

Dr Lucjan PIEŁA

Godna podziwu jest droga chemików, którzy od gmatwaniny zakłęb, zabobonów i wiedzy alchemii poprzez badania makroskopowe doszli do przekonania, że świat zbudowany jest z atomów i molekuł (cząsteczek chemicznych). Chemia kwantowa jest mechaniką kwantową atomów, molekuł i ich zbiorów. Jej zadaniem jest wyjaśnienie tak frapujących zjawisk, jak np. łączenie się atomów w molekułę. Dlaczego dwa elektrycznie obojętne atomy wodoru przyciągają się i zbliżają do siebie na odległość 0,7Å? Co przeszkadza im w dalszym zbliżaniu się? Jak to jest możliwe, by wiązanie chemiczne istniało dzięki dwóm elektronom, skoro odpychają się one bardzo silnie? Jak w ogóle należy sobie wyobrazić wiązanie chemiczne? Można zadać w chemii bardzo wiele takich prostych pytań. Odpowiedzi na proste pytania są, jak to i w życiu bywa, najtrudniejsze i nie znajdziemy ich w starej mechanice Newtona.

Konieczność powstania nowej mechaniki — mechaniki kwantowej — pojawiła się na przełomie wieków dziewiętnastego i dwudziestego. Tworzyło ją wielu Wielkich: Planck, Bohr, de Broglie, Heisenberg, Schrödinger. Nowa mechanika rezygnowała z pojęcia toru cząstki, a operowała pojęciem prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w jakiejś części przestrzeni. Jeśli prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w jakiejś małej części przestrzeni podzielimy przez objętość tej części przestrzeni, to otrzymamy tzw. gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki. Otóż według mechaniki kwantowej gęstość ta zależy tak od położenia cząstki jak funkcja $|\psi|^2$, gdzie ψ oznacza tzw. funkcję falową cząstki. Funkcja ta jest funkcją współrzędnych cząstki i czasu.

Jeśli chodzi nie o jedną cząstkę, lecz o zbiór elektronów i jąder, np. molekułę, to według mechaniki kwantowej istnieje również taka funkcja ψ położen wszystkich elektronów i jąder oraz czasu, że wielkość $|\psi|^2$ dla danych położen tych cząstek i danej chwili czasu oznacza gęstość prawdopodobieństwa tego, iż poszczególne cząstki zajmą w tej chwili czasu właśnie takie położenia.

Marzeniem chemika kwantowego jest znalezienie takiej właśnie funkcji falowej dla interesującej go molekuły. Dlaczego funkcja falowa jest tak poszukiwana przez badaczy molekuł? Otóż znając funkcję ψ można wyliczyć wszystkie własności molekuły, a więc np. długości wiązań, kąty między wiązaniami, moment dipolowy, wyższe momenty elektryczne itp. Znając funkcję falową układu np. HCl + NH₃ możemy obliczyć energię wiązania tego układu, czyli — molekuły NH₄Cl; możemy określić, jak podczas zbliżania się amoniaku i chlorowodoru zmieniają się długości wiązań N—H, H—Cl itp.

Mechanika kwantowa podaje sposób znalezienia funkcji ψ . W tym celu trzeba mianowicie rozwiązać tzw. równanie Schrödingera. Równanie Schrödingera, którego rozwiązaniem jest funkcja falowa, napisać jest bardzo łatwo, o wiele trudniej jest je rozwiązać. Ścisłe rozwiązanie otrzymać można jedynie dla najprostszych układów. Dla interesujących z punktu widzenia chemii obiektów rozwiązanie ścisłe można uzyskać jedynie dla atomu wodoru. Mechanika kwantowa zmusza nas do szukania funkcji falowej. Znajomość tej funkcji umożliwi nam bowiem obliczenie wielu interesujących nas wielkości fizycznych układu. Być może istnieje prostsza droga, jako że dla tych celów wystarczyłoby nam coś znacznie prostszego niż funkcja falowa, a mianowicie tzw. macierz gęstości drugiego rzędu. Nie wdając się w głębsze rozważania można powiedzieć, że funkcja falowa jest zbyt szczegółowa, zawiera wiele dla nas niepotrzebnych informacji. Ponadto, równanie z którego ją otrzymujemy, jest bardzo trudne do rozwiązania. Jednakże możemy jedynie marzyć, by istniało równanie na macierz gęstości drugiego rzędu i dawało się łatwo rozwiązać! Dość marzeń, wróćmy do równania Schrödingera! Dokładne rozwiązania tego równania (nie ścisłe, lecz z żadaną dokładnością) zostały znalezione dla wielu, ale jedynie najprostszych molekuł wielkości molekuły F₂. Przed nami rozciąga się dżungla molekuł czekająca na eksplorację. Jakie trudności stoją przed badaczami? Sytuacja wygląda mniej więcej tak: jeśli

$$E = \sum_1^{\infty} \sum_1^{\infty} c_1 c_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_1^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \left(\hat{H}_0 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} [U_{ij}^{N-N} + U_{ij}^{e-N} + U_{ij}^{e-e}] \right) \psi_1(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\tau_1 \dots d\tau_n$$

$$= \sum_1^{\infty} \sum_1^{\infty} c_1^* c_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_1^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \psi_1(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\tau_1 \dots d\tau_n$$

Sprostowanie

W rozwiązaniu zadania F11 («Delta», 1974, 11) został popełniony błąd, za co Czytelników bardzo przepraszamy.

Mianowicie w rozumowaniu uwzględniono jedynie przenikanie fal padających w pierwszej i drugiej strunie do trzeciej struny, natomiast pominięto wzajemne przenikanie fali z pierwszej struny do drugiej i odwrotnie. Poniżej przytaczamy poprawne rozwiązanie zadania.

Fala o amplitudzie A traktowana jako krótki sygnał, biegnąca w pierwszej strunie, będzie ulegała częściowemu odbiciu od punktu rozgałęzienia. Amplituda fali odbitej wyniesie RA , gdzie R jest współczynnikiem odbicia. Pozostała część fali będzie przenikała do drugiej i trzeciej struny wywołując w każdej

z nich fale o amplitudzie $\frac{1}{2}(1-R)A$.

Analogicznie będzie zachowywała się fala padająca w drugiej strunie. Fale przechodzące i odbite będą interferowały ze sobą w odpowiednich strunach. Ostatecznie w poszczególnych strunach będą poruszały się fale o amplitudach:

$$1 \text{ struna: } RA + \frac{1}{2}(1-R)A = \frac{1}{2}(1+R)A,$$

$$2 \text{ struna: } \frac{1}{2}(1-R)A + RA = \frac{1}{2}(1+R)A,$$

$$3 \text{ struna: } \frac{1}{2}(1-R)A + \frac{1}{2}(1-R)A = \\ = (1-R)A.$$

Wartość współczynnika odbicia R wynosi $\frac{1}{3}$,

zgodnie ze wzorem $\frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2}$, gdzie Z_1 i Z_2

są odpowiednio impedancjami ośrodka, w którym fala się porusza i od którego następuje odbicie (tutaj $Z_2 = 2Z_1$). Po podstawieniu wartości R okazuje się, że w pierwszej i drugiej strunie będą poruszały

się fale o amplitudzie $\frac{1}{3}A$ i fazie zgodnej

z fazą fali padającej (a nie z fazą przeciwną, jak było w błędnym rozwiązaniu), natomiast

w trzeciej strunie — o amplitudzie $\frac{4}{3}A$ oraz

fazie również zgodnej z fazą fali padającej. Oczywiście prawo zachowania energii jest spełnione, a suma amplitud fal poruszających się w 3 strunach jest równa $2A$, tzn. wynosi tyle, co suma amplitud fal początkowych.

Sugerujemy Czytelnikom rozpatrzenie przypadków, gdy amplitudy fal w strunie 1 i 2 nie są jednakowe.

rozwój chemii kwantowej będzie postępował w dotychczasowym kierunku, to trudności w obliczeniu funkcji ψ będą wzrastały gwałtownie, gdy przyjdzie ją obliczać dla coraz większych układów. Oczywiście, chemia kwantowa posługuje się najnowocześniejszą techniką cyfrową, ale liczba pojawiających się w obliczeniach całek jest tak ogromna, że i najszybsze maszyny muszą kapitulować już przy stosunkowo małych molekułach. Wystarczy powiedzieć, że liczba całek jest proporcjonalna do czwartej potęgi liczby elektronów w molekułe. Czyli np. jeśli czas obliczeń dla molekuły wody (10 elektronów) przyjmiemy za 1, to czas obliczeń dla molekuły benzenu (42 elektrony) będzie około 300 razy większy. Dla wyobrażenia sobie skali trudności podam, że aby na przykład uzyskać niezłe przybliżenie funkcji falowej dla molekuły wody, trzeba obliczyć ok. 3 milionów całek sześciokrotnych. Na razie stosowane są środki polegające z reguły na zachowaniu metody obliczeń, a udoskonalaniu techniki cyfrowej. Postęp jest widoczny. Najlepszym dowodem jest fakt, że wykonano już obliczenia dla niektórych układów, w których liczba elektronów dochodzi do 300. Jest to wynik imponujący, choć trzeba podkreślić, że stosowano w tych obliczeniach uproszczenia, uzyskano wyniki niezbyt dokładne, a wykonanie obliczeń było niestłuchanie kosztowne. Np. tego typu obliczenia wykonał Enrico Clementi dla asocjatu guanina-cytosyna, czyli dla pary tzw. komplementarnych zasad wchodzących w skład molekuły DNA, odgrywającej kluczową rolę w procesach dziedziczenia. Wielki atak ze wszystkich frontów nauk przyrodniczych idzie na tajemnice genetyki. Mamy tam do czynienia z ogromnymi molekułami. Czy chemia kwantowa jest wobec tak wielkich układów bezradna? Nie, lecz w tym polowaniu „na grubego zwierzka” nie może niestety pozwolić sobie na zachowanie drobiazgowości i elegancji, a musi sięgnąć do wielu, często ryzykownych, uproszczeń. Mowa tu o tzw. półempirycznych metodach chemii kwantowej. W większości z tych metod przy rozwiązywaniu (zwykle zresztą przybliżonego) równania Schrödingera nie liczy się ani jednej całki, co usuwa największą trudność metod dokładnych (tzw. metod *ab initio*). Korzysta się po prostu z tego, że wiele całek przyjmuje bardzo małe wartości, więc zastępuje się je zerami; inne całki traktuje się jako parametry. Parametry te dobiera się tak, aby otrzymana przy ich użyciu funkcja falowa pozwoliła uzyskać zgodne z doświadczeniem wartości dla określonych wielkości fizycznych molekuły. Oczywiście, nie miałyby sensu ustalanie takich parametrów dla jednej tylko molekuły. Probiierzem „dobroci” parametrów jest zgodność wyników obliczeń (wykonanych dla innych cząsteczek z użyciem tych parametrów) z wartościami doświadczalnymi. Taką zgodność da się w pewnym stopniu osiągnąć. Czasem jednak za zaniedbanie całek trzeba płacić. Niemniej tego rodzaju przybliżone metody obliczeń oddają wielkie usługi w badaniach większych molekuł, dają one bowiem przybliżony opis bardzo skomplikowanej sytuacji (bez nich nie mielibyśmy żadnego opisu), próbują ujawnić główne cechy ukrytego przed nami obrazu. I najczęściej im się to udaje.

Dżungla przed nami. Jesteśmy na jej skraju i ten mały wycinek dobrze znamy. Posuwamy się powoli w jej głąb. Wiemy, że stosujemy poprawne, ale mało wydajne metody eksploracji. Jedynie najodważniejsi z nas wybierają się w głąb puszczy. Ich badania dają nam pewne pojęcie o tym, co się tam dzieje. Czasem jednak przynoszą wiadomości o strachach, strzygach i potworach, w które trudno uwierzyć i które po uruchomieniu naszej wspianiałej „maszyny *ab initio*” rozwiewają się jak mgła. Potrzeba chemii kwantowej nowych, skutecznych metod. Czeka ją pasjonujące problemy reakcji chemicznych, czeka wiek biologii.

Kłosek

W jaki sposób wyciąć laubzegą z sześcienną kostki drewna (powiedzmy o krawędzi 5 cm) kłosek

taki, jak na rysunku, czyli jak wyciąć z sześcianu sześcian $\frac{1}{8}$ całości tak, aby „pozostałość” była

w jednym kawałku? Klocka dokładnie takiego jak na rysunku uzyskać się nie da, to znaczy będzie on musiał być nieco ponadcinany. Wobec tego proponujemy zastanowienie się nad tym, jak ciąć, aby owo ponadcinanie jak najmniej osłabiało spójność otrzymanego klocka.

Nasze rozwiązanie na str. 8

