

*Pana Doc Droni  
Krzysztofowi Pizomioni  
autor*

*Kazimierz Gumiński*

Katedra Chemii Teoretycznej  
Uniwersytetu Jagiellońskiego

## Chemia teoretyczna w Polsce \*

Chemia teoretyczna stoi w analogicznym stosunku do chemii doświadczalnej (nieorganicznej, organicznej i fizycznej) jak fizyka teoretyczna do fizyki doświadczalnej. Można również powiedzieć, że chemia teoretyczna stoi w podobnym stosunku do fizyki teoretycznej jak chemia eksperymentalna do fizyki eksperymentalnej. Zgodnie z tym chemia teoretyczna jest specyficzną, chemiczną częścią fizyki teoretycznej, a treść jej stanowią pewne metody fizyki teoretycznej w zastosowaniu do układów chemicznych. Jej głównymi, zasadniczymi, działami są: termodynamika chemiczna, fenomenologiczna i statystyczna, klasyczna i nieodwracalna, mechanika statystyczna układów chemicznych i chemia kwantowa. Z uwagi na specyficzność układów chemicznych, które te teorie opisują, stanowią one chemię teoretyczną, tak samo jak fizyczne badania eksperymentalne zjawisk chemicznych stanowią chemię eksperymentalną. Wynika stąd konieczność gruntownego wyszkolenia chemicznego chemika-teoretyka, jakiego nie potrzebuje fizyk-teoretyk.

Wyodrębnienie się w nauce chemii teoretycznej datuje się od niedawna. Niemniej można już dziś wymienić szereg ośrodków, w których dyscyplina ta żywo się rozwija, by wspomnieć tylko nazwiska Coulsona z Oxfordu, Longuet Higginsa z Cambridge, Moffita z Harvard, Paulinga z Kalifornii, Prigogine'a z Brukseli, Pullmana z Paryża.

Potrzeba zainicjowania systematycznych prac naukowych oraz szkolenia młodej kadry w zakresie chemii teoretycznej dawała się odczuć również i w chemii polskiej. W związku z tym Ministerstwo Szkolnictwa Wyższego kreowało w roku 1952 na Uniwersytecie Jagiellońskim Katedrę Chemii Teoretycznej, której zadaniem jest systematyczne szkolenie młodej kadry chemików-teoretyków. W pracach Katedry uwzględniono dwa główne kierunki chemii teoretycznej: termodynamikę chemiczną i chemię kwantową, szkoląc młode grupy naukowe pracujące w obu tych kierunkach. W chwili obecnej Katedra obejmuje trzy

\* Referat plenarny, wygłoszony na XIX Zjeździe Polskiego Towarzystwa Fizycznego w Krakowie, 25 września 1965 r.

Zakłady: chemii teoretycznej, chemii kwantowej oraz termodynamiki i teorii procesów nieodwracalnych. Równocześnie i na Uniwersytecie w Warszawie pod kierunkiem profesora W. Kołosa rozwijała się coraz żywiej grupa chemii kwantowej. W jesieni 1965 r. Ministerstwo Szkolnictwa Wyższego kreowało drugą z kolei w Polsce Katedrę Chemii Teoretycznej na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu Warszawskiego, powierzając jej kierownictwo profesorowi Kołosowi. Trzecim ośrodkiem, w którym rozwija się żywo w latach ostatnich chemia kwantowa, jest Toruń.

W rezultacie liczba prac naukowych z zakresu chemii teoretycznej pojawiających się rocznie w Polsce jest już wcale pokaźna, a młoda kadra coraz bardziej liczna. W kształceniu tej kadry przychodzi z pomocą Ministerstwo Szkolnictwa Wyższego umożliwiając młodym pracownikom długotrwałe pobyty za granicą, oraz studia doktoranckie. Toteż, jeśli praca szkolenia kadr przebiegać będzie nadal tak jak dotychczas, winniśmy doczekać się wkrótce poważnej naukowej szkoły polskiej w chemii teoretycznej. Już dziś jednak polska chemia teoretyczna wykazać się może ucziwym dorobkiem.

Przechodząc do omówienia tego dorobku rozróżnimy dwa główne kierunki: termodynamiki i teorii procesów nieodwracalnych oraz chemię kwantową.

W zakresie pierwszego kierunku należy wymienić nazwiska takich młodych naukowców jak B. Baranowskiego i A. Fulińskiego, wychowanków Katedry Krakowskiej, M. Malesińskiego, J. Steckiego, W. Brzostowskiego i H. Buchowskiego, wychowanków Szkoły Profesora Świętosławskiego.

Opisem nierównowagowych i stacjonarnych procesów fizykochemicznych metodami liniowej termodynamiki procesów nieodwracalnych Onsagera zajmuje się od szeregu lat w Warszawie profesor B. Baranowski wraz ze swoimi współpracownikami. Celem tych prac jest przede wszystkim znalezienie wzajemnego wpływu poszczególnych procesów na siebie i podanie ilościowych związków między nimi. Należy tu zwrócić uwagę na fakt, że w większości tych prac znajdowano wyrażenia ogólne zawierające w sobie jako przypadki szczególne znane dawniej wzory półempiryczne. Szkoła Baranowskiego opublikowała prace na następujące tematy:

1) Zjawiska transportu w metalach i stopach metalicznych, zarówno w fazie ciekłej, jak i stałej. Między innymi znaleziono wyrażenia opisujące szybkość poruszania się tzw. markerów w metalach.

2) Procesy dyfuzji i termodyfuzji w cieczach (B. Baranowski i A. Fuliński). Między innymi znaleziono równania opisujące „anomalny“ kierunek wędrówki niektórych składników układu wieloskładnikowego pod wpływem gradientu temperatury i stwierdzono, że zjawisko to jest wynikiem sprzężeń pomiędzy przepływami różnych składników. Stwierdzono też, że w elektrolitach pod wpływem przepływającego prądu elektrycznego zachodzi rozdział składników podobny do rozdziału termodyfuzyjnego.

3) Proces korozji elektrochemicznej w zakresie liniowym (A. Fuliński).

4) Procesy transportowe w układach dwufazowych (B. Baranowski i A. Fuliński, oraz B. Baranowski i J. Popielawski).

5) Nierównowagowe procesy zachodzące w fazie powierzchniowej (B. Baranowski i J. Popielawski). Autorzy zauważyli między innymi możliwość występowania tu pewnych zjawisk nie istniejących w fazach objętościowych.

6) B. Baranowski z T. Romotowskim podali opis procesów nieodwracalnych (liniowych), zachodzących w wieloskładnikowych płynach z antysymetrycznym tensorem ciśnienia. Znaleźli oni między innymi istnienie pośredniego sprzężenia pomiędzy procesami lepkościowymi i dyfuzyjnymi. Wezniej jeszcze zagadnienie to było dyskutowane przez Baranowskiego na gruncie klasycznej mechaniki statystycznej (nierównowagowej).

7) Ostatnio B. Baranowski z J. Popielawskim podali termodynamiczny opis tzw. „aktywnego transportu“ w komórce biologicznej, dla prostego modelu komórki. Stwierdzili oni, że znane zjawisko transportu różnych składników do i z żywej komórki wbrew kierunkowi gradientu stężenia, czy potencjału chemicznego (tzw. transport aktywny) wynika z krzyżowych oddziaływań pomiędzy różnymi procesami nieodwracalnymi zachodzącymi w komórce.

Ponadto B. Baranowski ogłosił pracę o równaniu Boltzmanna dla gazów złożonych z cząsteczek o wewnętrznych stopniach swobody.

W Krakowie A. Fuliński wraz z współpracownikami zajmował się ostatnio pewnymi zagadnieniami samego formalizmu liniowej termodynamiki procesów nieodwracalnych. Podał on opis tzw. „reprezentacji pośredniej“ (lub mieszanej) dla liniowej termodynamiki procesów nieodwracalnych, gdy zmiennymi niezależnymi są zarówno bodźce, jak i przepływy termodynamiczne. A. Fuliński wraz z W. Kramarczykiem znaleźli następnie opis stanów stacjonarnych w takim przypadku. Okazało się, że w takim stanie stacjonarnym, gdy nałożone są z zewnątrz pewne bodźce i przepływy jednocześnie, pozostałe zmienne nie będą równe zeru (jak jest w przypadkach „czystych“, gdy tylko jeden rodzaj zmiennych stanowi zespół zmiennych niezależnych). A. Fuliński wraz z M. Sukiennikiem podali opis stanów stacjonarnych dla przypadku, gdy w układzie istnieją jednorodnie więzy nałożone na przepływy i na bodźce. Najciekawszym wynikiem tej pracy jest wniosek, że istnienie więzów pomiędzy przepływami pociąga za sobą istnienie odpowiednich więzów między bodźcami i vice versa, co wynika z samego formalizmu liniowej termodynamiki procesów nieodwracalnych.

Ostatnio Z. Płochocki, uczeń prof. Szczeniowskiego, zastosował termodynamikę procesów nieodwracalnych do układów ferromagnetycznych.

Wyżej wspomniane prace (z wyjątkiem pracy B. Baranowskiego o równaniu Boltzmanna) miały charakter teorii fenomenologicznych.

Ponadto A. Fuliński ogłosił cykl prac półfenomenologicznych, opartych na formalizmie statystycznych *master equations*, w których zajmował się opisem procesów nieodwracalnych zachodzących w dwu oddziaływających ze sobą podukładach. Wykazał on m. in., że procesy zachodzące w jednym z podukładów mogą oddziaływać na procesy zachodzące w drugim podukładzie, tzn., że równania fenomenologiczne powinny uwzględniać te oddziaływania.

A. Fuliński zajmował się również w ostatnich latach zastosowaniem for-

malizmów mechaniki statystycznej do opisu tzw. funkcji rozpraszania Van Hove'a. Badano w tych pracach przede wszystkim wpływ dynamiki oddziaływań międzycząsteczkowych (zasadniczo w gazach) na rozpraszanie powolnych neutronów. Poza wynikami mogącymi mieć pewne zastosowanie przy wyliczaniu przekrojów czynnych, pokazano, że wyniki rozpraszania powolnych neutronów mogłyby być użyte do wyznaczania rozkładów statystycznych dla gazów nieidealnych (tzn. odpowiedników rozkładu, np. Maxwella—Boltzmannna dla układów nieidealnych), zarówno będących, jak i nie będących w równowadze.

Wreszcie ostatnio A. Fuliński podał opis rozpraszania powolnych neutronów przez układy nierównowagowe, tzn. takie, w których zachodzą jakieś procesy nieodwracalne, oraz podał, jakie wnioski dla teorii procesów nieodwracalnych mogłyby być uzyskane z takiego eksperymentu.

Ponadto w Krakowie K. Zalewski zajmował się pewnymi zagadnieniami ogólnej teorii procesów nieodwracalnych, w szczególności konsekwencjami pewnych własności matematycznych (analitycznych), tzw. *response function* (w teorii zjawisk transportu) i ogólnego *master equation*. Pokazał on m. in., że dojście układu do równowagi nie musi mieć charakteru zaniku wykładniczego.

W pewnym stopniu z teorią procesów nieodwracalnych łączą się prace grupy R. Żelaznego (IBJ Warszawa) dotyczące teorii plazmy.

Prace związane z teorią równania Boltzmannna ogłosił również ostatnio J. Stecki.

M. Malesiński, J. Stecki, H. Buchowski, W. Brzostowski ze szkoły prof. Świętosławskiego zajmowali się od dłuższego czasu termodynamiką azeotropów uzyskując ciekawe wyniki wiążące się ściśle z eksperymentalnymi nowymi odkryciami tej szkoły w zakresie azeotropii.

W zakresie drugiego kierunku, chemii kwantowej, należy wymienić profesora W. Kołosa i jego uczniów, dr W. Woźnickiego i grupę toruńską oraz zespół krakowski: docentów A. Witkowskiego, A. Gołębiewskiego i K. Zalewskiego i ich uczniów.

Mówiąc o pracach prof. W. Kołosa warto wspomnieć o dwóch podstawowych nurtach w chemii kwantowej: (1) stosowaniu uproszczonych półempirycznych metod do skomplikowanych układów, (2) wykorzystaniu najszybszych maszyn cyfrowych celem wykonania możliwie dokładnych obliczeń dla układów prostych. Rozwój teorii prowadzony jest w obu kierunkach.

W Polsce reprezentowany jest zarówno pierwszy, jak i drugi kierunek badań. Drugi kierunek, z uwagi na brak odpowiedniej bazy obliczeniowej, uprawiany jest w mniejszym stopniu. W zasadzie należą tu tylko dawniejsze prace Kołosa z Roothaanem oraz nowsze z Wolniewiczem dotyczące jedno- i dwuelektronowych układów.

Jeśli chodzi o prace Kołosa z Wolniewiczem, to miały one na celu: (1) sprawdzenie szeregu podstawowych przybliżeń chemii kwantowej (przybliżenia Borna-Oppenheimera, przybliżenia adiabatycznego oraz nierelatywistycznego), (2) otrzymanie możliwie najdokładniejszych wyników dla wielkości mierzonych przez eksperymentatorów.

Otrzymano szereg interesujących wyników dla cząsteczki wodoru. Dla niektórych wielkości otrzymano wyniki nie mieszczące się w granicach błędu doświadczalnego i powszechne panuje przekonanie, że wyniki teoretyczne są dokładniejsze od doświadczalnych. Opublikowanie tych wyników dało bodziec do podjęcia nowych prac doświadczalnych celem dokładniejszego sprawdzenia teorii i doświadczenia.

Do najbardziej interesujących wyników tego typu należą niewątpliwie wyniki otrzymane dla energii. W 1959 roku Kołos z Roothaaniem otrzymali energię dość dobrze zgadzającą się z wartością doświadczalną. W następnym roku Herzberg wykonał bardzo dokładne pomiary i otrzymał energię dysocjacji  $H_2$  idealnie zgadzającą się z obliczoną przez obu autorów wartością teoretyczną. Jednakże w ubiegłym roku Kołos z Wolniewiczem wykonali jeszcze dokładniejsze obliczenia z uwzględnieniem ruchu jąder i efektów relatywistycznych. W wyniku otrzymali energię cząsteczki  $H_2$  (także  $HD$ ,  $D_2$ ) nieco niższą od doświadczalnej. Przyczyna rozbieżności nie jest jasna i w Stanach Zjednoczonych mają być prowadzone nowe badania celem sprawdzenia wyniku Herzberga. W teoretycznych obliczeniach ze znanych efektów jedynie poprawki wynikające z elektrodynamiki kwantowej nie zostały obliczone, jest jednak bardzo mało prawdopodobne, by one były przyczyną rozbieżności między teorią a doświadczeniem.

Autorzy obliczyli także dokładnie szereg własności cząsteczki wodoru jak energie oscylacyjne i rotacyjne oraz stałe spektroskopowe, poza tym polaryzowalności (co ma znaczenie dla ramanistów), moment kwadrupolowy (co ma znaczenie dla astrofizyki), energie oddziaływania na dużych odległościach (co ma znaczenie dla badań oddziaływań międzycząsteczkowych).

Wykonane zostały obliczenia dla niektórych stanów wzbudzonych, w tym także dla bardzo dużych odległości między atomami (oddziaływanie van der Waalsa). Wykazano między innymi, że poprawki do energii wiązania wynikające ze sprzężenia ruchu jąder z ruchem elektronów mogą być dla stanów wzbudzonych o rząd wielkości większe niż dla stanu podstawowego. Obliczono moment dipolowy cząsteczki  $HD$ , wynikający z różnej masy obu jąder ( $= 1,54 \times 10^{-3} D$ ).

Wolniewicz obliczył też prawdopodobieństwo dysocjacji cząsteczki  $HT$  w wyniku rozpadu  $\beta$  trytu. Otrzymane wyniki wskazują na konieczność rewizji danych doświadczalnych.

Prace w dziedzinie chemii kwantowej zostały podjęte w Katedrze Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Mikołaja Kopernika przez dr W. Woźnickiego w roku 1959. Właściwa działalność naukowa ośrodka rozpoczęła się w roku 1963 po powrocie W. Woźnickiego z pobytu naukowego w Szwecji i Anglii. Dzięki stałej opiece i życzliwości prof. Aleksandra Jabłońskiego stało się możliwe zorganizowanie zespołu osób pracujących w dziedzinie chemii kwantowej. W skład grupy wchodzi pracownicy Katedry Fizyki Teoretycznej i Katedry Fizyki Doświadczalnej UMK: dr Wiesław Woźnicki, mgr Karol Jankowski, mgr Stanisław Kwiatkowski, mgr Jacek Karwowski, mgr Jan Wasilewski. W pracach grupy uczestniczą również aktywnie mgr Bronisław

Żurawski z Katedry Fizyki WSI w Białymstoku, oraz mgr Mirosław Kluczyński z Katedry Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Łódzkiego.

Przez okres 2 i pół roku współpracował z grupą zmarły niedawno tragicznie mgr Jerzy Dolewski.

Jednym z podstawowych kierunków działalności naukowej prowadzonych przez grupę toruńską jest badanie struktury elektronowej drobin organicznych ważnych z biochemicznego punktu widzenia. Badanie tych układów  $\pi$ -elektronowych możliwe jest jedynie przy pomocy mniej lub bardziej zaawansowanych metod empirycznych i półempirycznych. W związku z tym główny wysiłek skierowany został na analizę stosowalności różnych metod przybliżonych do badania tego rodzaju układów. Między innymi przeprowadzono uogólnienie metody swobodnego elektronu w ten sposób, aby nadawała się ona do opisu układów skoniugowanych zawierających heteroatomy. Wprowadzono również szereg modyfikacji do stosowanej szeroko metody *SCF MO CI*. Modyfikacje te wiązały się głównie z kwestią właściwego wyboru parametrów empirycznych teorii, a w szczególności z dość kłopotliwym problemem poprawnego oszacowania wpływu silnych podstawników donorowych, jak np. grupa aminowa czy hydroksylowa na własności drobin podstawionych, czy też z badaniem zaburzenia powodowanego przez heteroatomy, takie jak azot czy tlen, w pierścieniu skoniugowanym. Należy podkreślić, że tego rodzaju badania prowadzone są dość szeroko na świecie, mimo to jednak kwestia takiego wyboru parametrów, aby za ich pomocą można było zinterpretować poprawnie możliwe jak najwięcej własności charakteryzujących drobinę, pozostaje nadal otwarta. Otwarta pozostaje również kwestia przenaszalności tych parametrów od drobin do drobin. Przeprowadzone próby i obliczenia stanowią pewien przyczynek do dyskusji omawianych wyżej problemów. Przedmiotem badań były drobinę, względnie serie drobin, stanowiące niejako „fragmenty“ odgrywających niezwykle ważną rolę zasad nukleotydowych (adeniny, guaniny, cytozyny itd.). Szczegółowe badanie tych ostatnich będzie następnym etapem działalności. W ramach prac nad półempiryczną metodą *SCF MO CI* podjęto próbę dotyczącą oszacowania wpływu konfiguracji wielokrotnie wzbudzonych na wyniki obliczeń, jak również próbę analizy stanów wzbudzonych drobin za pomocą „otwarto-powłokowej“ metody pola samouzgodnionego Roothaana-Huzinagi. Omawiane wyżej badania wiązały się z przeprowadzeniem złożonych rachunków numerycznych. Opracowano cały szereg automatycznych programów liczących w języku *SAKO* na maszynie elektronową *ZAM-2* i w języku *ALGOL* na maszynę *GIER*.

Drugi kierunek działalności grupy związany jest z badaniem problemu korelacji w układach  $N$ -elektronowych. Przeprowadzono uogólnienie procedury Hirschfeldera usuwania osobliwości typu  $1/r_{ij}$  (oddziaływanie elektron-elektron) z  $N$ -elektronowego równania Schrödingera, a następnie zbadano możliwości stosowania procedury zaburzeniowej do otrzymanego równania. Przeprowadzona analiza rzuca pewne światło na źródło sukcesów metody czynników korelacyjnych. Przeprowadzono również złożone rachunki dla kilku

niższych stanów atomu węgla przy użyciu uogólnionej procedury Szasza uwzględniającej zależność funkcji falowej od odległości międzyelektronowych. Uzyskano zachęcające rezultaty. Podjęte zostały również pewne wstępne prace w zakresie teorii macierzy gęstości.

Trzecia grupa prac nie jest chwilowo związana z bardziej długofalowym programem badań. Należą do niej prace dotyczące zagadnienia deformacji drobin w stanach wzbudzonych, jak również pewnej uogólnionej metody wprowadzenia hamiltonianu spinowego Heisenberga.

Tematyka prac docenta Witkowskiego dotyczy teorii ekscytonów, obejmującej poza teorią własności spektralnych kryształów molekularnych, własności optyczne polimerów, zagadnienia przekazywania energii między drobinami, zagadnienia półprzewodników organicznych itp.

Prace Witkowskiego dotyczą najprostszego modelu kryształu molekularnego, a mianowicie dimeru, tj. układu złożonego z dwu identycznych drobin, z których jedna jest w pobudzonym stanie elektronowym, druga w podstawowym. Podwójnie zwyrodniały poziom elektronowy dimeru, odpowiadający dwu możliwym lokalizacjom ekscytonu jest rozszczepiony przez oddziaływanie rezonansowe między drobinami. Wielkość rozszczepienia w kryształach molekularnych jest rzędu kwantu wibracji jąder izolowanej drobin. Prowadzi to do całkowitego załamania się aproksymacji Born-Oppenheimera w stosunku do dimeru czy kryształu, choć w każdej izolowanej drobinie aproksymacja ta jest prawdziwa. Wystąpi więc szczególne sprzężenie między ruchem elektronów i jąder, prowadzące z jednej strony do nowych efektów, z drugiej do podstawowych trudności teoretycznych przy opisie układu nie objętego aproksymacją Born-Oppenheimera. Analizie tych trudności poświęcony jest szereg prac Witkowskiego i współpracowników.

W pracach Witkowskiego i Moffitta oraz Witkowskiego wyrowadzono podstawowe równanie opisujące sprzężenie między ruchem elektronów i jąder w modelu dimerycznym kryształu molekularnego. Szereg badaczy w USA, Kanadzie, Australii, Holandii badało później graniczne przypadki tego równania, jednak rozwiązania ogólnego dotąd nie podano. Wspominam o tym, aby zwrócić uwagę zainteresowanych ewentualnie matematyków.

W pracy Witkowskiego (1961) przewidziano istnienie nowych reguł wyboru dla widma elektronowego dimerów. Podwójnie zwyrodniały poziom elektronowy w dimerze (o równoległych drobinach) jest rozszczepiony przez oddziaływanie rezonansowe. Według czysto elektronowych reguł wyboru przejście do jednego składnika rozszczepionego poziomu jest zabronione, do drugiego dozwolone. Uwzględnienie sprzężenia ruchów elektronów i jąder przewiduje, że przejście elektronowe wzbronione winno być dozwolone przez niepełnosymetryczne drgania jąder i winno mieć polaryzację taką, jak przejście dozwolone. Dalsze przewidywanie teorii to to, że widmo dimerów powinno zawierać nową progresję pełnosymetryczną o tej samej częstotliwości w pobudzonym i podstawowym stanie elektronowym opisującą drganie obu połówek dimerów

względem siebie. Obydwa te przewidywania teorii zostały następnie stwierdzone doświadczalnie przez Schnepa i Rona (1962) w Izraelu na kryształach paracyklofanu.

W szeregu dimerów i kryształów molekularnych składających się z symetrycznych drobin pobudzony stan elektronowy izolowanej drobinie jest zwyrodniałą prowadząc w izolowanej drobinie do efektu Jahna-Tellera. W kryształach molekularnym rozszczepienie Jahna-Tellera współzawodniczy z rozszczepieniem wywołanym oddziaływaniem rezonansowym między drobinami prowadząc do nowej sytuacji fizycznej. Witkowski (1964) dla układu modelowego (meta-meta cyklofan) wyprowadził równanie opisujące sprzężenie elektronowo-wibracyjne w takich układach i w pracach z Boileau (1964) zbadał szereg konsekwencji w stosunku do reguł wyboru, szerokości widma elektronowego itp. wynikających z tego równania.

Własności ekscytonów tripletowych są ostatnio przedmiotem intensywnych badań w wielu krajach. Szczególnie interesujące wyniki uzyskano za pomocą *ERPM*. De Groot i Van der Waals wykryli niedawno dość osobliwe zachowanie się ekscytonów tripletowych w trimerach (trzy drobinie naftalenu połączone wiązaniami pojedynczymi w kształt znaku Mercedes Benz). W temperaturze powyżej 20°K ekscyton jest dzielony wspólnie przez wszystkie trzy drobinie naftalenu, poniżej 20°K jest zlokalizowany na jednej drobinie naftalenu.

W pracy Witkowskiego z Maréchałem (1964) wykazano, że tego rodzaju efekt jest wynikiem sprzężenia ekscytonów z wibracjami jąder. Pasma ekscytonów tripletowych jest bardzo wąskie, co stwarza szczególnie korzystne warunki dla sprzężenia ekscytonu z wibracjami. Ekscytonowi towarzyszy deformacja drobinie. Aby ekscyton przeniósł się z drobinie na drobinie muszą nakrywać się wibracyjne funkcje falowe. Nakrywanie to wzrasta z kwantową liczbą wibracyjną i gdy jest słabe, jak na najniższym poziomie wibracyjnym, ekscyton wraz z lokalną deformacją nie może przejść i zostaje „zamrożony“ na jednej drobinie.

W dotychczasowych teoriach oddziaływania ekscytonów z wibracjami zaniebawiano różnice stałych siłowych między elektronowym stanem pobudzonym i podstawowym. J. Konarski w Katedrze Chemii Teoretycznej UJ bada obecnie konsekwencje w stosunku do widm elektronowych, wynikające z uwzględnienia tych różnic.

Ze względu na ograniczony czas wspomnę tylko o pracach Witkowskiego spoza teorii ekscytonów. Dotyczą one związku między korelacją elektronową i polaryzowalnością, dalej tzw. teorii przejść nieadiabatyecznych, wreszcie widm *ERPM* wolnych rodników organicznych.

Grupa współpracująca z docentem Gołębiewskim obejmuje dra J. Nowakowskiego, oraz magistrów: A. Sadleja, H. Kowalskiego, A. Parczewskiego. Grupa ta współpracuje z innymi Katedrami, w szczególności z Katedrą Chemii Nieorganicznej UJ, Katedrą Technologii Leków Politechniki Gdańskiej, Katedrą Chemii Fizycznej Politechniki Wrocławskiej.

Tematykę badań naukowych podzielić można na trzy różne działy:



1. Własności strukturalne i spektralne izolowanych drobin organicznych, aromatycznych i skoniugowanych;
2. Analiza reguł strukturalnych prostych drobin chemicznych;
3. Spektroskopia w ultrafiolecie i zakresie widzialnym nieorganicznych związków kompleksowych.

Jeśli chodzi o dział 1, to na uwagę zasługuje cykl prac nad tzw. samouzgondioną metodą orbitali molekularnych, *SC LCAO MO*. Jest to metoda opierająca się na przybliżeniu 1-elektronowego hamiltonianu i stanowiąca modyfikację tzw. prostej metody *LCAO MO* w przybliżeniu Hückela. Modyfikacja ta, wprowadzona po raz pierwszy w roku 1959 przez Longuet-Higginsa i Salema, wymaga jednak wprowadzenia pewnych parametrów półempirycznych, z których co najmniej jeden wybierany bywa w sposób dość dowolny, różnie, w zależności od tego, do interpretacji jakich faktów doświadczalnych metoda ta ma być stosowana. Do ciekawszych rezultatów uzyskanych ostatnio przez Gołębiewskiego, Nowakowskiego i Sadleja zaliczyć można, że w przypadku węglowodorów nienasyconych naprzemiennych można tak dobrać parametry, aby uzyskać zupełnie dobrą korelację półempiryczną szeregu danych doświadczalnych z danymi teoretycznymi. W szczególności chodzi tu o: długości wiązań, wartości potencjałów jonizacyjnych, pobudzenia elektronowego typu singlet-singlet  $N-V_1$ , pobudzenia elektronowego typu singlet-triplet  $N-T_1$ , pasma absorpcyjnego typu *charge-transfer* w kompleksach donorowo-akceptorowych, stałą Hametta, będącą miarą reaktywności danej pozycji w drobinie w trakcie reakcji substytucji. Jest interesujące, że korelacje te obejmują różne klasy węglowodorów naprzemiennych, aromatycznych i skoniugowanych, mianowicie węglowodory benzenoidalne, polieny i związki winylowe. W prostej metodzie *LCAO* takiej jednolitej korelacji danych eksperymentalnych i obliczonych, z reguły nie dało się zaobserwować. Korelacje takie stwierdzono tylko wewnątrz jednej klasy węglowodoru nienasyconego, a i w tych przypadkach zgodność z doświadczeniem była na ogół gorsza.

Omawiany cykl badań uzupełniają dwie ostatnie prace. W pierwszej z nich Sadlej i Gołębiewski pokazali, że jeśli zastosować tę samą metodę do tzw. drobin przejściowych, tworzonych w trakcie reakcji substytucji węglowodoru aromatycznego, to wyznaczone tym sposobem energie lokalizacji umożliwiają dużo lepsze oszacowanie stałych prędkości reakcji, niż w przypadku stosowania tradycyjnej, prostej metody *LCAO MO*. Średnie odchylenie kwadratowe zmniejszone zostaje 2—3 razy. Druga z tych prac, wykonana przez Gołębiewskiego, Nowakowskiego i Kowalskiego, dotyczy anizotropii podatności diamagnetycznej węglowodorów aromatycznych, benzenoidalnych. Okazało się, że zastosowana poprzednio metoda *SC LCAO MO* daje i w tym przypadku rezultaty wyraźnie lepsze niż standardowa metoda *LCAO MO*. Przy okazji w pracy tej autorzy rozwinęli nową technikę obliczania wkładu  $\pi$ -elektronowego do podatności diamagnetycznej, równoważną fizycznie teorii Londona, ale wyraźnie mniej pracochłonną niż metoda oryginalna i metody rachunkowe innych autorów.

Z opublikowanej ostatnio pracy Sadleja wynika, że metoda *SC LCAO* daje cenne informacje w przypadku węglowodorów nienaprzedziennych, zwłaszcza jeśli chodzi o długość wiązań, i w mniejszym stopniu, jeśli chodzi o momenty dipolowe.

Poza omówionym cyklem prac nad metodą *SC LCAO* prowadzono również szereg prac o tematyce odmiennej. I tak: Sadlej analizował perturbacyjnie wpływ pobudzeń 2-elektronowych na moc oscylatora pasma  $N-V_1$  w węglowodarach aromatycznych i skoniugowanych; Nowakowski badał konfigurację elektronową ftalocyjaniny; tenże autor oddał właśnie do druku artykuł dotyczący optymalnego wyboru tzw. całki kulombowskiej w heterowęglowodarach: pyrołu, pirydynie, porfinie i ftalocyjaninie, starając się na tej podstawie wywnioskować o charakterze fizykochemicznym rdzeni azotowych w ostatnich dwu drobinach; Konarski zajmował się analizą struktury pasmowej w pewnych białkach, bazując na prostej metodzie *LCAO MO*; Parczewski zajmował się możliwością uogólnienia metody Parisera-Parra-Pople'a na węglowodory typu skreconego bifenylu, a więc na węglowodory, w których występuje bardzo silny efekt steryczny.

Prace w dziale 2 były kontynuacją pewnych koncepcji Murrella z roku 1960. Pierwotna koncepcja dotyczyła tylko wiązań typu  $\sigma$ . Gołębiewski podał w roku 1961 prostsze pod względem rachunkowym rozwiązanie problemu Murrella, stosowane następnie również przez niektórych innych autorów, jak np. przez Djatkinę w Związku Radzieckim. W roku 1963 uogólnił on ponadto metodę Murrella na wiązania typu  $\pi$  i wykazał związek tej metody z metodą orbitali molekularnych.

Ostatnio Gołębiewski z Kowalskim doszli do dalszych nowych rezultatów, uogólnili oni kryterium największego nakładania tak, aby uwzględniła ono istnienie wolnych par elektronowych w dowolnej ich liczbie oraz podali ogólne formalne rozwiązanie tego problemu. W zależności od liczby wolnych par elektronowych, liczby elektronów  $\pi$ , drobiny miewają różny kształt. Ambicją teorii wiązań skierowanych Paulinga, kryterium największego nakładania Murrella i kryteriów pokrewnych, było jakościowo wytłumaczenie tych zjawisk. Autorzy pokazali, dlaczego nie jest to zawsze możliwe. W wyniku tych prac teoria wiązań skierowanych Paulinga, kryterium największego nakładania i kryteria pokrewne zbadane zostały nie tylko pod względem ich formalnego wzajemnego stosunku i stosunku do orbitali molekularnych, ale także pod względem ich wartości realnej, tj. zgodności z eksperymentem.

Jeśli chodzi wreszcie o spektroskopię związków kompleksowych, Gołębiewski w ramach współpracy z Katedrą Chemii Nieorganicznej UJ analizował metodą pola krystalicznego widmo absorpcyjne oktoejanków molibdenu oraz pewnych nitrozylocyjanków. Kowalski natomiast wykonał wstępne prace nad interpretacją widm typu *charge-transfer* pewnych kompleksów miedzi dwuwartościowej, otrzymanych i badanych w Katedrze Chemii Fizycznej Politechniki Gdańskiej.

W serii prac dotyczących pewnych problemów własnych w teorii LCAOMO

K. Zalewski zastosował teorię grup translacyjnych, stosowaną w teorii kryształów, do znajdowania poziomów energetycznych i orbitali molekularnych drobin skoniugowanych. W ten sposób odtworzył jednolitą metodą wszystkie znane wyniki dla szeregów homologicznych (ogólne wzory na poziomy energetyczne i współczynniki orbitalne dla polienów, poliacenów itd.) oraz uzyskał pewną ilość nowych wyników. Między innymi stwierdził, że według teorii *LCAOMO* w niektórych długich drobinach powinny się znajdować orbitale zlokalizowane na końcach drobin, analogiczne do poziomów Tamma znanych z teorii kryształów i podał twierdzenie pozwalające oszacować ilość takich orbitali.

W innej pracy K. Zalewski udowodnił, że równania różnicowe, które otrzymuje się interpretując równania teorii *LCAOMO* jako równania funkcyjne, nie posiadają fizycznie sensownych rozwiązań. Te równania miały stanowić pośrednie ogniwo między równaniami teorii *LCAOMO*, które są równaniami algebraicznymi o tej samej postaci i równaniami elektronu swobodnego, które są równaniami różniczkowymi aproksymującymi powyższe równania różnicowe. Z otrzymanego twierdzenia wynika, że równoważności teorii *LCAOMO* i teorii elektronu swobodnego nie można uzasadniać przez przejście: równania teorii *LCAOMO* — równania różnicowe — równania teorii elektronu swobodnego, jak tego nieraz próbowano. Badając dalej związek teorii *LCAOMO* z innymi teoriami A. Gołębiewski i K. Zalewski wykazali, że wyniki dotyczące reaktywności drobin skoniugowanych otrzymywane metodą liczenia struktur rezonansowych można wyprowadzić z teorii *LCAOMO*, stosując pewną znaną graficzną metodę wyliczania wyznaczników występujących w teorii. Przedtem metodę rezonansową próbowano uzasadniać w oparciu o teorię wiązań walencyjnych, co, jak się okazało, było niepoprawne.

W kolejnej pracy K. Zalewski przeanalizował doświadczenie Simpsona dotyczące dyfuzji ekscytonów w antracenie krystalicznym. Stwierdził przy tym, że zwykle równanie dyfuzji dla ekscytonów, które przyjmował Simpson i które się z reguły przyjmuje w teorii pasmowej kryształów nieorganicznych, można otrzymać tylko zakładając, że drobiny silnie ekranują się wzajemnie i że wzory Dextera na prawdopodobieństwo przekazania pobudzenia między drobinami nie stosują się. Teoria Dextera sugeruje inny opis procesu. Zalewski otrzymał odpowiednie równania i wykazał, że ich rozwiązania różnią się nawet jakościowo od rozwiązań zwykłego równania dyfuzji.

We wspólnej pracy C. A. Coulson i K. Zalewski uogólnili teorię Landaua-Zenera. Wykazali, że wzór Landaua-Zenera na prawdopodobieństwo bezpromienistego przejścia drobin z jednego stanu elektronowego do drugiego (możliwe dzięki przecinaniu się powierzchni potencjalnych) obowiązuje tylko w bardzo szczególnych przypadkach i wyprowadzili wzór o znacznie szerszym zakresie stosowalności.

M. J. Stephen i K. Zalewski badali zagadnienie tak zwanych poprawek kwantowych do teorii Thomasa-Fermiego. Analizując ściśle rozwinięcie macierzy gęstości dla oscylatora harmonicznego stwierdzili, że występują tam dwa typy członów. Wolno zmienne człony proporcjonalne do potęg  $\hbar$  i zgodne

ze znanym rozwinięciem, które daje w pierwszym przybliżeniu wynik metody Thomasa-Fermiego, a dalej poprawki Diraca, Weiszäckera itd. Ten szereg ma skończoną liczbę wyrazów dla oscylatora w przestrzeni o parzystej liczbie wymiarów, jest zaś nieskończony i rozbieżny dla oscylatora w przestrzeni o nieparzystej liczbie wymiarów. Poza tym występują szybko oscylujące człony analogiczne do członów de Haasa van Alpheny w teorii przenikliwości magnetycznej. Te człony gubione są przy rozwijaniu gęstości na szereg po potęgach  $\hbar$ , a na przykład dla dwuwymiarowego oscylatora stanowią całą różnicę między wynikiem Thomasa-Fermiego i dokładną gęstością, a więc ryzykowne jest zakładanie, że nie są ważne.

Tak oto w wielkim i niepełnym skrócie wygląda dorobek chemii teoretycznej w Polsce za ostatnie około 12 lat, a więc za okres jej świadomego rozwoju jako dyscypliny naukowej.

#### Theoretical chemistry in Poland

*Abstract:* The paper describes the development of theoretical chemistry in Poland within the last twelve years. Thermodynamics, the theory of irreversible processes and quantum chemistry are represented in Polish theoretical chemistry. A detailed survey of the results obtained in these fields by Polish theoreticians is given.