции (описывающего взаимозависимость двух одномерных случайных величин) на случай, когда изучается корреляция частиц (т. е. многомерных случайных величин). А именно, если $D(\mathbf{X}_i)$ — обобщенная дисперсия i -ой частицы и $D(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j)$ — обобщенная дисперсия системы двух частиц (i -ой и j -ой) в системе n частиц, то обобщенный коэффициент корреляции $r(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j)$ (или коэффициент корреляции двух частиц) дается формулой (см. III, 5).

$$r(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j) = \sqrt{1 - D(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j)/D(\mathbf{X}_i)D(\mathbf{X}_j)}.$$

Такой коэффициент корреляции, как и обычный, выражает меру линейной зависимости. Аналогично, введенный в III, 6, внутренний коэффициент корреляции $r_v(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j)$, определенный через внутренний объем, учитывает также нелинейную корреляцию.

Энтропия и дисперсия отражают, вообще говоря, различные черты распределения, существенно дополняя друг друга.

Целесообразность привлечения энтропии квантовомеханического распределения, наряду с дисперсией, для характеристики эффективной протяженности подтверждается тесной связью этой величины с принципом неопределенности Гейзенберга. Этот принцип, наряду с дисперсионным его выражением, допускает также формулировку в терминах энтропии распределений. При этом энтропийное выражение, логически более сильное и физически более содержательное, позволяет исключить возможность некоторых ситуаций, не исключаемых дисперсионной формой (см. III, 8).

Принцип неопределенности можно формулировать не только для пары кононически-сопряженных одномерных величин, какими являются, например, компоненты вектора-координаты \mathbf{r}_i и соответствующие им компоненты вектора-импульса \mathbf{p}_i . Неопределенность положения частицы или системы частиц, можно описывать не только одномерными характеристиками — дисперсиями по осям координат —, но и присущими таким величинам объемными характеристиками, какими являются: матрица ковариации, обобщенные дисперсии, внутренние и внешние объемы. Как показано в III, 8, принцип неопределенности допускает выражение и в терминах всех названных выше объемных характеристик. Выражение принципа неопределенности в такой форме оказывается более сильным соответствующих одномерных.

Расчеты эффективных объемов, проведенные для простейших атомов и молекул, показывают, что эти величины достаточно близки к значениям, найденным из данных экспериментальных исследований по вязкости газов и паров, что также указывает на целесообразность введения теоретических определений эффективных объемов для квантовомеханических систем.

Дисперсия распределения давно используется в квантовой механике для характеристики неопределенности положения частиц. Однако целесообразность применения понятия энтропии в квантовой механике обсуждается впервые в 1960 г. Сигалом.¹ Хиршман² показал, что принцип неопределенности Гейзенберга может быть сформулирован в терминах энтропий квантовомеханических распределений в координатном и импульсном представлении.

Бочвар, Гамбaryan, Станкевич и Чистяков³⁻⁵ применили понятие энтропии распределения для характеристики меры делокализации электронов и эффективной протяженности в атомно-молекулярных системах.

В ряде работ Рубанова, Степанова и Седого⁶⁻⁹ исследованы некоторые общие свойства функционала энтропии и найдены энтропии распре-

делений, связанных с волновыми функциями простейших квантовомеханических систем.

Остановимся кратко на содержании статьи.

Во II части приведены имеющиеся в настоящее время результаты расчетов эффективных объемов простейших атомно-молекулярных систем. Читатель, интересующийся лишь применением введенных понятий внутренних и внешних объемов к конкретным системам, может ограничиться чтением этой части статьи.

В III части содержится подробный анализ понятий энтропии и обобщенной дисперсии для случая многих частиц. В § 8 III части обсуждается энтропийная формулировка принципа неопределенности.

II. ЭФФЕКТИВНЫЕ РАЗМЕРЫ ПРОСТЕЙШИХ АТОМНЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Теоретические эффективные размеры квантовомеханических систем интересны с различных точек зрения.

Одной из существенных сторон образования химической связи является перераспределение электронной плотности в окрестности атомных ядер. Это перераспределение сопровождается изменением эффективных размеров системы, ее внутреннего и внешнего эффективного объемов и связанного с этим изменения коэффициента нормальности N^* .

Важно иметь правильное представление о распределении заряда электронной оболочки атомов и молекул между заключенной в эффективном объеме внутренней областью атома или молекулы и бесконечным, внешним по отношению к ней, пространством.

Представляет интерес сравнение теоретических эффективных размеров атомов и молекул с их эффективными размерами, определяемыми из результатов применения различных экспериментальных методов исследования.

Следует, однако, иметь в виду, что энтропия H и обобщенная дисперсия D распределения чувствительны к качеству волновой функции, применяемой в расчете. Поэтому неизбежны серьезные ограничения при выборе материала для расчетов. Пригодными для расчетов эффективных размеров квантовомеханических систем являются лишь достаточно точные волновые функции, дальнейшее улучшение которых уже несущественно влияет на вычисляемые значения энтропии H и обобщенной дисперсии D распределения.

В этой главе понятия энтропии и дисперсии относятся к трехмерной электронной плотности. Ниже приведена и обсуждается та информация, содержащаяся в значениях эффективных размеров атомов и молекул, которая представляет интерес прежде всего с квантохимической точки зрения. В табл. 1 приведены результаты расчетов эффективных объемов основных состояний одноэлектронных систем — атома H , иона He^+ и молекулярного иона H_2^+ — и основных состояний двухэлектронных систем — иона H^- , He , Li^+ , H_2 . Табл. 1 включает также значение v для атома $H(2s)$.

Данные табл. 1 позволяют сделать ряд заключений.

1. Для двухэлектронных сферически симметричных нейтральных или положительно заряженных систем различие между внешними и внутренними эффективными радиусами (соответственно, R_{ext} и R_{int}) незначительно. Для He и Li^+ $R_{ext}/R_{int} \approx 1,05$. В случае отрицательного заряда это отношение должно, естественно, быть несколько больше, чем для соответственных нейтральных или положительно заряженных систем. Так, для H^- $R_{ext}/R_{int} \approx 1,14$. Для молекулы водорода отношение средних из

* Определение коэффициента нормальности N см. III, 1.

ТАБЛИЦА 1

Эффективные объемы простейших квантовомеханических систем^a

Система ^b	Ссылки на литературу	$v (a_0^3)$	$V (a_0^3)$	N	$r (X_1, X_2)$
H (1s)		63,1	70,59	0,894	—
H (2s)		3330,7	3697,6	0,901	—
He ⁺		7,89	8,82	0,895	—
H ₂ ⁺	10	45,15	—	—	—
H ⁻	11	300,60	443,45	0,678	0,1201
He	11	14,89	17,50	0,851	0,0947
He	12, 13	—	17,71	—	0,0939
He	14	14,88	17,77	0,837	0,0867
Li ⁺	11	3,50	4,03	0,869	0,0672
H ₂	15	50,91	—	—	—
H ₂	16	—	54,38	0,936 ^b	0,1860

^a Ряд расчетов выполнен С. С. Абдуллаевым.

^b При расчете эффективных объемов использовались различные приближенные волновые функции. Указаны ссылки на работы, в которых найдены эти волновые функции. Там, где ссылки не указаны, расчет проводился с использованием точных волновых функций. Характеристики всех систем, за исключением атома H, приведены только для основных состояний.

^b Коэффициент нормальности найден с использованием внутреннего объема, вычисленного по функции¹⁶.

эффективных длин полуосей эллипсоидов, ограничивающих v , $R_{ext}/R_{int} \approx 1,02$.

2. В случае одноцентровых систем добавление второго электрона к одноэлектронной системе вызывает сильное увеличение эффективного объема v , зависящее также от заряда ядра.

Сравнение H₂⁺ и H₂ в основных состояниях также позволяет заключить об увеличении v , хотя и меньшем, чем для одноцентровых систем. В этом, более сложном, случае имеет место эффект сокращения межъядерного расстояния, частично погашающий эффект увеличения v , обусловленный межэлектронным отталкиванием.

3. В случае одноцентровых двухэлектронных систем увеличение заряда ядра вызывает значительное уменьшение v и V , как это видно в ряду основных состояний H⁻, He, Li⁺. При этом коэффициент N возрастает — характер распределения существенно приближается к нормальному.

4. Образование молекулы H₂ из двух атомов H сопровождается значительным уменьшением v сравнительно со значением v для 1s- состояния атома H, а именно на 11,89 a_0^3 .

Заслуживает внимания то обстоятельство, что значение v , вычисленное в¹⁷ с функцией Джеймса — Кулиджа¹⁵ и равное 50,91 a_0^3 много меньше значения, доставляемого волновой функцией простого метода МО ЛКАО⁴, равного 79,84 a_0^3 и, как видно из табл. 1, даже превышающего значения v для 1s-состояния атома H. Отсюда следует, что волновые функции метода ЛКАО во всех его вариантах, где используются жесткие АО, непригодны для количественного описания свойств распределения электронной плотности молекул.

5. Значение v для основного состояния H₂⁺ равно 45,15 a_0^3 , т. е. на 5,76 a_0^3 меньше значения v для основного состояния молекулы H₂. Общий положительный заряд и отсутствие межэлектронного отталкивания перевешивают влияние увеличения межъядерного расстояния R , обусловленного ослаблением связи.

6. Сравнение двухэлектронных систем H₂ и He показывает, что тогда как при однократной ионизации атома He в основном состоянии значение v уменьшается почти вдвое (с 14,88 a_0^3 до 7,89 a_0^3 , т. е. в 1,87 раз)

при отрыве одного электрона от молекулы H_2 в основном состоянии, с переходом к H_2^+ в основном состоянии, значение v уменьшается всего лишь на $5,7 a_0^3$.

Объяснение этого факта состоит в том, что при вертикальной ионизации H_2 v сокращается на $18,12 a_0^3$, т. е. до $32,79 a_0^3$, (в 1,55 раз), но это сокращение частично компенсируется вследствие увеличения R от $1,4 a_0$ до $2 a_0$, приводящего к возрастанию v от $32,79 a_0^3$, на $12,36 a_0^3$, т. е. до значения $45,15 a_0^3$.

7. Значения коэффициента корреляции $r(X_1, X_2)$ для электронов в двухэлектронных системах, приведенные в последней колонке табл. 1, дают возможность судить о корреляции электронов с теоретико-вероятностной точки зрения. Прежде всего заметим, что в отличие от энергии корреляции коэффициент корреляции электронов оценивается для любой приближенной функции (плохой или хорошей) без привлечения экспериментальных данных или точной волновой функции. По мере приближения к точной волновой функции значения коэффициента корреляции должны стремиться к некоторому предельному значению. Расчеты показывают, что значения $r(X_1, X_2)$ для всех трех достаточно хороших волновых функций атома Не дают — с точностью до 0,01 — одно и то же значение $r(X_1, X_2) = 0,09$. Следует отметить, что внутренний коэффициент корреляции $r_H(X_1, X_2)$, определенный формулой (6, 1), учитывает корреляцию электронов (по нашему мнению) более полно. В соответствии с этой гипотезой величина $r_H(X_1, X_2)$, вычисленная по функции Хиллера-аса¹⁴, имеет значение 0,20, заметно превышающее значение $r(X_1, X_2) = 0,09$.

Переходя к сравнению корреляции в различных системах отметим, что в ряду изоэлектронных систем H^- , Не, Li^+ с увеличением заряда ядра величина $r(X_1, X_2)$ убывает. Ее значения равны соответственно: 0,12; 0,09; 0,07. Коэффициент корреляции электронов в молекуле H_2 равен 0,186 и, в основном, определяется корреляцией z -компонент (направленных по линии связи) обоих электронов: $|r(z_1, z_2)| = 0,156$.

В¹⁸ для ряда систем из табл. 1 вычислены отрицательные заряды в областях внутри и вне эффективного объема v . При этом поверхности, ограничивающие эффективные объемы v для одноцентровых систем естественно считались сферическими, а для двухцентровых систем H_2^+ и H_2 были приняты за эллипсоиды вращения с фокусами, расположенные в ядрах атомов. Вычисление сводилось к интегрированию трехмерной плотности вероятности (соответственно, трехмерной плотности заряда)

ТАБЛИЦА 2

Распределение заряда для простейших квантовомеханических систем
(в основном состоянии)

Система	$v (a_0^3)$	Z_{int}^a	Z_{ext}	$P(2,0)^b$	$P(1,1)$	$P(0,2)$
He^+	7,89	0,871	0,129			
H_2^+	45,15	0,893	0,103			
$H (1s)$	63,1	0,870	0,130			
He	14,88	1,6956	0,3044	0,7080	0,2796	0,0125
H_2	50,91	1,744	0,256	0,7525	0,1280	0,0085

^a Z_{int} — заряд (в ед. е.) в эффективном объеме v ; Z_{ext} — заряд (в ед. е.) вне эффективного объема v .

^b $P(2,0)$ — вероятность нахождения двух электронов в объеме v , $P(1,1)$ — вероятность нахождения одного электрона в объеме v , а другого электрона вне этого объема; $P(0,2)$ — вероятность нахождения двух электронов вне объема v .

по соответствующим областям. Вычисленные значения z_{int} зарядов в эффективных объемах v и значения z_{ext} зарядов вне эффективных объемов v приведены в табл. 2. Для двухэлектронных систем Не и H_2 в табл. 2 включены также представления единицы в виде суммы вероятностей

$$1 = P^{(2,0)} + P^{(1,1)} + P^{(0,2)} \quad (*),$$

где $P^{(2,0)}$ — вероятность нахождения обоих электронов в объеме v , $P^{(1,1)}$ — вероятность нахождения одного электрона в объеме v , при другом электроне вне этого объема, и $P^{(0,2)}$ — вероятность нахождения обоих электронов вне объема v . При вычислении зарядов внутри и вне объема v следует умножить формулу (*) на 2 и учесть, что ситуация, при которой один электрон находится в объеме v , а другой вне его, имеющая вероятность $P^{(1,1)}$, вносит равные вклады в заряд, заключенный в объеме v и в заряд, распределенный во внешнем к v пространстве.

Обращает на себя внимание, сравнительно незначительный диапазон изменения z_{ext} (на один электрон) в табл. 2, несмотря на существенные различия в ряду систем, — всего в интервале 10,7%—14,0%. Для систем $H(1s)$, He^+ , H_2 значение z_{ext} (на 1 электрон) почти постоянно. Этот факт подсказывает гипотезу, что существенные различия в распределении заряда имеют место лишь внутри эффективных объемов. Вне эффективных объемов распределения близки для различных систем и, чем дальше от системы ядер, тем более приближаются к сферическим.

Как выше упомянуто, для поверхностей, ограничивающих внутренние эффективные объемы одноцентровых систем, естественно принять геометрию сферы с центром в ядре атома, а для гомоядерных двухцентровых систем с цилиндрической симметрией, H_2^+ и H_2 , — геометрию эллипсоида вращения с фокусами в ядрах атомов. При этих предположениях возможно вычислить эффективные линейные размеры систем.

В табл. 3. приведены эффективные значения d_{ef} диаметров атомов H и He в основных состояниях и эффективные значения осей $2a_{ef}$, $2b_{ef}$ эл-

ТАБЛИЦА 3

Эффективные линейные размеры для основных состояний H , He , H_2^+ и H_2 , вычисленные из значений внутренних объемов

Система	d_{ef} , Å	$2a_{ef}$, Å	$2b_{ef}$, Å	d_{ef} , Å	σ_∞ , Å
H	2,62	—	—	—	—
He	1,61	—	—	—	1,91
H_2^+	—	2,50	2,26	2,38	—
H_2	—	2,51	2,39	2,45	2,42

липсоидов вращения для молекулярного иона H_2^+ и молекулы H_2 , также в основных состояниях. Для H_2^+ и H_2 приведены также средние (d_{ef}) из эффективных значений осей эллипсоидов.

Табл. 3 содержит также (крайний правый столбец) значения эффективных диаметров He и H_2 , вычисляемые из экспериментальных данных по вязкости газов ¹⁹ при высоких температурах по формуле Чапмэна ²⁰

$$\eta = \frac{1}{\pi \sigma_\infty^2} \sqrt{\frac{kTm}{\pi}},$$

где η — вязкость идеального газа, σ_∞^2 — эффективный диаметр частицы (атома или молекулы) идеального газа в предположении ее сферично-

сти. Внешний эффективный диаметр гелия ($1,72 \text{ \AA}$) ближе к значению σ_∞ ($1,91 \text{ \AA}$), чем внутренний.

Отметим, что значение r_{ef} для атома водорода в основном состоянии, равное $1,31 \text{ \AA}$, несколько превышает значение ван-дер-ваальсова радиуса водорода ($1,17$ — $1,20 \text{ \AA}$). Это вполне естественно, так как значение $r_{ef} = 1,31 \text{ \AA}$ относится к изолированному атому в основном состоянии, тогда как значение ван-дер-ваальсова радиуса $1,20 \text{ \AA}$ соответствует состоянию атома H , связанного в кристалле.

Приведенные в табл. 3 цифры указывают на возможность интересных связей величины v внутреннего (а также и внешнего) эффективного объема с приближенными значениями эффективных объемов атомов и молекул, находимыми из других источников (вязкость газов, паров и жидкостей, длины свободного пробега в газах и т. д.).

ТАБЛИЦА 4

Одномерные эффективные объемы для основных состояний H , H_2^+ и H_2

Система	h	$v = \exp h (a_0)$
H	1,39	4,01
H_2^+	1,47	4,35
H_2	1,43	4,18

Согласно сказанному, выше, внутренний эффективный объем v молекулярного иона H_2^+ и молекулы H_2 в основных состояниях меньше эффективного объема v атома H в состоянии $1s$.

Это понятно, так как образование химической связи и должно приводить к уменьшению энтропии трехмерного распределения электронной плотности.

Вместе с тем, однако, кажется естественным предположение, что, в каждом случае образования химической связи, существует некоторое характеристическое одномерное распределение плотности, энтропия которого, наоборот, возрастает. Проверка этого предположения²¹ для основного состояния молекулярного иона H_2^+ с точной волновой функцией¹⁰ и для основного состояния молекулы H_2 с функцией Джеймса — Кулиджа¹⁵ по сравнению с основным состоянием атома водорода согласуется с высказанным выше предположением, как это видно из табл. 4. В этой таблице для систем H_2^+ и H_2 через h обозначены энтропии одномерного распределения энтропийной плотности по направлению, параллельному оси z , проходящей через протоны, а для атома водорода, ввиду его сферической симметрии, — энтропия одномерного распределения электронной плотности по направлению, параллельному произвольно выбранному диаметру.

Положение в молекуле H_2 , сравнительно с ионом H_2^+ , более сложно, поскольку добавляется влияние межэлектронного отталкивания. Этот последний фактор влияет в направлении увеличения значений h и v . С другой стороны, притяжение двух электронов к обоим протонам, сравнительно с протяжением одного электрона в H_2 , имеет своим следствием сокращение расстояния R между протонами, влияющее в направлении уменьшения значений h и v . В результате значения эффективного объема v в основном состоянии молекулы H_2 несколько ниже, чем для основного состояния иона H_2^+ , оставаясь, однако, больше значения v для основного состояния атома водорода.

Энтропия распределения и внутренние объемы для волновых функций в модели электронного газа (модель боковой поверхности цилиндра) для молекул со структурой типа «сэндвича» исследована Бочваром, Туткевичем и Чистяковым²². В этой работе энтропия распределения использована для качественной характеристики степени сопряжения между углеродными циклами в молекулах типа дibenзолхрома и ферроцена.

В заключение укажем ряд работ, в которых для квантовомеханических систем используется понятие энтропии дискретного распределения.

В связи с работами Доделя с сотр.²³, в которых впервые введено понятие «ложи», Аслангюль²⁴ применил энтропию дискретного распределения для характеристики той информации, которую можно извлечь из волновой функции, рассматривая произвольные разбиения координатного пространства на области и сопоставляя каждой такой области вероятность нахождения в ней определенного числа электронов.

Применение некоторых свойств энтропии к операторам спина, рассмотрены в работе²⁵.

Определение информации, содержащейся в состоянии одной квантовомеханической системы, относительно состояния другой квантовомеханической системы обсуждается в работе²⁶. В книге²⁷ энтропия используется для получения информации о сравнительной реакционной способности сопряженных молекул. Примас²⁸ предложил использовать в некоторых случаях критерий минимума функционала энтропии для построения приближенных волновых функций.

III. ТЕОРИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ РАЗМЕРОВ КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

1. Эффективная протяженность в одномерной квантовомеханической системе

Чтобы выяснить смысл основных определений теории эффективных объемов квантовомеханических систем, не осложняя рассмотрения большим математическим аппаратом, обратимся сначала к простейшему, наиболее обозримому, случаю — одномерной плотности распределения вероятности координаты одной частицы, заданному на бесконечной прямой.

В этом случае волновая функция $\psi(x)$ является функцией одной переменной. Тогда

$$\rho(x) = |\psi(x)|^2 \quad (1.1)$$

— плотность вероятности координаты в точке x на прямой. Обобщенная дисперсия совпадает с обычной дисперсией

$$D = \int_{-\infty}^{\infty} (x - m)^2 \rho(x) dx, \quad (1.2)$$

где $m = \int_{-\infty}^{+\infty} x \rho(x) dx$ — математическое ожидание координаты для распределения $\rho(x)$, а энтропия H равна *

$$H = - \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x) \ln \rho(x) dx. \quad (1.3)$$

Обе величины D и H характеризуют неопределенность координаты одномерной частицы. Чтобы подчеркнуть различия этих величин, обратимся к примеру. На рис. 1 *a* изображена плотность $\rho_1(x)$ равномерного распределения на отрезке $[a, b]$ длины L . На рис. 1, *б* изображена плотность

* Чтобы логарифмирование под знаком интеграла имело смысл, нужно, чтобы под знаком логарифма стояла безразмерная величина. Для этого определение H можно переписать в виде²⁹.

$$H = - \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x) \ln [\rho(x) l] dx$$

где l — длина некоторого интервала. Положим (без ограничения общности), что длина этого интервала равна единице. Тогда H имеет смысл среднего значения логарифма некоторой длины; в n -мерном случае H имеет смысл среднего значения некоторого n -мерного объема.

распределения $\rho_2(x)$, сосредоточенного равномерно на двух отрезках $[a_1, b_1]$ и $[a_2, b_2]$ суммарной длины L . Энтропии распределений $\rho_1(x)$ и $\rho_2(x)$ равны между собой при любых значениях $t = a_2 - b_1 > 0$, тогда как значения соответствующих дисперсий различны, причем дисперсия для $\rho_2(x)$ растет при увеличении параметра t . Как показывает этот пример, энтропия есть абсолютная* характеристика распределения, которая отражает разброс внутри областей локализации распределения независимо от взаимного положения этих областей. Дисперсия распределения

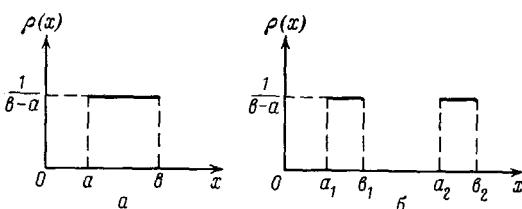


Рис. 1

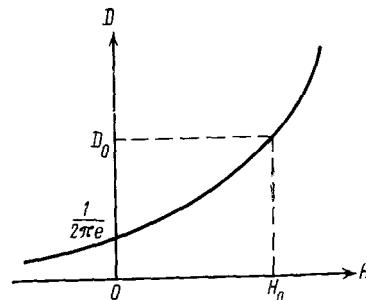


Рис. 2

характеризует и взаимный разброс областей локализации. В этом смысле дисперсию можно рассматривать как относительную характеристику распределения.

В реальных задачах могут встречаться случаи более сложные, чем представленные на рис. 1. Плотности распределения могут не обращаться в нуль и могут иметь несколько максимумов (соответствующих областям локализации). Энтропия распределения характеризует, грубо говоря, суммарный разброс в областях локализации, а дисперсия учитывает, кроме того, и разброс между областями локализации. И энтропия и дисперсия, каждая по своему, отражает степень делокализации частицы.

Энтропия и дисперсия могут быть использованы для характеристики эффективных размеров одномерной частицы. Для этого удобно ввести понятие эффективных объемов: *внутреннего эффективного объема* v определяемого через энтропию формулой

$$v = \exp H \quad (1.4)$$

и *внешнего эффективного объема*, определяемого через дисперсию формулой

$$V = \sqrt{2\pi e D}. \quad (1.5)$$

Отметим, что для равномерного распределения на отрезке $[a, b]$ длины L (рис. 1, a) внутренний объем равен длине этого отрезка: $v = L$.

Для любого одномерного распределения справедливо неравенство

$$H \leq \frac{1}{2} \ln(2\pi e D). \quad (1.6)$$

Отсюда следует, что всегда $v \leq V$ **. Равенство двух этих объемов имеет место только для нормальных*** (гауссовских) распределений.

* Абсолютность энтропии выражается в том, что подынтегральная функция зависит от координаты только через плотность. Благодаря этому и имеет место свойство энтропии, рассматриваемое в данном примере.

** Это соотношение оправдывает терминологию «внешний» и «внутренний» для величин v и V .

*** Нормальное распределение имеет плотность $\rho_N(x) = (2\pi D)^{1/2} \exp[-(x - m)^2/2D]$.

На рис. 2 для нормальных распределений дан график D , как функции $H = - \int \rho(x) \ln \rho(x) dx$. Точки, расположенные над кривой, изображают негауссовые одномерные распределения. При заданном значении дисперсии (например, D_0 на рис. 2) максимум энтропии H_0 реализуется для нормального распределения. При заданном значении энтропии (например, H_0 , рис. 2) минимум дисперсии D_0 реализуется также для нормального распределения.

Очевидно, для любого распределения верно неравенство

$$v/V \leq 1. \quad (1.7)$$

Знак равенства в (1.7) имеет место для нормальных распределений и только для них. Поэтому естественно ввести определение

$$N = v/V$$

и назвать величину $N (0 \leq N \leq 1)$ коэффициентом нормальности распределения. Для всех нормальных распределений $N = 1$. Для равномерных распределений коэффициент нормальности есть величина постоянная, равная ≈ 0.7 . Коэффициент нормальности можно интерпретировать, как среднюю «степень заполнения» внешнего эффективного объема системы с данным распределением. Такая интерпретация предполагает пространственную локализацию эффективных объемов v и V , основанную на некоторых допущениях. Допущения, на которых основывается локализация v и V , выбираются в соответствии с характером системы, для которой наблюдается рассматриваемое распределение. Следует заметить, что в отличие от эффективного объема V , эффективный объем v , при его геометрической интерпретации, может оказаться несвязанным.

Рассмотрим несколько примеров.

Одномерная частица в потенциальной яме конечной длины L с бесконечно высокой стенкой и постоянным потенциалом внутри ямы имеет нормированные волновые функции вида

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi n x}{L}, \quad (0 \leq x \leq L),$$

где n — квантовое число. Энтропия H распределения электронной плотности $|\psi_n(x)|^2$ равна $\ln(2L/e)$ и, таким образом, зависит только от L и не зависит от квантового числа n . Дисперсия распределения электронной плотности $D(|\psi_n|^2)$ зависит от L и от n :

$$D(|\psi_n|^2) = L^2 \left(\frac{1}{12} - \frac{1}{2\pi^2 n^2} \right)$$

Предельное значение $D(|\psi_n|^2)$ при $n \rightarrow \infty$ равно $1/12 L^2$. В табл. 5 приведены значения величин v , V и коэффициента нормальности N .

Как видно из табл. 5, коэффициент нормальности с ростом n убывает и при $n=30$ уже почти достигает предельного значения.

В качестве второго примера приведем в табл. 6 аналогичные данные для первых десяти собственных состояний гармонического осциллятора. Как видно из табл. 6, коэффициент нормальности с ростом n постепенно убывает.

Рассмотрим теперь частицу, локализованную в точке x_0 . Ее плотность распределения дается δ -функцией $\delta(x-x_0)$, дисперсия равна нулю, а энтропия, строго говоря, не определена. Тем не менее удобно приписывать δ -функции $H[\delta(x-x_0)] = -\infty$ и внутренний объем $v=0$, поскольку для последовательностей вида $\rho_1(x)$ и $\rho_2(x)$, стремящихся к δ -функции при $L \rightarrow 0$ и $D \rightarrow 0$, соответственно, энтропия стремится к $-\infty$. Для корректности следовало бы доказать, что энтропия стремится к $-\infty$ по любой δ -образной последовательности.

Введение для эффективных объемов терминов «внутренний» и «внешний» и основывается на том, что при конкретных геометрических интер-

претациях этих величин, часть пространства, представляющая энтропийный объем, содержится внутри части пространства, представляющей дисперсионный объем или, для нормальных распределений, совпадает с ней*.

Как сказано выше, для полной характеристики распределения необходимо знать все его моменты. Однако некоторую очень трубою и чисто качественную классификацию одномерных распределений по энтропии

ТАБЛИЦА 5

Эффективные объемы волновых функций частицы в одномерной потенциальной яме

<i>n</i>	<i>v/L</i>	<i>V/L</i>	<i>N</i>
1	0,736	0,747	0,985
2	0,736	1,098	0,670
30	0,736	1,192	0,617

ТАБЛИЦА 6

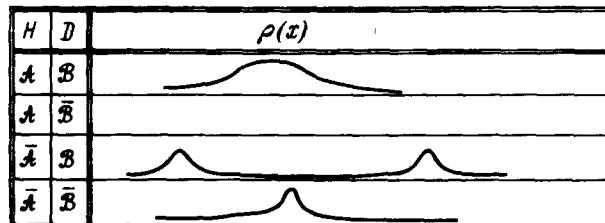
Эффективные объемы волновых функций гармонического осциллятора

<i>n</i>	<i>v</i>	<i>V</i>	<i>N</i>
0	2,92	2,92	1,00
1	3,83	5,06	0,76
2	4,47	6,53	0,68
3	4,98	7,73	0,64
4	5,40	8,76	0,62
5	5,79	9,69	0,60
6	6,13	10,54	0,58
7	6,45	11,32	0,57
8	6,72	12,05	0,56
9	6,98	12,74	0,55

и дисперсии можно формулировать следующим образом: а) каждое распределение принадлежит одному и только одному из двух классов $\mathcal{A}(H \geq 0)$ или $\bar{\mathcal{A}}(H < 0)$; б) каждое распределение принадлежит одному и только одному из двух классов $\mathcal{B}(D \geq (2\pi e)^{-1})$ или $\bar{\mathcal{B}}(D < (2\pi e)^{-1})$. Возможные четыре сочетания указанных признаков представлены в табл. 7 и соответствуют четырем классам (один из этих классов пуст). В графе $\rho(x)$ табл. 7 приведены достаточно типичные распределения из трех классов $(\mathcal{A}, \mathcal{B})$, $(\mathcal{A}, \bar{\mathcal{B}})$, $(\bar{\mathcal{A}}, \mathcal{B})$. Нормальное или гауссово распределение и равномерное распределение могут принадлежать тому или другому из двух классов $(\mathcal{A}, \mathcal{B})$, $(\bar{\mathcal{A}}, \bar{\mathcal{B}})$ в зависимости от своих параметров.

ТАБЛИЦА 7

Классификация одномерных распределений по значениям энтропии и дисперсии



метров. Линейные комбинации гауссовых распределений или равномерных распределений встречаются, в зависимости от параметров, во всех трех непустых классах. Из представителей трех классов два соответствуют двум резко различным крайним типам делокализации частицы и один — сильной локализации на одном центре.

* Таким образом, внутренний эффективный объем *v* распределения равен по величине эффективному объему эквивентропийного нормального распределения, определенному единственным образом.

Между крайними типами делокализации существует непрерывный ряд переходных случаев, относящихся, в зависимости от значений параметров, к классу $(\mathcal{A}, \mathcal{B})$ или к классу $(\bar{\mathcal{A}}, \bar{\mathcal{B}})$.

Далее мы перейдем от одномерного случая к рассмотрению реальных многомерных (одно- и многочастичных) систем. Обобщение понятия внутреннего эффективного объема не требует дополнительного обоснования, так как приведенное выше определение энтропии изменяется при обобщении на многомерный случай лишь в отношении интерпретации символа переменной интегрирования. Однако обычное определение дисперсии, приведенное выше, существенно одномерно. Поэтому обобщение понятия внешнего эффективного объема не переносится на многомерные системы и возникает необходимость в определении не только более общего, но и формально более сложного понятия.

2. Матрица ковариации и обобщенная дисперсия частицы

Рассмотрим теперь реальный физический объект — электрон * в некотором потенциальном поле. Пусть состояние электрона описывается волновой функцией $\psi(x_1, x_2, x_3)$, нормированной на единицу $(\int |\psi(x_1, x_2, x_3)|^2 dx = 1)$ **.

Обозначим

$$\rho(\mathbf{x}) = |\psi(x_1, x_2, x_3)|^2, \quad (2.1)$$

где $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$ — координаты электрона. Тогда $\rho(\mathbf{x})$ можно трактовать как плотность распределения вероятности трехмерной случайной величины $\mathbf{X} = (X_1, X_2, X_3)$. Ее компоненты — одномерные случайные величины X_1, X_2, X_3 — соответствуют координатам x_1, x_2, x_3 . Плотности распределения этих одномерных случайных величин определяются формулами

$$\rho_1(x_1) = \iint \rho(\mathbf{x}) dx_2 dx_3, \quad \rho_2(x_2) = \iint \rho(\mathbf{x}) dx_1 dx_3, \quad \rho_3(x_3) = \iint \rho(\mathbf{x}) dx_1 dx_2. \quad (2.2)$$

Воспользуемся для описания делокализации трехмерной частицы понятиями теории вероятностей. Напомним, прежде всего, определение *матрицы ковариации*, которая характеризует отклонение случайной величины \mathbf{X} от точки $M(m_1, m_2, m_3)$, координаты которой даются формулами

$$m_s = \int x_s \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (s = 1, 2, 3). \quad (2.3)$$

Радиус-вектор точки M называется *математическим ожиданием случайной величины \mathbf{X}* и обозначается через $M(\mathbf{X})$. *Матрицей ковариации* (или *матрицей вторых моментов*) называется матрица

$$\mathcal{K}(\mathbf{X}) = \begin{pmatrix} k_{11} & k_{12} & k_{13} \\ k_{21} & k_{22} & k_{23} \\ k_{31} & k_{32} & k_{33} \end{pmatrix}, \quad (2.4)$$

* Или любую другую квантовомеханическую частицу.

** Для краткости записи полагаем $d\mathbf{x} = dx_1 dx_2 dx_3$ и опускаем пределы интегрирования. Здесь и далее интегрирование ведется от $-\infty$ до ∞ по каждой одномерной переменной.

элементы которой имеют вид

$$k_{st} = \int (x_s - m_s)(x_t - m_t) \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x}. \quad (2.5)$$

Матрица $\mathcal{K}(\mathbf{X})$ является симметрической ($k_{ts} = k_{st}$). Ее диагональные элементы — дисперсии $D(X_s) = \sigma_s^2$ компонент X_s , а недиагональные элементы $k_{st} = \text{Cov}(X_s, X_t)$, называются ковариациями компонент X_s и X_t . Ковариация характеризует статистическую зависимость, или *корреляцию*, случайных величин X_s и X_t . Эта величина зависит от выбора масштаба. Чтобы устранить эту зависимость, вводится понятие *нормированной корреляции*, или *коэффициента корреляции двух одномерных случайных величин* X_s и X_t , который определяется формулой

$$r_{st} = r(X_s, X_t) = \frac{\text{Cov}(X_s, X_t)}{\sqrt{D(X_s)D(X_t)}}. \quad (2.6)$$

Можно показать³⁰, что всегда выполняется неравенство

$$|r_{st}| \leq 1. \quad (2.7)$$

Знак равенства здесь достигается только в том случае, когда переменные X_s и X_t связаны линейной зависимостью. Если же случайные величины X_s и X_t независимы, то $r_{st} = 0$ ^{*}. Выясним теперь, какую информацию о делокализации частицы дает матрица \mathcal{K} ? Как уже отмечалось, ее диагональные элементы характеризуют разброс координат x_1, x_2, x_3 . А для того, чтобы получить величину разброса по направлению произвольного вектора $\mathbf{c} (c_1, c_2, c_3)$, нужно вычислить скалярное произведение векторов $\mathcal{K}(\mathbf{X})\mathbf{c}$ и \mathbf{c} , т. е.

$$D_{\mathbf{c}}(\mathbf{X}) = (\mathcal{K}(\mathbf{X})\mathbf{c}, \mathbf{c}) = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 k_{ij} c_j c_i. \quad (2.8)$$

Таким образом, матрица ковариации содержит полную информацию о делокализации частицы по любому направлению. Однако наряду с матричной характеристикой разброса представляют интерес скалярные величины, которые описывают разброс векторной случайной величины \mathbf{X} в целом одним числом.

Прежде чем указать эти характеристики, выясним требования, которым они должны удовлетворять. До сих пор система координат была фиксирована. При переходе к новой системе координат x_1, x_2, x_3 с помощью некоторого ортогонального преобразования (включающего вращения и отражения)

$$\mathbf{x}' = U\mathbf{x} \quad (2.9)$$

случайная величина \mathbf{X} будет иметь плотность распределения

$$\tilde{\rho}(\mathbf{x}') = \rho(U^{-1}\mathbf{x}'). \quad (2.10)$$

Замену (2.9) можно трактовать и как переход к новому случайному вектору (в старой системе координат)

$$\mathbf{X}' = U\mathbf{X} \quad (2.11)$$

* Обратное утверждение неверно. Из равенства $r_{st} = 0$ не следует, что случайные величины независимы. Существуют случайные величины, связанные даже нелинейной функциональной зависимостью, коэффициент корреляции которых равен нулю. Поэтому выражение (2.6) может характеризовать лишь линейную зависимость.

с плотностью распределения

$$\tilde{\rho}(\mathbf{x}) = \rho(U^{-1}\mathbf{x}). \quad (2.10')$$

Матрица ковариации случайного вектора \mathbf{X}' (или, подчеркнем, что то же самое, матрица ковариации исходного случайного вектора в новой системе координат) имеет вид

$$\mathcal{K}(\mathbf{X}') = U \mathcal{K}(\mathbf{X}) U^{-1}. \quad (2.12)$$

Поскольку весь класс случайных векторов \mathbf{X}' , получающихся из исходного вектора \mathbf{X} всевозможными ортогональными преобразованиями, описывает одно и то же состояние частицы, то необходимые нам скалярные характеристики должны быть *инвариантными* при указанных преобразованиях. Такими инвариантами, как известно, являются «след» матрицы $\mathcal{K}(\mathbf{X})$ (сумма ее диагональных элементов)

$$\text{Sp } \mathcal{K}(\mathbf{X}) = D(X_1) + D(X_2) + D(X_3) \quad (2.13)$$

и детерминант *

$$D(\mathbf{X}) = \det \mathcal{K}(\mathbf{X}), \quad (2.14)$$

называемый *обобщенной дисперсией случайной величины \mathbf{X}* ³⁰. Назовем ее также *обобщенной дисперсией координат частицы* (в состоянии $\psi(\mathbf{x})$). Остановимся теперь на геометрическом смысле названных величин. Если обозначать через $\Delta\mathbf{X}$ случайный вектор $\mathbf{X} - M(\mathbf{X})$, то, как легко видеть, след матрицы $\mathcal{K}(\mathbf{X})$ есть математическое ожидание величины $|\Delta\mathbf{X}|^2$, т. е. $M(|\Delta\mathbf{X}|^2)$. Эта величина имеет размерность квадрата длины. Поэтому $\sqrt{M(|\Delta\mathbf{X}|^2)}$ характеризует разброс значений по направлению радиуса-вектора, проведенного из точки и не может дать ответа на вопрос: локализована ли частица в окрестности некоторой плоскости или прямой. Подчеркнем, что по своей природе величина $M(|\Delta\mathbf{X}|^2)$ *характеристика одномерная*.

В противоположность величине $M(|\Delta\mathbf{X}|^2)$ обобщенная дисперсия $D(\mathbf{X})$ характеризует *многомерный разброс*. Чтобы выяснить геометрический смысл этой величины, рассмотрим еще величину

$$D^*(\mathbf{X}) = D(X_1) D(X_2) D(X_3). \quad (2.15)$$

Соответствующий этой величине стандарт $\sigma^* = \sqrt{D^*}$ равен объему прямоугольного параллепипеда со сторонами $\sigma(X_i) = \sqrt{D(X_i)}$ ($i = 1, 2, 3$). Величина $D^*(\mathbf{X})$, таким образом, характеризует разброс объемно сразу по направлениям всех координатных осей, но она зависит от выбора системы координат. Минимум величины $D^*(\mathbf{X})$ достигается в системе координат, орты которой являются собственными векторами матрицы ковариации $\mathcal{K}(\mathbf{X})$ и этот минимум равен $D(\mathbf{X})$ **. Систему координат, образованную собственными векторами матрицы, будем называть *собственной системой координат частицы* ***. В этой системе координат матрица ковариации имеет диагональный вид, т. е. компоненты случайного вектора \mathbf{X} не коррелируют.

* Остальные инварианты здесь не рассматриваются.

** Максимум величины D^* также существует и равен $D_{\max}(\mathbf{X}) = \left(\frac{1}{3} \text{Sp } \mathcal{K}\right)^3$. С помощью величины $D_{\max}(\mathbf{X})$ и $D(\mathbf{X})$ можно определить меру анизотропности распределения: $D_{\max}(\mathbf{X}) - D(\mathbf{X}) / \sqrt{D_{\max}(\mathbf{X}) \cdot D(\mathbf{X})}$.

*** Предполагается, что частица находится в фиксированном состоянии $\psi(\mathbf{x})$.

Таким образом, становится ясным геометрический смысл величины $D(\mathbf{X})$: обобщенная дисперсия частицы равна произведению одномерных дисперсий по направлениям осей собственной системы координат частицы, т. е. произведению собственных чисел матрицы ковариации. Из свойства экстремальности величины $D^*(\mathbf{X})$ следует, что всегда выполняется неравенство

$$D(\mathbf{X}) \leq D(X_1) D(X_2) D(X_3), \quad (2.16)$$

где знак равенства имеет место только тогда, когда компоненты X_1, X_2, X_3 не коррелируют.

3. Матрица ковариации n -частичной системы

Рассмотрим теперь квантово-механическую систему из n частиц.

Пусть состояние этой системы описывается нормированной волновой функцией $\psi(\mathbf{x})$, где $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ обозначает совокупность декартовых координат n частиц и $x_i = (x_{i1}, x_{i2}, x_{i3})$ — координаты i -ой частицы. Обозначим

$$\rho(\mathbf{x}) = |\psi(\mathbf{x})|^2. \quad (3.1)$$

Тогда $\rho(\mathbf{x})$ можно трактовать как плотность распределения вероятностей 3 n -мерного случайного вектора

$$\mathbf{X} = (X_1, X_2, \dots, X_n). \quad (3.2)$$

Компоненты этого вектора являются трехмерными случайными величинами $X_i = (X_{i1}, X_{i2}, X_{i3})$, ($i=1, 2, \dots, n$) с плотностями распределения

$$\rho_i(x_i) = \int \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_{i-1} d\mathbf{x}_{i+1} \dots d\mathbf{x}_n. \quad (3.3)$$

Каждая из плотностей описывает распределение координат отдельной i -ой частицы при усредненных положениях всех остальных. Математическое ожидание s -ой компоненты i -ой частицы дается формулой

$$m_{is} = \int x_{is} \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (3.4)$$

а матрица ковариации \mathcal{K}_{ii} i -ой частицы определяется формулами вида (2.4) и (2.5). Ковариация s -ой компоненты i -ой частицы и t -ой компоненты j -ой частицы выражается формулой

$$\text{Cov}(X_{is}, X_{jt}) = \int (x_{is} - m_{is})(x_{jt} - m_{jt}) \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x}. \quad (3.5)$$

Таким образом, матрица ковариации координат системы n частиц (т. е. случайного вектора (3.2)) имеет порядок $3n$ и представляется в виде блочной матрицы

$$K(\bar{\mathbf{X}}) = \begin{pmatrix} \mathcal{K}_{11} & \mathcal{K}_{12} & \dots & \mathcal{K}_{1n} \\ \mathcal{K}_{21} & \mathcal{K}_{22} & \dots & \mathcal{K}_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \mathcal{K}_{n1} & \mathcal{K}_{n2} & \dots & \mathcal{K}_{nn} \end{pmatrix}, \quad (3.6)$$

где \mathcal{K}_{ij} — матрица ковариации i -ой и j -ой частиц, составленная из элементов (3.5) при $s=(1, 2, 3)$ и $t=(1, 2, 3)$. Матрица $K(\mathbf{X})$ — симметрическая матрица. Поэтому симметричные относительно главной диагонали «элементы» связаны соотношением $\mathcal{K}_{ij} = \mathcal{K}_{ij}'$, где штрих означает

транспонирование. На основании сказанного в III, 2 можно говорить об *обобщенной дисперсии координат отдельной частицы* x_i в n -частичной системе. Эта дисперсия выражается формулой

$$D(\mathbf{X}_i) = \det \mathcal{K}_{ii}. \quad (3.7)$$

Аналогичной формулой определяется и *обобщенная дисперсия координат всей системы*

$$D(\mathbf{X}) = \det K(\mathbf{X}) \quad (3.8)$$

и *обобщенная дисперсия координат произвольной подсистемы из μ частиц*

$$D(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_\mu) = \det K_\mu, \quad (3.9)$$

где K_μ — блочная матрица, составленная из элементов \mathcal{K}_{ij} с номерами выделенных частиц.

Для системы в целом (как и для любой ее подсистемы) можно выбрать *собственную систему координат*, т. е. систему координат в $3n$ -мерном пространстве, в которой матрица ковариации всей системы (или подсистемы) имеет диагональный вид. При этом, если не все элементы матриц \mathcal{K}_{ij} равны нулю, то совокупность собственных систем координат отдельных частиц не обязательно совпадает с собственной системой координат n -частичной системы (или подсистемы).

4. Эффективные объемы квантовомеханических систем

Подобно тому, как неопределенность положения одномерной частицы описывается дисперсией D и энтропией H , неопределенность положения реальной частицы или системы из n частиц описывается обобщенной дисперсией (3.8) и энтропией:

$$H(\mathbf{X}) = H(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_n) = - \int \rho(\mathbf{x}) \ln \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x}. \quad (4.1)$$

Как и в одномерном случае, энтропия характеризует неопределенность положения частиц в областях их «локализации», тогда как обобщенная дисперсия учитывает и разброс областей локализации. Поэтому естественным обобщением понятий внутреннего и внешнего объемов на многомерный случай являются следующие: *внутренний объем n -частичной системы* дается формулой

$$v(\mathbf{X}) = v(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_n) = \exp H(\mathbf{X}), \quad (4.2)$$

а *внешний объем* — формулой

$$V(\mathbf{X}) = V(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_n) = \sqrt{(2\pi e)^{3n} D(\mathbf{X})}. \quad (4.3)$$

Целесообразность определения внутреннего объема равенством (4.2) подтверждается следующими фактами. Если система сосредоточена в конечной области Ω и плотность ее распределения равномерна, то внутренний объем такой системы равен объему области Ω . Если же система распределена в Ω неравномерно, то ее внутренний объем меньше объема области Ω .

Из свойств обобщенной дисперсии и определения одномерного внешнего объема (протяженности) вытекает, что внешний объем частицы равен произведению одномерных внешних протяженностей по направле-

ниям, задаваемым собственной системой координат частицы. Из неравенства (2.16) следует неравенство для внешних объемов

$$V(\mathbf{X}) \leq V(X_1) V(X_2) V(X_3). \quad (4.4)$$

Аналогичное утверждение справедливо и для системы n частиц. При этом оказывается, что внешние объемы частиц * и системы в целом связаны неравенством

$$V(\mathbf{X}) = V(X_1, X_2, \dots, X_n) \leq V(X_1) V(X_2) \dots V(X_n), \quad (4.5)$$

где знак равенства имеет место лишь тогда, когда частицы не коррелируют, т. е. все элементы всех матриц \mathcal{K}_{ij} ($i \neq j$) равны нулю.

Несколько иначе обстоит дело при сопоставлении одномерных и многомерных внутренних объемов. Покажем это на примере одной частицы. Если $\rho(x_1, x_2, x_3)$ — плотность распределения частицы, то плотности распределения компонент X_i даются равенствами (2.2), а одномерные энтропии и внутренние объемы — равенствами

$$H(X_i) = - \int \rho_i(x_i) \ln \rho_i(x_i) dx_i \quad (4.6)$$

и

$$v(X_i) = \exp H(X_i). \quad (4.7)$$

Величина $v^*(\mathbf{X}) = v(X_1) v(X_2) v(X_3)$ зависит от выбора системы координат. Ее минимум $v^0(\mathbf{X})$ существует и удовлетворяет неравенству

$$v^0(\mathbf{X}) \geq v(\mathbf{X}), \quad (4.8)$$

где знак равенства достигается на нормальных распределениях. Таким образом, связь одномерных внутренних объемов с многомерным дается неравенством

$$v(\mathbf{X}) \leq v(X_1) v(X_2) v(X_3). \quad (4.9)$$

Аналогично, внутренний объем n -частичной системы связан с объемами, входящими в нее частиц **, неравенством

$$v(\mathbf{X}) = v(X_1, X_2, \dots, X_n) \leq v(X_1) v(X_2) \dots v(X_n). \quad (4.10)$$

Два последних неравенства совпадают по виду с неравенствами (4.4) и (4.5). Но знак равенства в (4.9) и (4.10) не достигается, вообще говоря, даже для некоррелирующих компонент ***. Этот факт говорит о том, что энтропия (а следовательно, и внутренний объем) есть более тонкое понятие, которое учитывает корреляцию более полно. На этом мы остановимся подробнее в III, 6.

Как было уже отмечено, среди распределений, сосредоточенных в ограниченной области Ω , максимальным значением внутреннего объема обладает равномерное распределение. Среди распределений, не сосредоточенных в ограниченной области, с заданным внешним объемом V максимальным внутренним объемом v (равным V) обладают нормальные распределения. Верно и обратное: среди распределений, не сосредоточенных в ограниченной области с заданным внутренним объемом v минимальным внешним объемом (равным v) обладают также нормальные распределения.

* Внешний объем отдельной частицы в системе n -частиц определяется через дисперсию $D(X_i)$, даваемую формулой (3.7).

** Внутренний объем отдельной (i -ой) частицы определяется через энтропию распределения с плотностью $\rho_i(x_i)$, задаваемой формулой (3.3).

*** Исключение составляют системы с плотностью нормального распределения.

5. Обобщенная матрица ковариации

Введение понятий обобщенной дисперсии и внешнего объема дает возможность придать ковариации и коэффициенту корреляции определенный геометрический смысл.

Рассмотрим матрицу ковариации $\mathcal{K}(X)$, задаваемую формулами (2.4) — (2.5). Произвольный недиагональный элемент k_{ij} ($i \neq j$) этой матрицы выражает корреляцию координат x_i и x_j некоторой частицы (в состоянии с плотностью распределения $\rho(x_1, x_2, x_3)$). Матрица ковариации двумерного случайного вектора (X_i, X_j) имеет вид

$$\begin{pmatrix} D(X_i) & k_{ij} \\ k_{ij} & D(X_j) \end{pmatrix}. \quad (5.1)$$

Обобщенная дисперсия произвольного t -мерного случайного вектора определяется как детерминант его матрицы ковариации [формулы (2.14), (3.8) и (3.9) — частные случаи этого определения]. Тем самым, обобщенная дисперсия двумерного случайного вектора (X_i, X_j) выражается формулой

$$D(X_i, X_j) = D(X_i)D(X_j) - k_{ij}^2$$

Откуда следует, что модуль ковариации k_{ij} можно представить в виде

$$|\text{Cov}(X_i, X_j)| = |k_{ij}| = \sqrt{D(X_i)D(X_j) - D(X_i, X_j)}, \quad (5.2)$$

а модуль коэффициента корреляции — в виде

$$|r(X_i, X_j)| = \frac{|\text{Cov}(X_i, X_j)|}{\sqrt{D(X_i)D(X_j)}} = \sqrt{1 - \frac{D(X_i, X_j)}{D(X_i)D(X_j)}}. \quad (5.3)$$

По аналогии с формулой (4.3) внешний объем двумерной случайной величины дается формулой $V(X_1, X_2) = 2\pi e\sqrt{D(X_1, X_2)}$. Поэтому можно выразить модуль коэффициента корреляции через внешние объемы:

$$|r(X_i, X_j)| = \sqrt{1 - \left[\frac{V(X_i, X_j)}{V(X_i)V(X_j)} \right]^2}. \quad (5.3')$$

Приведем некоторые пояснения к геометрической интерпретации ковариации и коэффициента корреляции на примере двух одномерных случайных величин.

Пусть $\rho(x_1, x_2)$ — плотность распределения некоторой двумерной случайной величины. Чтобы представить характер ее распределения, полезно начертить на плоскости переменных x_1 и x_2 линии уровней плотности $\rho(x_1, x_2)$. Для примера на рис. 3 изображены линии уровней плотности некоторого двумерного нормального распределения. Точка O' с координатами (m_{x_1}, m_{x_2}) характеризует «центр тяжести» распределения, а неопределенность положения двумерной случайной величины по направлениям x_1 и x_2 характеризуется стандартами $\sigma(X_1) = \sqrt{D(X_1)}$ и $\sigma(X_2) = \sqrt{D(X_2)}$. «Объемную» характеристику неопределенности положения двумерной случайной величины без учета корреляции компонент можно выразить площадью прямоугольника $ABCD$, «центр» которого находится в точке O' , а стороны параллельны осям координат и имеют длины $2\sigma(X_1)$ и $2\sigma(X_2)$.

Найдем собственные векторы матрицы (5.1) и, считая их ортами новой системы координат с началом в точке O' , получим собственную систе-

му координат (x_1^0, x_2^0) двумерной случайной величины. Неопределенность положения по собственным направлениям характеризуется стандартами $\sigma(x_1^0)$ и $\sigma(x_2^0)$, а «объемная» неопределенность выражается площадью прямоугольника $A^0B^0C^0D^0$ с центром в точке $0'$, со сторонами длины $2\sigma(x_1^0)$ и $2\sigma(x_2^0)$, параллельными осям x_1^0 и x_2^0 (соответственно). И если строить такие прямоугольники для любой ортогональной системы координат, то оказывается, что среди них существует такой, что его

площадь обладает экстремальным свойством. Именно, площадь прямоугольника $A^0B^0C^0D^0$ является минимальной из всех возможных значений. Это следует из неравенства для двумерной случайной величины \mathbf{X} :

$$D(\mathbf{X}) \leq D(X_1)D(X_2). \quad (5.4)$$

аналогичного неравенству (2.16).

Отметим еще, что длины сторон прямоугольников можно брать пропорциональными стандартам. В частности, можно

брать их равными внешним протяженностям $V(X_i)$. Во всех случаях отношение площадей прямоугольников $A^0B^0C^0D^0$ и $ABCD$ будет одним и тем же, равным

$$s = \frac{\sigma(X_1, X_2)}{\sigma(X_1)\sigma(X_2)} = \frac{V(X_1, X_2)}{V(X_1)V(X_2)}. \quad (5.5)$$

Величину s назовем *коэффициентом некоррелированности*. Ее значения, как легко видеть, заключены в отрезке

$$0 \leq s \leq 1. \quad (5.6)$$

Максимальное значение величина s имеет при некоррелирующих компонентах. Действительно, в этом случае в выражении (5.4) имеет место знак равенства и, следовательно, $s=1$. Минимальное значение s принимает в случае наличия линейной корреляции между X_1 и X_2 . При этом минимальное собственное значение $D(X_i^0)$ матрицы ковариации обращается в нуль и, следовательно, $s=0$.

Связь между коэффициентом корреляции r и коэффициентом некоррелированности s , как это следует из (5.3) или (5.3') дается формулой

$$r^2 + s^2 = 1. \quad (5.7)$$

Если учесть еще, что $\sigma(X_1, X_2) = \sigma(X_1^0)\sigma(X_2^0)$ и $V(X_1, X_2) = V(X_1^0)V(X_2^0)$ характеризуют «объемность» разброса некоррелированных случайных величин X_1^0 и X_2^0 , то можно сделать вывод: величины r и s отражают изменение «объемной» неопределенности положения двумерной случайной величины при переходе к собственной системе координат.

Обратимся теперь к рассмотрению n -частичной системы с плотностью распределения $\rho(\mathbf{x}) = \rho(x_1, x_2, \dots, x_n)$. Матрица ковариации $K(\mathbf{X})$ такой системы, как уже отмечалось, имеет вид блочной матрицы (3.6). Эта матрица содержит полную информацию о неопределенности положения $3n$ -мерного случайного вектора $\mathbf{X} = (X_1, X_2, \dots, X_n)$ в приближении, определяемом вторыми моментами. Однако для оценки корреляции между частицами (i -ой и j -ой) наряду с матрицей \mathcal{K}_{ij} полезно иметь также *скалярную величину*. По физическим соображениям она должна быть

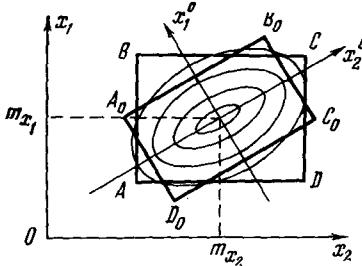


Рис. 3

независимой от выбора систем координат частиц и отражать корреляцию частиц*.

Высказанные соображения подсказывают мысль о необходимости обобщить теоретико-вероятностное понятие корреляции на случай пары частиц или некоторой системы частиц. Поэтому, наша ближайшая задача — построить матрицу ковариации Q квантовомеханических частиц в n -частичной системе, которая была бы естественным обобщением обычной матрицы ковариации**.

Одно из возможных обобщений (и, казалось бы, наиболее естественное) предложено в³¹. Оно основано на использовании формулы (2.5), где вместо переменных x_s и x_t нужно поставить векторы \mathbf{x}_s и \mathbf{x}_t , а произведение векторов считать скалярным. Такое определение ковариации, как будет показано ниже, содержит дефект с точки зрения физического смысла.

Другое возможное обобщение матрицы ковариации предложено нами, исходя из понятия обобщенной дисперсии. Действительно, в качестве диагональных элементов матрицы Q примем обобщенные дисперсии $D(\mathbf{X}_i)$, характеризующие неопределенность положения координат i -ой частицы

$$q_{ii} = D(\mathbf{X}_i). \quad (5.8)$$

Недиагональные элементы q_{ij} матрицы Q , т. е. ковариации координат i -ой и j -ой частиц определим по аналогии с (5.2) формулой

$$q_{ij} = \text{Cov}(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j) = \sqrt{D(\mathbf{X}_i) D(\mathbf{X}_j) - D(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j)}, \quad (5.9)$$

где знак перед корнем мы выбрали плюс, поскольку величину корреляционного взаимодействия характеризует модуль коэффициента корреляции. Коэффициентом корреляции двух частиц в n -частичной системе ($n \geq 2$) назовем величину

$$r(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j) = \frac{\text{Cov}(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j)}{\sqrt{D(\mathbf{X}_i) D(\mathbf{X}_j)}} = \sqrt{1 - \frac{D(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j)}{D(\mathbf{X}_i) D(\mathbf{X}_j)}}. \quad (5.10)$$

Используя формулу (4.3), можно выразить коэффициент корреляции через внешние объемы

$$r(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j) = \sqrt{1 - \left[\frac{V(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j)}{V(\mathbf{X}_i) V(\mathbf{X}_j)} \right]^2}. \quad (5.10')$$

Поэтому величину r будем называть также внешним коэффициентом корреляции, в отличие от внутреннего, определенного ниже. Формулы (5.10) и (5.10') являются естественными обобщениями формул (5.3) и (5.3'). Очевидным образом обобщается также понятие *коэффициента некоррелированности* s на случай пары частиц:

$$s(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j) = \frac{\sigma(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j)}{\sigma(\mathbf{X}_i) \sigma(\mathbf{X}_j)} = \frac{V(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j)}{V(\mathbf{X}_i) V(\mathbf{X}_j)}. \quad (5.11)$$

* Заметим здесь, что в термине «энергия корреляции», употребляемом в квантовой химии, слово корреляция означает в действительности часть корреляции электронов, существенно зависящую от выбора приближенного метода расчета, а сам термин «энергия корреляции» означает поправку к вычисляемому по приближенному методу значению энергии. Обычно под энергией корреляции разумеют разность между значением энергии, вычисляемым по методу Хатри — Фока, и точным значением энергии системы.

** В отличие от исходной матрицы ковариации K порядка $3n$ обобщенная матрица ковариации Q имеет порядок n .

Поэтому коэффициент корреляции частиц $r(X_i, X_j)$ и коэффициент некоррелированности $s(X_i, X_j)$ имеют тот же смысл, что и обычные коэффициенты r и s : они отражают степень уплотнения подсистемы из двух частиц.

Нетрудно проверить следующие свойства коэффициента корреляции.

1°. $r(X_i, X_j) = 0$, если i -ая и j -ая частицы независимы, т. е. их плотность представляется произведением $\rho(x_i)\rho(x_j)$.

2°. $r(X_i, X_j) = 1$, если между координатами i -ой и j -ой частиц существует линейная связь *; верно и обратное утверждение: если $r(X_i, X_j) = 1$, то между координатами частиц существует хотя бы одна линейная связь.

3°. Коэффициент корреляции удовлетворяет неравенству:

$$0 \leq r(X_i, X_j) \leq 1.$$

Перечисленные свойства вполне аналогичны свойствам обычного коэффициента корреляции. И так же как для обычного коэффициента корреляции, свойство 1° необратимо, т. е. если $r(X_i, X_j) = 0$, то совершенно необязательно, чтобы данные частицы были независимы. Между ними может быть даже функциональная связь. Это обстоятельство и свойство 2° говорят, что коэффициент корреляции (обычный и обобщенный) правильнее называть коэффициентом линейной корреляции.

Аналог коэффициента корреляции для приближения нелинейной функциональной зависимости обсуждается в III, 6.

В заключение настоящего параграфа подчеркнем, что величины $D(X_i)$, $D(X_i, X_j)$, $\text{Cov}(X_i, X_j)$ и $r(X_i, X_j)$ удовлетворяют требованиям инвариантности относительно ортогональных преобразований систем координат отдельных частиц. Заметим, что определения ковариации и коэффициента корреляции, предложенное в ³¹, такому условию инвариантности не удовлетворяют.

6. Нелинейная корреляция. Внутренний коэффициент корреляции

Когда мы говорим о статистической зависимости случайных величин, то прежде всего нас интересует вопрос о возможной близости данной статистической зависимости к некоторой функциональной. Для оценки такой близости нужно определить некоторую величину, характеризующую меру близости. Коэффициент линейной корреляции такой мерой служить не может, поскольку, как было уже указано, существуют такие распределения, в которых переменные связаны функциональной зависимостью, а коэффициент корреляции равен нулю.

Напомним, что модуль коэффициента корреляции (2.6) двух одномерных случайных величин выражается через внешние объемы формулой (5.3'). Формальная замена внешних объемов на внутренние позволяет ввести величину

$$r_H(X_i, X_j) = \sqrt{1 - [v(X_i, X_j)/v(X_i)v(X_j)]^2}, \quad (6.1)$$

которую назовем *внутренним коэффициентом корреляции* **. Индекс H указывает, что эта величина определена через энтропию, а именно

$$r_H(X_i, X_j) = \sqrt{1 - \exp[2H(X_i, X_j) - 2H(X_i) - 2H(X_j)]}.$$

* Т. е. существует функциональная связь вида

$$a_1x_{i1} + a_2x_{i2} + a_3x_{i3} + b_1x_{j1} + b_2x_{j2} + b_3x_{j3} = 0.$$

** Обычный же коэффициент корреляции, который выражается через внешние объемы, естественно называть также внешним коэффициентом корреляции.

Остановимся на свойствах внутреннего коэффициента корреляции. Прежде всего, из неравенства ²⁹ $H(X, Y) \leq H(X) + H(Y)$ следует, что величина $r_H(X, Y)$ изменяется в пределах $0 \leq r_H \leq 1$. Минимальное значение достигается при независимых X и Y , т. е. когда плотность вероятностей двумерной случайной величины является произведением плотностей величин X и Y : $\rho(x, y) = \rho_1(x)\rho_2(y)$. Действительно, для независимых величин $H(X, Y) = H(X) + H(Y)$, $\exp[2H(X, Y) - 2H(X) - 2H(Y)] = 1$ и, следовательно, $r_H(X, Y) = 0$. Если же случайные величины связаны функциональной зависимостью $Y = \varphi(X)$, то $r_H(X, Y) = 1$.

Докажем это утверждение. Для простоты будем считать, что функция φ имеет обратную $X = \theta(Y)$. Тогда плотность совместного распределения двух случайных величин имеет вид

$$\rho(x, y) = f(x) \delta(y - \varphi(x)) = f(x) \delta(x - \theta(y)), \quad (6.2)$$

где функция f удовлетворяет условию $\int f(x) dx = 1$. Кроме того, предполагается сходимость интегралов

$$H[f] = - \int f(x) \ln f(x) dx, \quad H[f(\theta)] = - \int f(\theta(y)) \ln f(\theta(y)) dy.$$

Функционал энтропии для плотности (6.2) не определен. Его нужно доопределить как предел функционалов энтропии H_n для плотностей $\rho_n(x, y) = f(x)g_n(y - \varphi(x))$, где g_n — δ -образная последовательность. Имеем

$$\begin{aligned} H_n = & - \iint \rho_n(x, y) \ln \rho_n(x, y) dx dy = - \iint f(x) g_n(y - \varphi(x)) \ln f(x) dx dy - \\ & - \iint f(x) g_n(y - \varphi(x)) \ln g_n(y - \varphi(x)) dx dy = - \int f(x) \ln f(x) dx - \\ & - \int f(x) dx \int g_n(y - \varphi(x)) \ln g_n(y - \varphi(x)) dy = H[f] + H[g_n]. \end{aligned}$$

В силу предположения, высказанного в III, 1, об энтропии δ -функции, и условия на $H[f]$ имеем $\lim_{n \rightarrow \infty} H_n = H[f] + \lim_{n \rightarrow \infty} H[g_n] = -\infty$.

Кроме того, $\rho_1(x) = \int f(x) \delta(y - \varphi(x)) dy = f(x)$ и $\rho_2(y) = \int f(x) \delta(x - \theta(y)) dx = f(\theta(y))$. Поэтому $H(X) = H[f]$ и $H(Y) = H[f(\theta)]$. Так как обе эти величины конечны, то $\exp[2H(X, Y) - 2H(X) - 2H(Y)] = 0$ и, следовательно, $r_H(X, Y) = 1$.

Естественным образом определение (6.1) переносится и на многомерный случай. Внутренним коэффициентом корреляции двух частиц назовем величину

$$r_H(X_i, X_j) = \sqrt{1 - [\sigma(X_i, X_j)/\sigma(X_i)\sigma(X_j)]^2}. \quad (6.1')$$

Приведем свойства этой величины.

1^o. $r_H(X_i, X_j) = 0$, если величины X_i и X_j независимы, т. е. $\rho(x_i, x_j) = \rho_i(x_i)\rho_j(x_j)$.

2^o. Если между координатами векторов x_i и x_j существует функциональная связь, то $r_H(X_i, X_j) = 1$; наоборот, если $r_H = 1$, то внутренний объем системы двух частиц (i -ой и j -ой) равен нулю.

3^o. При любой плотности распределения $\rho(x_i, x_j)$ величина $r_H(X_i, X_j)$ удовлетворяет неравенствам

$$0 \leq r_H(X_i, X_j) \leq 1.$$

Равенство $r_H(X_i, X_j) = 1$ не является характеристическим свойством наличия функциональной связи. Оно является характеристическим для обращения внутреннего объема в нуль.

7. Многочастичная корреляция

Как было сказано выше, электронную корреляцию принято оценивать с энергетической точки зрения. Ниже мы приводим формулы для оценки многоэлектронной корреляции на языке теоретико-вероятностных понятий. Получаются они естественным обобщением формул для двух частиц.

Назовем *внешним коэффициентом корреляции подсистемы из μ частиц* ($2 \leq \mu \leq n$) величину

$$r(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_\mu) = \left[1 - D(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_\mu) \left/ \prod_{i=1}^{\mu} D(\mathbf{X}_i) \right. \right]^{1/2}. \quad (7.1)$$

Эту величину, очевидно, тоже можно выразить через внешние объемы:

$$r(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_\mu) = \left\{ 1 - \left[V(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_\mu) \left/ \prod_{i=1}^{\mu} V(\mathbf{X}_i) \right. \right]^2 \right\}^{1/2}.$$

Аналогично определяется внутренний коэффициент корреляции

$$r_H(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_\mu) = \left\{ 1 - \left[v(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_\mu) \left/ \prod_{i=1}^{\mu} v(\mathbf{X}_i) \right. \right]^2 \right\}^{1/2}. \quad (7.2)$$

Приведем свойства этих величин:

1°. Если одна из частиц $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_\mu$ не зависит от остальных, то $r(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_\mu) = r_H(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_\mu) = 0$.

2°. если между координатами частиц $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_\mu$ существует функциональная связь, то $r_H(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_\mu) = 1$ ^{*}; если эта связь линейна, то и $r(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_\mu) \leq 1$.

3°. обе величины удовлетворяют неравенствам $0 \leq r(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_\mu) \leq 1$, $0 \leq r_H(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_\mu) \leq 1$.

8. Принцип неопределенности

Как было отмечено во введении, понятия энтропии, дисперсии и эффективных объемов самым тесным образом связаны с одним из важнейших принципов квантовой механики — принципом неопределенности.

Для количественного выражения принципа неопределенности в качестве меры неопределенности пары канонически сопряженных величин обычно используются их дисперсии (или стандарты). Обратимся сначала к случаю одномерной частицы и рассмотрим две величины — координату x и импульс p ^{**}. Принцип неопределенности Гейзенберга выражается неравенством Вейля

$$D_x D_p \geq \frac{1}{4} \text{ (аг. ед.)}, \quad (8.1)$$

где D_x, D_p — дисперсия, соответственно, координаты и импульса. Пусть величина D_x «мала», что соответствует локализации координаты частицы

* Про величину $r(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_\mu)$ ничего сказать нельзя. Она может оказаться и нулем.

** Если состояние одномерной частицы в координатном представлении описывается волновой функцией $\psi(x)$, то в импульсном представлении ей соответствует волновая функция $\tilde{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \psi(x) e^{-ipx} dx$.

цы, тогда дисперсия импульса должна быть большой, т. к. $D_p \geq \frac{1}{4D_x}$.

Иначе неравенство (8.1) не будет выполняться. Однако способ выражения принципа неопределенности в форме (8.1) имеет существенный недостаток.

Пусть известно, что частица локализована в достаточно малых окрестностях двух или большего (конечного) числа центров. Дисперсия такого распределения может быть как угодно большей, как это видно, например, из рис. 4. Неравенство Вейля не исключало бы в этом случае возможность определения импульса с достаточно высокой степенью точности. Тем не менее, такого рода ситуация в действительности исключается. *Принцип неопределенности, сформулированный в энтропийной форме*^{2, 32, 33}.

$$H_x + H_p \geq C > 0 \quad (8.2)$$

показывает, для нашего примера, что плотность распределения импульса не только не может быть полностью сконцентрирована в малой окрестности некоторой точки, но не может быть локализована также в окрестности конечного числа точек.

Действительно, если частица локализована в малой окрестности Ω некоторой точки, то $f(x) > 1$ для $x \in \Omega$ и $f(x) = 0$ для $x \notin \Omega$. Поэтому $f(x) \ln f(x) \geq 0$ и, следовательно, энтропийный интеграл отрицателен. Чем степень локализации больше, тем меньше энтропия, и тем меньше величина эффективной протяженности. Из неравенства (8.2) следует, что величины H_x и H_p не могут принимать одновременно настолько малых значений, чтобы было $H_x + H_p < C$ ($C > 0$).

Значения функционалов D и H в общем случае не определяют друг друга однозначно. Однако они связаны между собой неравенством (1.6). Из этого неравенства следует, что выражение принципа неопределенности в энтропийной форме (8.2) является более сильным, чем в дисперсионной форме (8.1), так как

$$0 < C \leq H_x + H_p \leq \frac{1}{2} \ln (2\pi e D_x D_p). \quad (8.3)$$

Именно это обстоятельство дает возможность исследовать некоторые общие физические стороны принципа неопределенности, не улавливаемые неравенством Вейля.

Вопрос о величине постоянной C , $C > 0$, в неравенстве (8.2) имеет принципиальное значение. Если величина $C = \ln \pi e$, то это значит, что две характеристики неопределенности в фазовом пространстве $D_x D_p$ и $v_x v_p / 2\pi e$ принимают одинаковые наименьшие значения. Есть все основания полагать, что это действительно имеет место и что наименьшая неопределенность достигается на гауссовых функциях. Однако строгое доказательство этого утверждения в настоящее время отсутствует.

Вывод неравенства (8.1) обсуждался неоднократно в литературе, и поэтому мы не будем останавливаться на нем подробно. Отметим только, что для доказательства неравенства Вейля достаточно использовать лишь самые общие свойства преобразования Фурье в гильбертовом пространстве $L_2(-\infty, \infty)$ *.

* В дальнейшем используются следующие обозначения: $L_r(-\infty, \infty)$ определяется как множество функций $f(x)$ одной вещественной переменной x , для которых конечны значения интеграла $\int |f(x)|^r dx = I_r$. Величина $(I_r)^{1/r}$ обозначается как $\|f(x)\|_r$ и называется нормой функции $f(x)$.

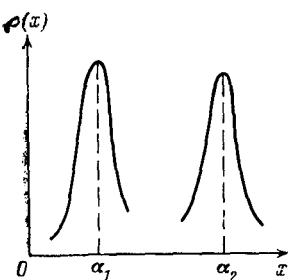


Рис. 4

Остановимся кратко на доказательстве неравенства (8.2).

Пусть $\varphi(x) \in L_r(-\infty, \infty)$ и $\psi(p)$ ее преобразование Фурье. Тогда $\psi(p) \in L_q(-\infty, \infty)$, где $q = r/(r-1)$. Бабенко в ³⁴ показал, что для четных q , имеет место неравенство

$$\|\psi\|_q \leq M(r) \|\varphi\|_r,$$

$$\text{где } M(r) = \left(\frac{r}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2r}} \left(\frac{q}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2q}}.$$

Используя теорему Рисса, в ³² показано, что для $r \in [4/3, 2]$

$$\|\psi\|_q \leq M^{1/(r-1)} \|\varphi\|_r, \quad (8.4)$$

где величина $M = 0,592^*$. Логарифмируя неравенство (8.4), получим

$$\frac{1}{q} \ln \int |\psi|^q dp \leq 2(2/r - 1) \ln M + \frac{1}{r} \ln \int |\varphi|^r dx. \quad (8.5)$$

Рассмотрим функцию

$$\chi(r) = \frac{1}{q} \ln \int |\psi|^q dp - \frac{1}{r} \ln \int |\varphi|^r dx - 2 \left(\frac{2}{r} - 1\right) \ln M.$$

Тогда из неравенства (8.5) следует, что $\chi(r) \leq 0$ при $4/3 \leq r \leq 2$. Кроме того, $\chi(2) = 0$. Поэтому $\chi'(2-0) \geq 0$. Формальное дифференцирование функции $\chi(r)$ приводит к выражению

$$\begin{aligned} \chi'(r) = & \frac{1}{r^2} \ln \int |\psi|^q dp - \frac{1}{r(r-1)} \frac{\int |\psi|^q \ln |\psi| dp}{\int |\psi|^q dp} + \\ & + \frac{1}{r^2} \ln \int |\varphi|^r dx - \frac{1}{r} \frac{\int |\varphi|^r \ln |\varphi| dx}{\int |\varphi|^r dx} + \frac{4}{r^2} \ln M. \end{aligned}$$

Учитывая, что $\|\varphi\|_2 = \|\psi\|_2 = 1$, при $r = 2$ получим неравенство

$$- \int |\psi|^2 \ln |\psi|^2 dp - \int |\varphi|^2 \ln |\varphi|^2 dx + 4 \ln M \geq 0.$$

и, следовательно, энтропийное выражение принципа неопределенности может быть записано в виде $H_x + H_p \geq C$, где $C \approx 2,100$.

До сих пор мы рассматривали принцип неопределенности в одномерной трактовке. Перейдем теперь к реальной физической системе — квантовомеханической частице или к системе таких частиц.

Неопределенность положения координат n частичной системы (в состоянии $\psi(x_1, \dots, x_n)$) характеризуется матрицей ковариации $K(\mathbf{X})$, обобщенной дисперсией $D(\mathbf{X})$ и энтропией $H(\mathbf{X})$. Причем одномерная неопределенность в направлении $3n$ -мерного вектора \mathbf{c} выражается величиной $(K(\mathbf{X})\mathbf{c}, \mathbf{c})$, а «объемная» неопределенность — величинами $D(\mathbf{X})$ и $H(\mathbf{X})$.

В импульсном представлении то же состояние n -частичной системы описывается волновой функцией $\tilde{\psi}(\mathbf{p}) = \tilde{\psi}(p_1, p_2, \dots, p_n)$, являющейся преобразованием Фурье исходной функции

$$\tilde{\psi}(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2}} \int e^{-i(\mathbf{p}, \mathbf{x})} \psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x}.$$

Плотность распределения импульсов $|\tilde{\psi}(\mathbf{p})|^2$ также нормирована на единицу, что дает возможность трактовать ее как плотность распределения $3n$ -мерной случайной величины $\mathbf{P} = (P_1, P_2, \dots, P_n)$, где случайный 3 -мерный вектор \mathbf{P}_j отвечает импульсу j -ой частицы. Матрица ковариа-

* Значение константы приведено с точностью до 0,001.

ции $K(\mathbf{P})$ случайного вектора P характеризует неопределенность положения импульсов в n -частичной системе, а обобщенная дисперсия $D(\mathbf{P})$ и энтропия $H(\mathbf{P})$ — их «объемную» неопределенность.

Приведенные выше теоретико-вероятностные характеристики многомерных квантовомеханических систем позволяют сформулировать *принцип неопределенности Гейзенберга непосредственно в многомерной форме*. Действительно, можно доказать справедливость неравенств

$$H(\mathbf{X}) + H(\mathbf{P}) \geq \ln(2\pi)^{3n} \quad (8.6)$$

и

$$D(\mathbf{X})D(\mathbf{P}) \geq (1/4)^{3n} \text{ (ат. ед.)}, \quad (8.7)$$

которые являются естественными обобщениями неравенств (8.2) и (8.1), соответственно. Из неравенств (8.6) и (8.7) следуют соотношения неопределенностей, выражаемые через внутренние и внешние объемы

$$v(\mathbf{X})v(\mathbf{P}) \geq (2\pi)^{3n} \text{ (ат. ед.)} \quad (8.8)$$

и

$$V(\mathbf{X})V(\mathbf{P}) \geq (\pi e)^{3n} \text{ (ат. ед.)} \quad (8.9)$$

Все эти неравенства (8.6) — (8.9) выражают тот факт, что *объемная неопределенность n -частичной системы не может быть достаточно малой в координатном и импульсном представлении одновременно*. Заметим, что неравенство (8.2) или, что то же,

$$D(\mathbf{X}) - 1/4D^{-1}(\mathbf{P}) \geq 0$$

имеет обобщение и в терминах матриц ковариации. Оказывается, что матрица

$$T = K(\mathbf{X}) - 1/4K^{-1}(\mathbf{P})$$

является положительно определенной, т. е. при любом $3n$ -мерном векторе \mathbf{c} имеет место неравенство

$$(T\mathbf{c}, \mathbf{c}) \geq 0. \quad (8.10)$$

Можно показать, что из неравенства (8.10) следуют соотношения неопределенности в дисперсионной форме для каждой пары кононически-сопряженных переменных (одномерных).

ЛИТЕРАТУРА

1. I. E. Segal, J. Math. Mech., **9**, 623 (1960).
2. I. I. Hirschman, Am. J. Math., **79**, 152 (1957).
3. Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, А. Л. Чистяков, ДАН, **135**, 1095 (1960).
4. Д. А. Бочвар, Н. П. Гамбариан, Там же, **131**, 532 (1960).
5. Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, А. Л. Чистяков, ЖФХ, **36**, 2674 (1962).
6. А. С. Рубанов, ДАН БССР, **6**, 423 (1962).
7. А. С. Рубанов, Г. И. Седой, Там же, **7**, 419 (1967).
8. А. С. Рубанов, Б. И. Степанов, ДАН, **140**, 96 (1962).
9. А. С. Рубанов, ДАН БССР, **7**, 317 (1963).
10. D. R. Bates, K. Ledsham, A. L. Stewart, Philos. Trans. Roy. Soc., London, **A 246**, 215 (1958).
11. R. J. Tweed, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., **5**, 810 (1972).
12. C. L. Pekeris, Phys. Rev., **112**, 1649 (1958).
13. C. L. Pekeris, Там же, **115**, 1216 (1959).
14. E. A. Hylleraas, Ztschr. Phys., **54**, 347 (1927).
15. H. M. James, A. Coolidge, J. Chem. Phys., **1**, 825 (1933).

16. W. Kołos, L. Wolniewicz, Там же, **43**, 249 (1965).
17. Д. А. Бочвар, Р. М. Бородзич, А. В. Туткевич, Ж. структ. химии, **10**, 530 (1969).
18. Д. А. Бочвар, А. В. Туткевич, Там же, **15**, 294 (1974).
19. Справочник химика, ч. 1, Госхимиздат, Ленинград, 1951.
20. Э. А. Мельвин Хьюз, Физическая химия, ИЛ, М., 1962, т. 2.
21. Д. А. Бочвар, А. В. Туткевич, Ж. структ. химии, **13**, 678 (1972).
22. Д. А. Бочвар, А. В. Туткевич, А. Л. Чистяков, Там же, **11**, 336 (1970).
23. Р. Додель, Ф. Дюран, В. сб. Современная квантовая химия, «Мир», М., 1968, стр. 78.
24. M. C. Aslangul, C. r., **272**, 1 (1972).
25. K. Ugvári, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Math., Astr et Phys., **10**, 349 (1962).
26. V. Majecki, Nuovo Cimento, **64A**, 3 (1969).
27. Ю. А. Жданов, Теория строения органических соединений, «Высшая школа», М., 1971.
28. Г. Примас, в сб. Современная квантовая химия, «Мир», М., 1968, стр. 52.
29. В. С. Пугачев, Введение в теорию вероятностей, «Наука», 1968, гл. 7.
30. С. Уилкс, Математическая статистика, «Наука», М., 1967, гл. 7.
31. G. Del-Re, G. Berthier, W. Kutzelnig, Phys. Rev., **172**, 49 (1968).
32. Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, А. Л. Чистяков, ДАН, **149**, 68 (1963).
33. R. Leipnik, Inform. and Control, **2**, 64 (1959).
34. К. И. Бабенко, Изв. АН СССР, сер. мат., **25**, 531 (1961).

Ин-т элементоорганических
соединений АН СССР,
Москва
