

K. P. → K. II  
24. VI 1969

*Kazimierz Gumiński*

Katedra Chemii Teoretycznej  
Uniwersytetu Jagiellońskiego  
Kraków

## Chemia teoretyczna w Polsce w latach 1965—1967 \*

Polish Theoretical Chemistry 1965—1967

Dwa lata temu na XIX Zjeździe Fizyków Polskich w Krakowie miałem zaszczyt przedstawić osiągnięcia polskiej chemii teoretycznej do chwili wspomnianego Zjazdu [1]. W referacie dzisiejszym chciałbym uzupełnić poprzednie sprawozdanie o wyniki za okres ostatnich dwu lat, jaki upłynął między XIX a obecnym XX Zjazdem.

Chemia teoretyczna rozwija się w Polsce dotychczas głównie w trzech ośrodkach: w Warszawie, Toruniu i Krakowie. W Warszawie i Krakowie rozwijane są przy tym wszystkie trzy fundamentalne jej gałęzie: chemia kwantowa, termodynamika chemiczna, teoria procesów nieodwracalnych. W Toruniu mamy mocną i liczną grupę specjalistów w chemii kwantowej.

\*

\*

\*

Na wstępie referatu chciałbym podkreślić kilka faktów, zaszłych w okresie sprawozdawczym, a ważnych dla rozwoju chemii teoretycznej w Polsce, a także świadczących o randze, jaką sobie ta młoda dyscyplina zdołała zdobyć swymi wynikami.

I tak w jesieni 1965 r. została kreowana na Uniwersytecie Warszawskim druga z kolei Katedra Chemii Teoretycznej. Kierownictwo jej zostało powierzone profesorowi drowi Włodzimierzowi Kołosowi. W Krakowie zostały w jesieni 1965 utworzone przy Katedrze Chemii Teoretycznej na Uniwersytecie Jagiellońskim dwa nowe zakłady. Oprócz Zakładu Chemii Teoretycznej, kierowanego przez doc. dra Andrzeja Witkowskiego, mamy tam teraz Zakład Chemii Kwantowej, kierowany przez doc. dra Alojzego Gołębińskiego, oraz Zakład Termodynamiki i Teorii Procesów Nieodwracalnych, kierowany przez prof. dra Kazimierza Gumińskiego. W Zakładzie tym pracuje również doc. dr Andrzej Fuliński, habilitowany w 1966 r.

\* Referat plenarny wygłoszony na XX Zjeździe Fizyków Polskich.

Ważnym wydarzeniem dla rozwoju chemii teoretycznej w Polsce są dokonane na Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu habilitacje dwu teoretyków pracujących w zagadnieniach chemii kwantowej: doc. dr Lucjana Wolniewicza i doc. dr Wiesława Woźnickiego. Chciałbym tu mocno podkreślić, że piękny i duży dorobek licznej grupy toruńskiej w zakresie chemii kwantowej jest argumentem w pełni uzasadniającym postulat, by na Uniwersytecie Mikołaja Kopernika została jak najszybciej kreowana trzecia z kolei w Polsce katedra chemii teoretycznej.

O randze, jaką sobie młoda polska chemia teoretyczna zdołała zdobyć, świadczy przyznanie na ostatnim Zjeździe Towarzystwa Fizycznego w roku 1965 nagrody tegoż Towarzystwa profesorowi dr Włodzimierzowi Kołosowi i docentowi dr Lucjanowi Wolniewiczowi. Świadczy o tym przyznanie przez niedawno powstałą Międzynarodową Akademię Kwantowych Nauk Molekularnych (z siedzibą w Paryżu) jej pierwszej dorocznej międzynarodowej nagrody z czerwca 1967 roku profesorowi dr Włodzimierzowi Kołosowi. Świadczy wreszcie o tym powierzenie docentowi dr Andrzejowi Witkowskiemu jednego z wiodących referatów — wykładów pt. *Sprzężenia wibronowe* na Międzynarodowej Szkole Letniej Chemii Kwantowej, odbywającej się na Węgrzech we wrześniu bieżącego roku.

\*

\*

\*

Przechodząc do bardziej szczegółowego omówienia dorobku chemii teoretycznej w Polsce za ostatnie dwa lata, zreferuję je kolejno Ośrodkami, opierając się na dostarczonych mi przez nie materiałach i autoreferatach.

Jak wspominałem, w Ośrodku Warszawskim rozwijane są wszystkie trzy kierunki chemii teoretycznej. W zakresie termodynamiki chemicznej i teorii procesów nieodwracalnych wymienić należy liczne prace profesora dr Bogdana Baranowskiego i jego uczniów z Polskiej Akademii Nauk, następnie docenta dr Jana Steckiego, doc. dr Władysława Malesińskiego, doc. dr Lecha Stolarczyka, doc. dr Henryka Buchowskiego i grupę teoretyczną uczniów profesora Świętosławskiego. Prace te dotyczą termodynamiki chemicznej, teoretycznych zagadnień fizykochemicznych, chemii i fizykochemii statystycznej itp.

Jeśli chodzi o kierunek chemii kwantowej, to jest on w Warszawie reprezentowany przez prof. dr Włodzimierza Kołosa i jego współpracowników. Blisko z prof. Kołosem współpracował docent dr Lucjan Wolniewicz z Torunia. W pracach kontynuowano bardzo dokładne obliczenia dla małych układów molekularnych. Obliczono, w przybliżeniu adiabatycznym, krzywe energii potencjalnej dla niektórych stanów wzbudzonych cząsteczki wodoru, uzyskując bardzo dobrą zgodność z doświadczeniem. Do ciekawszych wyników należy stwierdzenie [2] dużej zmiany wartości energii dysocjacji dla stanu  $B$ , spowodowanej uwzględnieniem diagonalnych poprawek na ruch jąder oraz definitywne rozstrzygnięcie [3] wątpliwości doświadczalnych dotyczących względ-

nego położenia stanów tripletowych i singletowych. Dla stanu  $B$  dokonano analizy sposobu, w jaki charakter funkcji falowej zmienia się ze zmianą odległości między atomami.

Interesujące wyniki uzyskano również wykonując dokładne obliczenia polaryzowalności cząsteczki wodoru [4]. Umożliwiły one, między innymi, ustalenie wzorca dla pomiaru nateżeń w ramanowskiej spektroskopii gazów. Prowadzone były również badania oddziaływania dalekiego zasięgu między prostymi atomami, głównie w oparciu o rachunek zaburzeń drugiego rzędu [5].

Mgr J. Baran wykonał modelowe obliczenia mające na celu zbadanie wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych na parametry optyczne niektórych cząsteczek, w szczególności przy przejściu z fazy gazowej do fazy ciekłej.

W Ośrodku Krakowskim prace prowadzone w Zakładzie Chemii Teoretycznej przez doc. dr Andrzeja Witkowskiego i współpracowników dotyczyły dwóch zagadnień: 1. teorii sprzężeń wibronowych w drobinach i kryształach molekularnych, 2. teorii wiązania wodorowego.

Prace z pierwszej tematyki [6] dotyczą opisu własności wzbudzonych stanów elektronowych układów identycznych drobin jak dimery, polimery i kryształy molekularne. Widma elektronowe takich układów, efektywność przekazywania energii wzbudzenia między drobinami w takich układach, widma elektronowego rezonansu paramagnetycznego trypletowych ekscytonów są przykładami typowych zagadnień opracowanych w ramach pierwszej tematyki. Podstawowa trudność teoretyczna przy opisie wzbudzonych stanów elektronowych układu identycznych molekuł pochodzi z niestosowalności aproksymacji Borna — Oppenheimera. W Zakładzie Chemii Teoretycznej UJ przeprowadzono analizę teoretyczną takiej sytuacji w dimerach i kryształach molekularnych i wyprowadzono nowe, podstawowe równania opisujące ją. Równania te prowadzą do szeregu konsekwencji, dając opis ilościowy widma absorpcji i fluorescencji układu identycznych cząstek, wraz ze strukturą wibracyjną przejścia przewidują zasadniczą zmianę dotychczasowych elektronowych reguł wyboru, opisują zmiany szerokości pasma elektronowego, jego położenia itp. Wszystkie te przewidywania teoretyczne zostały później sprawdzone doświadczalnie w pracach przeprowadzonych w kilku krajach. Ostatnio pewne konsekwencje wpływu różnicy stałych siłowych między podstawowym i wzbudzonym stanem elektronowym molekuly na sprzężenie wibronowe w dimerach zbadano w pracach J. Konarskiego [7], oraz wpływ wysokiej symetrii drobin na sprzężenie wibronowe w dimerach w pracy Witkowskiego i Rękasa.

W pracach Witkowskiego [8, 9] pokazano, że sprzężenie ekscytonów z polem fononów w kryształach molekularnych prowadzi do bezpośredniego oddziaływania ekscyton — ekscyton i wprowadzono mikroskopową postać hamiltonianu tego oddziaływania. Ten nowy typ oddziaływania pozwala uzasadnić mikroskopowo czysto fenomenologiczną teorię zależności singletowo — tripletowej szczeliny energetycznej w kryształach molekularnych typu liniowego (jak TNCQ) od temperatury. W trójwymiarowych kryształach molekularnych, gdzie ekscytony są w przybliżeniu bozonami, oddziaływanie to po-

ważnie ogranicza możliwość kondensacji ekscytonów, proponowanej przez Blatta.

W ramach drugiej tematyki Zakładu Chemii Teoretycznej UJ prowadzono prace nad własnościami spektralnymi wiązania wodorowego. Dość niezwykle zmiany spektralne występujące w widmach podczerwonych grupy X-H (np. OH, NH itp.) po utworzeniu wiązania wodorowego są znane od lat. Zmiany te to często dziesięciokrotny wzrost intensywności i szerokości pasma drgań X-H oraz występowanie skomplikowanej struktury subtelnej. Dotychczas prace teoretyczne nie były w stanie podać nawet jakościowo poprawnej interpretacji tego zjawiska. W pracach Witkowskiego [10] oraz Maréchala i Witkowskiego [11, 12] podano pierwszą w literaturze światowej ilościową teorię widm podczerwonych wiązania wodorowego. Przeprowadzono szczegółowe porównanie teorii z klasycznymi wynikami doświadczalnymi dla kwasów karboksylowych w fazie gazowej oraz imidazolu w fazie stałej. Otrzymano pełną zgodność obliczonego widma z danymi doświadczalnymi i to zarówno dla szerokości pasma, jak, co ważniejsze, dla częstości i intensywności struktury subtelnej i to dla wyjściowych substancji jak i ich deuteropochodnych o wiązaniu wodorowym.

Prace naukowe prowadzone w Zakładzie Chemii Kwantowej UJ, kierowanym przez docenta dr Alojzego Gołębiewskiego, dotyczyły trzech zagadnień: własności pi-elektronowych układów aromatycznych i skoniugowanych, własności elektronowych związków kompleksowych oraz rezonansowego rozpraszania elektronów na atomach i drobinach.

W zakresie pierwszego zagadnienia A. Sadlej zaprogramował metodę SC LCAO MO, opracowaną wcześniej przez A. Gołębiewskiego i J. Nowakowskiego [13] w r. 1965, i wykonał obliczenia dla około 20 węglowodorów aromatycznych i skoniugowanych [14]. Obliczenia te potwierdziły na większym materiale statystycznym przydatność metody SC LCAO MO. Gołębiewski opracował ostatnio program dla tej metody na maszynę elektronową GIER, pozwalający przeprowadzić badania nad uogólnieniem metody na układy heteroaromatyczne, zawierające do 30 centrów pi-elektronowych.

W pracach J. Nowakowskiego, A. Gołębiewskiego i H. Kowalskiego [15] wykazano, że orbitale molekularne otrzymane metodą SC LCAO MO stanowią również dogodną bazę dla obliczeń anizotropii podatności diamagnetycznej węglowodorów aromatycznych wykonywanych metodą Londona, w wersji opracowanej przez tych autorów. Wyniki uzyskane dla 11 węglowodorów (na maszynie UMC 1) wykazały o wiele lepszą zgodność z doświadczeniem aniżeli znane dotychczas w literaturze.

Zainteresowano się również układami aromatycznymi zawierającymi zawady przestrzenne. A. Parczewski i A. Gołębiewski [16] powiązali metodą SC LCAO MO z wyprowadzoną przez Coulsona i Seneta w 1955 roku metodą badania deformacji drobin na skutek zawady przestrzennej. Metodę swą zastosowali do drobin dwufenyłu, uzyskując niemal ilościową zgodność długości wiązań i kąta skręcenia płaszczyzn pierścieni benzenowych z doświadcze-

niem. A. Parczewski i A. Gołębiowski dokonali również próby uogólnienia metody Parisera, Parra i Pople'a do układu zawierającego zawadę przestrzenną, w szczególności bifenylu. Rezultaty są w dobrej zgodności z doświadczeniem, zarówno jeśli chodzi o energię przejść elektronowych, jak i o względne wartości mocy oscylatora.

A. Sadlej wykazał [17], że przyjęcie orbitali SC LCAO MO jako podstawy w metodzie Parisera, Parra, Pople'a oraz przyjęcie wprowadzonej przez Gołębiowskiego zależności całki rezonansowej od długości wiązania prowadzi do lepszej zgodności obliczonych przejść singletowych aniżeli metody stosowane przez innych autorów. Dokonał on również [18] interpretacji widma elektronowego aminoantracenu metodą Longuet-Higginsa i Murrella.

W zakresie drugiego zagadnienia A. Gołębiowski i H. Kowalski [19] podjęli próbę zastosowania metody orbitali molekularnych, a w szczególności metody SCMO (metody samouzgodnionej konfiguracji elektronowej i ładunków na atomach) do rozstrzygnięcia struktury elektronowej niektórych związków kompleksowych w zależności od typu symetrii anionu. W szczególności, w ramach współpracy naukowej z prof. dr Wiktorem Jakóbcem i Jego Szkołą, podjęto badania nad oktocyjankami molibdenu i ich fotoproduktami. A. Gołębiowski opracował program w tzw. Gier-Algolu, pozwalający zastosować wspomnianą metodę do kompleksów o dowolnej symetrii przy uwzględnieniu wszystkich całek nakładania między orbitalami atomowymi typu Hartree-Focka. W oparciu o ten program H. Kowalski i A. Gołębiowski obliczyli poziomy orbitalne elektronów w oktocyjankach molibdenu na III i IV stopniu utlenienia, zarówno dla symetrii  $D_{4d}$ , jak i  $D_{2d}$ , wyznaczając jednocześnie rozkład gęstości elektronowych i spinowych oraz indeksy wiązań.

W zakresie trzeciego zagadnienia zajmowano się rezonansowym rozpraszaniem elektronów na drobinach i atomach. A. Gołębiowski wspólnie z H. S. Taylorem i G. N. Nazarovem (USA) pokazali [20], że stosując do zagadnień rozpraszania rezonansowego wiązki elektronów model jonu przejściowego, składającego się z rozpraszającego atomu czy drobinę oraz z rozpraszanego elektronu, można przeprowadzić nie tylko klasyfikację dotychczasowych doświadczeń, ale również przewidzieć często orientacyjne położenie maksimów rezonansowych i ich połowkowe szerokości.

W Zakładzie Termodynamiki i Teorii Procesów Nieodwracalnych UJ A. Fuliński ogłosił cykl prac [21, 22] dotyczących własności formalnych równań kinetycznych (*master equation*), badając następnie [22] przydatność różnych przybliżeń dla tych równań na przykładzie przewodnictwa elektrycznego w granicznym przypadku wysokich częstości pola w modelowym układzie elektronów znajdujących się w polu ciężkich zanieczyszczeń. Okazało się, że w tym przypadku nie można w tych równaniach zaniedbać części niejednorodnej (tzw. *distraction fragment*). A. Fuliński z W. Kramarczykiem zajmują się również własnościami ogólnych równań kinetycznych [23]. Uzyskane dotychczas wyniki pokazują, że najogólniejsze równanie tego typu nie musi zawierać tzw. „pamięci“, czyli splotu w czasie. Może ono być napisane w postaci zawierającej

tylko wielkości zadane dla tej samej chwili. Taką postać ogólnego  $M$ -równania można otrzymać zarówno przez przekształcenie  $M$ -równania zawierającego człon z pamięcią (z całą w skończonym przedziale czasu), jak i wprost z równania von Neumanna dla macierzy gęstości. Wynik powyższy obowiązuje również i dla równań klasycznej mechaniki statystycznej. Poza tym S. Fujita (Oregon University USA) z A. Fulińskim ogłosili pracę dotyczącą stosowania w zagadnieniach nierównowagowych mechaniki statystycznej nowej opracowanej przez siebie metody rachunkowej, polegającej na rozwijaniu macierzy gęstości i średnich statystycznych przy pomocy tzw. diagramów związanych. Rozwinięcie to nie zależy od reprezentacji i jest związane ze zlokalizowaniem procesów oddziaływań.

W dziedzinie teorii stanów równowagi A. Fuliński z M. Zgierskim zajmowali się wpływem oddziaływań międzycząsteczkowych na różne zjawiska. Wyliczyli oni rozkład pędów w gazie o cząsteczkach oddziaływających [25] (uogólniony rozkład Maxwella-Bolzmann) w tzw. przybliżeniu diagramów wiodących (w tzw. granicy termodynamicznej wielkich układów), sumując wyrazy rozwinięcia perturbacyjnego dla średniej liczby obsadzeń do nieskończoności. Przybliżenie to jest przybliżeniem quasiidealnym, gdyż nie zmienia ono kształtu funkcji pędów, zmieniając jedynie zależność równowagowej funkcji rozkładu Maxwella-Bolzmann od temperatury i od objętości. Dalszym krokiem było zastosowanie tego rachunku do obliczania funkcji rozpraszania powolnych neutronów [26], gdzie znaleziono również wpływ dalszych poprawek, sumując najważniejsze wyrazy poprzednio odrzucone. Uwzględnianie tych poprawek (będących częściowo poprawkami o charakterze czysto kwantowym) zmienia już kształt zależności funkcji rozkładu od pędów, oraz kształt widm neutronów rozproszonych przez gaz. Zmiany te mogą tłumaczyć pewne zaobserwowane rozbieżności między dotychczasowymi teoriami a wynikami doświadczalnymi rozpraszania neutronów przez gazowy metan.

W pracach toruńskiej Grupy Chemii Kwantowej kierowanej przez doc. dr Wiesława Woźnickiego uczestniczą: K. Jankowski, J. Karwowski, J. S. Kwiatkowski, J. Wasilewski, M. Kluczyński i B. Żurawski.

Działalność naukowa Grupy w latach 1965—1967 koncentrowała się głównie wokół dwóch grup tematycznych:

1. Badanie układów pi-elektronowych,
2. Zagadnienie korelacji w układach wieloelektronowych.

W zakresie pierwszej grupy tematów W. Woźnicki podał nowe sformułowanie półempirycznej wersji teorii pola samouzgodnionego w odniesieniu do układów pi-elektronowych [27, 28]. Autor wykonał dokładną analizę transformacji przeprowadzającej podstawowe równania metody AS SCFMO LCAO CI do bazy ortogonalnych orbitali atomowych i pokazał, że mimo formalnego podobieństwa, jakie istnieje między otrzymaną w ten sposób teorią, a klasyczną metodą Parisera-Parra-Pople'a, istnieją między nimi zasadnicze różnice. Na tej podstawie sformułował nowy, półempiryczny schemat teorii, w ramach którego zaproponował różną od dotychczasowej metodę wyboru wielkości odgrywających rolę

parametrów empirycznych. Są to mianowicie elementy macierzowe typowych jedno- i dwuelektronowych operatorów w bazie nieortogonalnych orbitali atomowych. Schemat ten zabezpiecza przenośność parametrów empirycznych teorii i pozwala w poprawny sposób uwzględnić aktualną topologię drobiny. W celu praktycznego sprawdzenia nowej metody W. Woźnicki i J. Karwowski [29] przeprowadzili obliczenia dla reprezentatywnej serii dziesięciu nienasyconych węglowodorów pierścieniowych. Obliczyli oni szereg podstawowych wielkości charakteryzujących te układy, a mianowicie: potencjały jonizacyjne, powinowactwa elektronowe, długości wiązań, energie i natężenia oscylatorów dla przejść singlet-singlet i tryplet-tryplet. Rezultaty obliczeń pozostają w bardzo dobrej zgodności z doświadczeniem. Charakterystycznym wynikiem jest uzyskanie niejednorodnego rozkładu ładunku pi-elektronowego w węglowodorach naprzemiennych, który z dobrym powodzeniem może służyć jako wskaźnik reaktywności chemicznej w tych układach. Dalsze prace nad zastosowaniem omówionej powyżej metody dla układów zawierających heteroatomy i dla układów otwarto-powłokowych są obecnie w toku.

Problem znalezienia optymalnych parametrów w półempirycznej metodzie SCF LCAO MO CI w przybliżeniu uwzględniający wielokrotnie wzbudzone konfiguracje (dwu- i trzykrotnie wzbudzone) jest tematem prac J. Karwowskiego [30, 31]. Autor ten opracował metodę znajdowania na podstawie danych doświadczalnych charakteryzujących drobinę (głównie widmowych) zespołu parametrów empirycznych, które reprodukuje te dane w obliczeniach przeprowadzonych metodą SCF LCAO MO CI. Tego rodzaju *Spectral matching procedure* jest w przypadku uwzględnienia wielowzbudzonych konfiguracji złożonym problemem numerycznym. Dla drobiny benzenu J. Karwowski pokazał, że w przybliżeniu uwzględniającym wszystkie jedno- i dwuwzbudzone oraz najniższe trzywzbudzone konfiguracje jest możliwe znalezienie parametrów reprodukcujących trzy spośród czterech leżących najniżej stanów elektronowych ( ${}^3B_{1u}$ ,  ${}^1B_{2u}$ ,  ${}^1B_{1u}$ ,  ${}^1E_{1u}$ ), natomiast nie istnieją parametry reprodukcujące położenia wszystkich czterech stanów. Ostatnie rezultaty wskazują, że reprodukcja taka jest możliwa, jeżeli przyjmie się, że najniższy stan trypletowy ma symetrię  $B_{2u}$ . Dalsze prace uwzględniające wszystkie trzy wzbudzone konfiguracje, jak również przelamujące klasyczne przybliżenia ZDO (patrz wyżej) są w toku. Problem optymalizacji parametrów dla układów zawierających heteroatomy jest znacznie bardziej skomplikowany. J. Karwowski, J. Wasilewski i W. Woźnicki [32] podjęli wstępną próbę przeprowadzenia obliczeń w schemacie SCF LCAO CI w przybliżeniu uwzględniającym wszystkie podwójnie wzbudzone konfiguracje dla 2 typowych N-heterobenzenów: pirydyny i pirazyny. Celem pracy było zbadanie możliwości przenoszenia uzyskanych dla benzenu parametrów po ich odpowiednim zmodyfikowaniu na układy zawierające azot. Bardzo dobra zgodność obliczonych położenia stanów singletowych z doświadczeniem wskazuje, że możliwość taka istnieje. Jak należało oczekiwać, rezultaty obliczeń dla stanów trypletowych dają zgodność z doświadczeniem tego samego typu jak dla benzenu. Dalsze prace w tym kierunku są w toku.

J. S. Kwiatkowski wykonał wielką serię obliczeń w ramach półempirycznej metody SCF LCAO CI (w przybliżeniu Parisera-Parra-Pople'a) dla szeregu drobin organicznych ze szczególnym uwzględnieniem drobin ważnych w biochemii [33—39]. Autor wprowadził nowe przybliżenie dla jednocentrowej całki kulombowskiej atomu centralnego prostej grupy donorowej  $X$ , oddającego dwa elektrony  $\pi$  do układu skoniugowanego, polegające na aproksymowaniu tej całki  $W_x$  w postaci:

$$W_x = -I(X-H) - \gamma XX,$$

gdzie  $I(X-H)$  jest potencjałem jonizacyjnym drobin  $X-H$ , a  $\gamma XX$  — jednocentrową całką kulombowską dla atomu centralnego. W ten sposób autor uzależnił całkę kulombowską dla atomu centralnego w grupie donorowej od rodzaju przyłączonych do niego atomów lub podstawników. Omówione przybliżenie okazało się bardzo użyteczne przy interpretowaniu widm elektronowych (przejść singlet — singlet typu  $\pi - \pi$ ) i własności stanu podstawowego w seriach drobin organicznych jak: pochodne aminowe benzenu (anilina i dwuaminobenzeny), pochodne aminowe aniliny, pochodne pirydyny i pirymidyny podstawione jedną z grup aminową, metyloaminową i dwumetyloaminową, puryna i szereg jej pochodnych (jedno- dwu- i trójpodstawnych). Wyniki obliczeń zgadzają się dobrze, lub bardzo dobrze z rezultatami pomiarów doświadczalnych i pozwalają zinterpretować szereg charakterystycznych własności widma absorpcyjnego badanych układów. J. S. Kwiatkowski wykonał obliczenia dla 6- i 9-podstawionych pochodnych puryny [54, 55].

Uogólniona metoda swobodnego elektronu (G-FEMO) rozwinięta wcześniej przez W. Woźnickiego została użyta przez W. Woźnickiego i B. Żurawskiego do interpretacji własności stanu podstawowego pięcioczłonowych związków heterocyklicznych zawierających azot i tlen [40, 53] oraz niektórych nienasyconych węglowodorów pierścieniowych [41]. Autorzy przeprowadzili obliczenia dla potencjałów jonizacyjnych, momentów dipolowych i szeregu wskaźników reaktywności chemicznej (m. in. dla energii lokalizacji) otrzymując dobrą zgodność z doświadczeniem. Porównanie rezultatów obliczeń uzyskanych za pomocą uogólnionej metody swobodnego elektronu z wynikami obliczeń prostej metody LCAO (Hückla) wyraźnie przemawia na korzyść tej pierwszej.

Zagadnieniu teoretycznego badania reaktywności chemicznej N-heterobenzenów i pochodnych aminowych pirydyny i pirymidyny poświęcone były prace J. S. Kwiatkowskiego i B. Żurawskiego [42, 43]. Poświęcili oni szczególną uwagę obliczeniu energii lokalizacji dla modelu Whelanda kompleksu aktywowanego przy pomocy półempirycznej metody SCF LCAO. Uzyskali oni zadowalającą zgodność z doświadczeniem. Obliczenie wskaźników reaktywności przy pomocy metody Hückla dla szeregu układów skoniugowanych zawierających tlen i azot przeprowadził B. Żurawski [44]. Autor ten wykonał również oszacowanie przyczynków do momentów dipolowych pochodzących od elektronów sigma dla pirolu, pirydyny i furanu [45] w oparciu o aktualną geometrię tych drobin. Oszacowania tego rodzaju są bardzo potrzebne przy porównaniu



z doświadczeniem rezultatów obliczeń dla momentów dipolowych układów pi-elektronowych.

J. Wasilewski skonstruował program wykonujący obliczenia w ramach „otwarto-powłokowej“ metody SCF Roothana-Huzinagi z uwzględnieniem oddziaływania konfiguracyjnego. Wykonał on wstępne obliczenia w schemacie półempirycznym dla niektórych rodników węglowodorów nienasyconych (w szczególności obliczenia rozkładu gęstości spinowej ważnej dla interpretacji doświadczeń ESR).

W zakresie drugiej grupy tematycznej, zagadnień korelacji w układach wieloelektronowych, K. Jankowski wykonał szereg prac dotyczących analizy metody czynników korelacyjnych. Wykazał on, że duża efektywność tej metody jest związana z faktem, że czynniki te pozwalają w sposób istotny uwzględnić osobliwości w funkcji falowej, istnienie których związane jest ściśle z występowaniem biegunów kulombowskich w hamiltonianie. Dla prostoty rachunkowej K. Jankowski skoncentrował się głównie na najprostszym zagadnieniu wieloelektronowym — atomie helu. Znalazł on szereg ciekawych własności prostych funkcji falowych z czynnikami korelacyjnymi eliminującymi bieguny z wieloelektronowego równania Schrödingera [46]. Czynniki te znalezione były we wcześniejszej pracy K. Jankowskiego i W. Woźnickiego [51]. Pozwalają one na sformułowanie zagadnienia własnego dla „orbitalnej“ części funkcji falowej. K. Jankowski zastosował do tego zagadnienia procedurę zaburzeniową i pokazał, że może być ona, przez odpowiedni dobór czynnika korelacyjnego, szybciej zbieżna od standardowego rachunku zaburzeń [47]. Przedyskutował on również szereg dodatkowych własności funkcji z czynnikami korelacyjnymi, jak np. efektywny zasięg tych czynników [52]. Dwie dalsze prace tego autora [48, 49] poświęcone są znalezieniu pełnego zespołu warunków dostatecznych potrzebnych do spełnienia relacji Coulsona-Neilsona między wartością oczekiwaną elementu macierzowego  $\langle \psi_t | \frac{1}{r_{1,2}} | \psi_t \rangle$  obliczonego przy pomocy funkcji próbnej  $\psi_t$ , a wartością odpowiedniego funkcjonału energii. Otrzymane rezultaty zostały ostatnio potwierdzone przez Coulsona i Luza w pracy, której celem było zweryfikowanie tych wyników.

Efektywność uwzględnienia korelacji elektronowej przez wprowadzenie do funkcji falowej zależności od odległości międzyelektronowych zbadane zostało również przez M. Kluczyńskiego [50]. Uogólnił on mianowicie procedurę konstrukcji takiej funkcji podaną pierwotnie przez L. Szásza na przypadek „otwarto-powłokowych“ stanów atomowych. Przeprowadził on obliczenia dla kilku najniższych stanów atomu węgla uzyskując około 50 % energii korelacji.

Taki byłby oto krótki przegląd dorobku polskiej chemii teoretycznej za ostatnie dwa lata.

\*

\*

\*

Na zakończenie mego referatu będzie może nie od rzeczy poświęcić słów kilka umiejscowieniu chemii teoretycznej, tej młodej dyscypliny naukowej, wśród innych nauk. Szczególnie jest to może wskazane uczynić na zjeździe fizyków, gdzie każde z obu słów nazwy: chemia teoretyczna może, w tym ich zestawieniu, powodować pewne niejasności.

Zacznę od drugiego z tych słów. Od słowa: teoretyczna. Oznacza ono dokładnie i ściśle to samo, nie mniej ani więcej i nie inaczej, aniżeli to samo słowo w nazwie znanej fizykom doskonale: fizyka teoretyczna. Jeśli tylko w chemii teoretycznej słowo to oznacza coś innego lub inaczej jest ujmowane, to po prostu nie jest to chemia teoretyczna, a co to jest wówczas, nie podjąłbym się określać.

A słowo chemia?

Słowo to nieraz ma bardzo różny sens. W prasie niekiedy ono bywa synonimem przemysłu chemicznego. W pojęciu fizyków możemy często odczytać podtekst: dość nudna nauka z dziwaczną i przerażającą nomenklaturą, najeżona obrazkowymi, zagmatwanymi wzorami, pełna przepisów, przypominających nieco przepisy kuchenne.

A tymczasem chemia jest po prostu nauką o składzie, budowie, dynamice, energetyce i innych fizycznych własnościach drobin, o ich reaktywności, o mechanizmie przemian jednych drobin w inne, a zatem o mechanizmie reakcji, na koniec o efektach fizycznych związanych z tymi procesami.

Jeśli sobie uprzytomnimy, że wartościowość, tzn. zdolność atomów do tworzenia drobin, a także samo wiązanie chemiczne wiążą się ściśle z spinami i funkcjami falowymi elektronów, że z przestrzennym rozmieszczeniem funkcji falowych elektronów związana jest struktura i geometria drobin, jej reaktywność i mechanizm reakcji, to zrozumiemy natychmiast, że chemia, jako nauka, jest po prostu rozdziałem fizyki i niczym innym. Zrozumiemy, że to co myli fizyka, a mianowicie specyfika chemicznych czynności laboratoryjnych i specyfika wzorów chemicznych, jest po prostu odmiennością chemicznego laboratorium oraz gwarą chemicznych schematów rysunkowych. Ale przecież i laboratorium optyczne jest odmienne od jądrowego, a schematy połączeń elektrycznych są odmienne od schematów biegu promieni w optyce geometrycznej.

Tak więc *chemia teoretyczna jest jednym z rozdziałów fizyki teoretycznej, tym mianowicie, który zajmuje się chemią, będącą jednym z rozdziałów fizyki.*

Stąd to referat o chemii teoretycznej znajduje się w programie Zjazdu Fizyków. Jest rzeczą dla zdrowego rozwoju chemii teoretycznej istotną, by była ona w ścisłym kontakcie z resztą fizyki. Jest to tak dla jej rozwoju istotne, że uważam, iż katedry chemii teoretycznej winny z reguły wchodzić w skład instytutów fizyki teoretycznej.

Potrzeba ta nie jest tylko jednostronna. Proszę zwrócić uwagę choćby na ten fakt, że fizyka współczesna coraz bardziej interesuje się konkretnymi substancjami i coraz bardziej zależy od poznania ich wewnętrznej struktury i strukturalnie wrażliwych własności.

Ale nie tylko to. Wydaje mi się, że zbliżamy się w nauce do nowych odkryć, fundamentalnych dla dalszego rozwoju wiedzy. Podobnie jak w czasie Gali-

leusza i Kopernika dokonała się w nauce rewolucja, wynikała z odkryć w makrokosmosie na pograniczu astronomii i fizyki, jak w czasie Rutherforda i Skłodowskiej-Curie dokonała się rewolucja, wynikała z odkryć w mikrokosmosie na pograniczu fizyki i chemii, tak, wydaje mi się, dokona się niedługo trzecia rewolucja, która wyniknie z odkryć w nauce o materii ożywionej na pograniczu fizykochemii i biologii. Dla odkryć tych ścisła współpraca chemii i fizyki, a zatem chemia fizyczna, fizyka chemiczna i chemia teoretyczna będą miały zasadnicze znaczenie. Nie ulega bowiem wątpliwości, że wynikać będą z poznania wewnętrznej struktury, dynamiki, energetyki i reaktywności poszczególnych drobin, z poznania praw, w myśl których uporządkowane zespoły drobin tworzą układy makroskopowe o strukturalnie wrażliwych własnościach, z poznania praw przekazywania pobudzeń energetycznych w takich zespołach i ich wzajemnej korelacji. Wydaje mi się, że chemia kwantowa, fizyka półprzewodników i metali, teoria ekscytonów i polaronów, teoria zjawiska charge-transferu, zasady cybernetyki aplikowane do takich układów są tu drogami wiodącymi do nowych decydujących odkryć, wyjaśniających procesy życia. Można powiedzieć krótko, że odkrycie praw ożywionej materii będzie dokonywane przez wniknięcie w biologię fizyki poprzez chemię, lub krócej, przez wniknięcie w nią chemii jako świadomej gałęzi fizyki. W tej właśnie dziedzinie rola chemii teoretycznej będzie chyba fundamentalna. Sądzę osobiście, że tu leży jej główne zadanie w historii nauki.

*Abstract:* A review of research in the field of theoretical chemistry in Poland (1965—67) is given.

#### Literatura

- [1] K. Gumiński, *Postępy Fizyki*, **17**, 347 (1966).
- [2] W. Kołos, L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, **45**, 509 (1966).
- [3] W. Kołos, *Chem. Phys. Letters*, **1**, 19 (1967).
- [4] W. Kołos, L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1426 (1967).
- [5] W. Kołos, *Intern. J. Quantum Chemistry*, **1**, 169 (1967).
- [6] A. Witkowski, *Modern Quantum Chemistry*, Acad. Press, Vol. III New York 1965.
- [7] J. Konarski, *Acta Phys. Polon.*, **30**, 251 (1966).
- [8] A. Witkowski, *Acta Phys. Polon.*, **31**, 13 (1967).
- [9] A. Witkowski, *Theor. Chim. Acta*, **4**, 317 (1966).
- [10] A. Witkowski, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3645 (1967).
- [11] Y. Maréchal, A. Witkowski, *Theor. Chim. Acta*, **9**, 116 (1967).
- [12] Y. Maréchal, A. Witkowski, *J. Chem. Phys.*, **48**, 3697 (1968).
- [13] A. Gołębiewski, J. Nowakowski, *Acta Phys. Polon.*, **25**, 647 (1964); **26**, 105 (1964).
- [14] A. J. Sadlej, *Acta Phys. Polon.*, **27**, 859 (1965).
- [15] A. Gołębiewski, H. Kowalski, J. Nowakowski, *Acta Phys. Polon.*, **29**, 195 (1966).
- [16] A. Gołębiewski, A. Parczewski, *Theor. Chim. Acta*, **7**, 171 (1967).
- [17] A. J. Sadlej, *Acta Phys. Polon.*, **28**, 903 (1965).
- [18] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. J. Sadlej, *Repr. Intern. Conf. of Luminescence*, Budapest 1966.

- [19] A. Gołębiewski, H. Kowalski, *Theor. Chim. Acta*, **12**, 293 (1968).
- [20] A. Gołębiewski, G. Nazarov, H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2872 (1966).
- [21] A. Fuliński, *Acta Phys. Polon.*, **29**, 797 (1966); **30**, 671 (1966).
- [22] A. Fuliński, *Acta Phys. Polon.*, **31**, 241, 255, 265 (1967).
- [23] A. Fuliński, *Phys. Letters*, **24A**, 63 (1967); **25A**, 13 (1967), W. J. Kramarczyk, K. Voss, *Ann. Phys.*, **21**, 167 (1968), A. Fuliński, W. J. Kramarczyk, *Physica*, **39**, 575 (1968).
- [24] S. Fujita, A. Fuliński, *Acta Phys. Polon.*, **29**, 675 (1966).
- [25] A. Fuliński, M. Zgierski, *Acta Phys. Polon.*, **34**, 119 (1968). A. Fuliński, M. Zgierski, *Phys. Letters*, **27A**, 9 (1968).
- [26] A. Fuliński, M. Zgierski, *Acta Phys. Polon.*, **34**, 867, 1037, 1047 (1968).
- [27] W. Woźnicki, *Nowe sformułowanie pólempirycznej teorii pola samouzgodnionego*, Wyd. Uniw. M. Kopernika, Toruń 1967.
- [28] W. Woźnicki, *Intern. J. Quant. Chem.*,
- [29] W. Woźnicki, J. Karwowski, (będzie ogłoszone).
- [30] J. Karwowski, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astron. Phys.*, **14**, 319 (1966).
- [31] J. Karwowski, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astron. Phys.*, **15**, 521 (1967).
- [32] J. Karwowski, J. Wasilewski, W. Woźnicki, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astron. Phys.*, **14**, 259 (1968).
- [33] S. Kwiatkowski, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astron. Phys.*, **13**, 817 (1965).
- [34] S. Kwiatkowski, *Acta Phys. Polon.*, **29**, 477 (1966).
- [35] S. Kwiatkowski, *Acta Phys. Polon.*, **29**, 573 (1966).
- [36] S. Kwiatkowski, *Acta Phys. Polon.*, **30**, 529 (1966).
- [37] S. Kwiatkowski, *Acta Phys. Polon.*, **30**, 963 (1966).
- [38] S. Kwiatkowski, *Molecular Phys.*, **12**, 197 (1967).
- [39] S. Kwiatkowski, J. Wasilewski, *Molecular Phys.*, **13**, 229 (1967).
- [40] W. Woźnicki, B. Żurawski, *Acta Phys. Polon.*, **31**, 95 (1967).
- [41] W. Woźnicki, B. Żurawski, *Acta Phys. Polon.*, **32**, 757 (1967).
- [42] S. Kwiatkowski, B. Żurawski, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astron. Phys.*, **13**, 817 (1965).
- [43] S. Kwiatkowski, B. Żurawski, *Acta Phys. Polon.*, **32**, 893 (1967).
- [44] B. Żurawski, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astron. Phys.*, **14**, 481 (1966).
- [45] B. Żurawski, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astron. Phys.*, **14**, 401 (1966).
- [46] K. Jankowski, *Acta Phys. Polon.*, **32**, 641 (1967).
- [47] K. Jankowski, *Acta Phys. Polon.*, **32**, 421 (1967).
- [48] K. Jankowski, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astron. Phys.*, **14**, 163 (1966).
- [49] K. Jankowski, *Acta Phys. Polon.*, **30**, 813 (1966).
- [50] M. Kluczyński, *Acta Phys. Polon.*, **30**, 355 (1966).
- [51] K. Jankowski, W. Woźnicki, *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. III*, **13**, 249 (1965).
- [52] K. Jankowski, *Acta Phys. Polon.*, **32**, 997 (1967)
- [53] B. Żurawski, *Acta Phys. Polon.*, **31**, 1079 (1967).
- [54] J. S. Kwiatkowski, *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. III*, **16**, 51 (1968).
- [55] J. S. Kwiatkowski, *Theor. Chim. Acta*, **10**, 47 (1968).