

## Idee chemii kwantowej

Lucjan Piel: *Idee chemii kwantowej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003, s. 1137.

Niniejszy tekst stanowi jedynie próbę recenzji, bo książka prof. Lucjana Piel jest pozycją bardzo trudną do oceny i to z kilku powodów. Po pierwsze dlatego, że zawiera 1119 stron (bez skorowidzów), 15 rozdziałów, 24 dodatki, setki rysunków i notek biograficznych. Także dlatego, że nie jest podręcznikiem, tj. pozycją, którą poleca się studentom na którymś tam roku studiów chemii czy fizyki. Nie jest dlatego, że zgromadzony w niej materiał nie może być wyłożony w jednorocznym kursie jakiegoś przedmiotu, np. chemii kwantowej, i nie mieści się w standardach oraz zaleceniach MENiS dla studiów chemii czy fizyki, co jest niezmiernie ważne w dobie akredytacji i wymagań Państwowej Komisji Akredytacyjnej. Nie jest również monografią, gdyż ta wymaga (co sugeruje tytuł) uwzględnienia wszystkich aspektów omawianego zagadnienia, natomiast *Idee chemii kwantowej* pomijają zupełnie problem dynamiki stanów kwantowych i zagadnienia wynikające z zależnego od czasu równania Schrödingera. Co prawda w rozdz. 2.3 i następujących (s. 74–87) zagadnienie to jest omawiane, ale jego rozwiązania są dyskutowane przy przyjęciu elementarnego przybliżenia Diraca. Natomiast to, co naprawdę jest ciekawe, można uzyskać dopiero po uwzględnieniu szerokości własnej linii czy stosując formalizm Heitlera i Ma (por. np. A. Messiah, *Quantum Mechanics* (Wiley, 1958) czy inne zaawansowane podręczniki mechaniki kwantowej). Podjęcie na tym poziomie zagadnienia zależnego od czasu jest absolutnie konieczne, gdy chce się zrozumieć dynamikę przemian kwantowych na dowolnym poziomie, a szczególnie spektroskopię femtosekundową, która otworzyła nowe możliwości badań mikroświata.

Czym więc jest książka prof. Piel? Otóż jest ona pięknym i kompletnym kompendium najnowszej wiedzy z zakresu stacjonarnej chemii kwantowej struktury elektronowej. Ewidentną zasługą Autora jest zebranie wszystkich wątków tego zagadnienia w jednym miejscu i opatrzenie ich swoim komentarzem. To autorskie spojrzenie, niezależnie od tego, czy czytelnik się z nim zgadza, czy nie, stanowi niekwestionowaną wartość omawianej pozycji. Wartościowe jest również zaopatrzenie poszczególnych rozdziałów w przypisy, spis używanych terminów, streszczenie – bardzo syntetyczne – omawianego uprzednio zagadnienia i informacje podzielone na działy „Z frontu badań”, „Ad futurum – co może być w przyszłości”, „Dalsza lektura” oraz „Próbujemy sił”.

Takie zakończenie rozdziałów ma istotne walory dydaktyczne. Gdy mowa o tej sprawie – Autor proponuje zapoznanie się z materiałem zawartym w książce za pomocą schematu zwanego „drzewem” (s. XXI oraz rewers strony tytułowej). Pomysł świetny, ale nie do końca dopracowany. Dla kogoś, kto po raz pierwszy sięga po tę pozycję, „drzewo” jawi się jako płatanina ścieżek, nie-

malże labirynt. Trzeba mieć świadomość, że po tę książkę będą sięgać również studenci, którzy prawie na pewno spotykają się z wieloma zagadnieniami po raz pierwszy. Potrzebna im jest ustna instrukcja wykładowcy korzystającego z tej pozycji, jak znajdować potrzebną ścieżkę zdobywania wiadomości, a to nie jest optymalne rozwiązanie.

Z uznaniem należy podkreślić omówienia tak ważnych zagadnień, jak najnowsze metody chemii kwantowej, metoda CI z rozszerzeniem (rozdz. 10.1 i 10.2), metody niewariacyjne z wyznacznika Slatera (rozdz. 10.3), teorie funkcyjności gęstości (rozdz. 11), a także, co jest warte wyraźnego podkreślenia, omówienie udziałów zjawisk relatywistycznych w chemii kwantowej (rozdz. 3, p. „Wędrówki poza równanie Schrödingera”). Tego ostatniego zagadnienia nie znajdzie się w żadnej innej pozycji z zakresu chemii kwantowej.

Ważnym elementem książki jest omówienie oddziaływań międzymolekularnych (rozdz. 13) ze wszystkimi szczegółami, łącznie z oddziaływaniem nieaddytywnym (rozdz. 13.9), a także akceptorowo-donorowej teorii reakcji chemicznych (rozdz. 14.5 i następane) i doprowadzenie tego zagadnienia do nieliniowej dynamiki reakcji chemicznych (rozdz. 15.12), ale jedynie na poziomie równań fenomenologicznych, bez jakiegokolwiek próby powiązania go z teorią struktury elektronowej pozwalającą obliczyć choćby energie progów reakcji czy funkcje termodynamiczne (por. np. R.F. Nalewajski, *Podstawy i metody chemii kwantowej* (PWN, 2001)). To nie jest optymalne przedstawienie tego zagadnienia i różni się wyraźnie od pozostałych części omawianej książki.

W sumie *Idee chemii kwantowej* prof. L. Piel są wspaniałym kompendium wiedzy z zakresu współczesnej stacjonarnej chemii kwantowej struktur elektronowych. Jak każde kompendium, może być ono wykorzystywane przez pracowników nauki, doktorantów (osobiście uważam, że jest to najwłaściwszy adresat książki), wreszcie również przez studentów, ale prowadzonych przez wykładowcę, bo opanowanie takiej ilości informacji samodzielnie jest niemożliwe.

Na koniec tych rozważań jeszcze jedna uwaga. Istotnym mankamentem omawianej pozycji jest marginesowe potraktowanie problemów ruchów atomów w cząsteczce, czyli tego, co prowadzi do spektroskopii rotacyjno-wibracyjnej. Kilka szczegółowych uwag zamieszczam na końcu mojego omówienia; tutaj chciałbym zwrócić uwagę na jedną ogólną sprawę. Po zapoznaniu się z rozdz. 6 i 7 czytelnik może odnieść mylne wyobrażenie, że te zagadnienia zostały ostatecznie rozwiązane i niczego nowego w tym zakresie nie można już zrobić. Była to prawda o naszym stanie wiedzy w tym zakresie do lat 70., potem zmienił się on dramatycznie za sprawą wprowadzenia spektrometrów IR z interferometrem Michelsona–Morleya, dzięki czemu rozdzielczość zmieniła się z  $10^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (typowej dla lat 70.) na  $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  (!!!) w latach 80. Ten skok dokładności rejestracji widm wymusił zupełnie nowe podejście teoretyczne do ruchów wewnętrznych, gdyż

równania oparte na schematach Darlinga–Dennisona czy Wilsona–Deciusa–Crossa kompletnie się załamały (por. prace Bunkera, Hougena, Coxona, Bernatha czy ostatnio Molskiego, również: P. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy* (Academic Press, 1979) czy opracowania, które wymieniam trochę niżej). Ten fragment książki jest w moim odczuciu najłabiej opracowany. A w ogóle pojawia się pytanie, czy należało tę sprawę poruszać, przecież książka zajmować się ma (tak głosi tytuł) chemią kwantową, a nie teoretyczną, do której należy spektroskopia rotacyjno-wibracyjna.

Na koniec kilka szczegółowych uwag.

s. 14: Nie wydaje mi się, aby na tym poziomie wprowadzenie mechaniki kwantowej przez postulaty było właściwe. Można to zrobić znacznie lepiej i w sposób bardziej pogłębiony (por. np. klasyczne podręczniki mechaniki kwantowej Messiaha, Dawydowa, Landaua i Lifszycza itp.).

s. 32: Przy omawianiu zasady Heisenberga (1.21) warto zaznaczyć, że ta zależność definiuje również kwadrat fluktuacji, co pozwala na pogłębione zrozumienie tej zasady.

s. 231 (rozdz. 6.4): Konieczne jest podkreślenie, że wzór (6.21) jest słuszny jedynie dla układów dwuatomowych (lub dających się do takich sprowadzić). Ogólnie należy uwzględnić również siłę Coriolisa, która mocno komplikuje schemat omówiony w tym rozdziale (por. R.B. Shirt, *J. Chem. Phys.* **85**, 4949 (1986)).

s. 245 i nast. (cały rozdz. 6.7): Warunki Eckarta można zastosować tylko w szczególnych przypadkach (por. G.O. Sorensen, *Topics Curr. Chem.* **82**, 99 (1979), B.T. Sutcliffe, *Mol. Phys.* **49**, 561 (1983), F.B. Brown, N.G. Charles, *J. Chem. Phys.* **55**, 4481 (1971)). Dla drgań anharmonicznych i o dużej amplitudzie (LAV), tj. w obrębie spektroskopii wysokorozdzielczej, takie podejście jest źródłem poważnych błędów. Z tego względu stosuje się zmienne niezmiennicze względem transformacji od układu wirującego do laboratoryjnego (por. B.T. Sutcliffe, w: *The Dynamics of Molecule*, red. E.C. Wooley (Plenum Press, N.Y. 1982), N.C. Handy, *Mol. Phys.* **61**, 561 (1983)). Taki opis pozwala na właściwe uwzględnienie wszystkich sił działających w układzie wirującym, co jest konieczne dla poprawnej interpretacji widm IR.

Jeszcze jedna sprawa, po której Autor trochę za bardzo się prześlizgnął. Chodzi o postać hamiltonianu rotacyjno-wibracyjnego w postaci Podolskiego. Otóż ta postać, choć mocno skomplikowana, musi być stosowana, bo tylko ona gwarantuje niezmienniczość normy funkcji rotacyjno-wibracyjnej w obu układach, tj. laboratoryjnym i wirującym.

s. 262: Temat przejść bezpromienistych potraktowany jest marginesowo, choć zagadnienie to jest istotne dla dyskusji wewnątrzcząsteczkowego transportu energii. Sądzę, że jest to konsekwencja potraktowania po macoszemu problemów zależnych od czasu.

s. 265: Bardzo ogólnie potraktowano sprzężenia wibronowe, które w współczesnej spektroskopii, nie tylko UV-VIS, ale również IR, grają istotną rolę w interpretacji widm kompleksów czy polimerów.

s. 297 (rozdz. 7.5): Brakuje mi stwierdzenia, że teoria drgań normalnych to bardzo szczególny i uproszczony opis znacznie ogólniejszej teorii drgań (por. książka Bunkera cytowana powyżej), który może być stosowany jedynie dla widm niskorozdzielonych, bo już średnio-, a co dopiero wysokorozdzielone wymagają uwzględnienia drgań o dużej amplitudzie czy drgań lokalnych.

Reasumując, fizycy i chemicy otrzymali w postaci książki prof. Pielki kompendium wiedzy z najważniejszych działów chemii kwantowej, w którym zasadniczy nacisk położony został na analizę stacjonarnej struktury elektronowej z minimalnym zwróceniem uwagi na ruchy wewnętrzne jąder, tj. na stany rotacyjno-wibracyjne. W głównym swoim nurcie książka ta jest znakomita, napisana językiem jędrnym, co powoduje, że łatwo się ją czyta, uzupełniona o materiał dodatkowy. Przydałyby się jeszcze tabelki ilustrujące zgodność omawianych teorii z danymi doświadczalnymi. Tego porównania teorii z eksperymentem mocno brakuje.

Książkę tę polecam z całym przekonaniem tym, którzy są zainteresowani teoretycznym opisem stacjonarnych struktur elektronowych cząsteczek czy kryształów.

Jerzy Konarski

Wydział Chemii UAM  
Poznań