

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Rudolf Zajac; Teodor Obert

Sto rokov od narodenia Erwina Schrödingera. II. Schrödingerova rovnica a vznik kvantovej chémie

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 32 (1987), No. 5, 241--251

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/139833>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1987

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Sto rokov od narodenia Erwina Schrödingera

II. Schrödingerova rovnica a vznik kvantovej chémie

Rudolf Zajac a Teodor Obert, Bratislava

Uverejnenie štyroch Schrödingerových článkov *Kvantovanie ako problém vlastných hodnôt* v časopise *Annalen der Physik* v prvej polovici r. 1926 bolo medzníkom v dejinách atómovej fyziky a pochopiteľne aj v živote autora tejto tetralógie [1]. V tejto časti nášho holdu E. Schrödingerovi ukážeme, ako sa iba vďaka tomuto „záblesku geniality“*) mohla rozvinúť atómová fyzika a teória molekulových väzieb do súčasnej podoby. Skôr ako pristúpime k tejto problematike, spomenieme, ako ovplyvnil vznik vlnovej mechaniky životné osudy jej autora.

Ďalšie životné osudy E. Schrödingera

Po uverejnení svojej tetralógie sa Erwin Schrödinger zaradil medzi prominentných svetových teoretických fyzikov. Nič sa tým pravda nezmenilo na jeho skromnosti, láske k prírode, samotárstve, nekonvenčnosti a poetickej duši.**)

V roku 1927 sa na berlínskej univerzite uvoľnilo miesto vedúceho katedry teoretickej fyziky po Maxovi Planckovi, ktorému šlo na sedemdesiaty rok. Planck sa sám zasadil o to, aby na jeho miesto nastúpil Erwin Schrödinger. Planckov osobný zásah rozhodol o tom, že Schrödinger pozvanie prijal. V tom čase bol Berlín stále ešte najvýznamnejším centrom teoretickej fyziky. Max Planck, Albert Einstein, Max von Laue a Erwin Schrödinger – uvádzame ich v poradí podľa veku – tu vytvorili centrum, ktoré bolo protiváhou Kodane, kde Niels Bohr budoval svoju školu. Kvantová mechanika a hlavne jej kodanská interpretácia sa koncom dvadsiatych rokov rodili vo vášnivých diskusiách a v polemike s takými renomovanými oponentmi, akými boli Einstein a Schrödinger.

Schrödinger sám bol v Berlíne úspešným vedúcim katedry, starostlivo riadil výučbu, ale fyzikálnu školu v užšom slova zmysle nevytvoril. Do konca života ostal samotárom. To napokon možno vyčítať už zo zoznamu jeho publikácií.

*) Citované zo spomienok H. W. HEITLERA [2].

***) Takisto ako vo švajčiarskych Alpách potuloval sa rád s plecniakom na chrbte v Nemecku a v ďalších krajinách, do ktorých ho osud zavial. Plecniak patrí k obrazu E. Schrödingera rovnako ako škrobený golier a motýlik k obrazu M. Plancka. S plecniakom na chrbte vystúpil na bruselskej stanici z rýchliku a vypytoval sa na cestu k hotelu, v ktorom sa 24. až 29. októbra 1927 konal piaty Solvayov kongres. Iba pri prevzatí Nobelovej ceny z rúk švédskeho kráľa 12. decembra 1933 mal predpísaný úbor. Ale ani vtedy si neodpustil vo svojom prejave na recepcii u švédskeho kráľa poznámku, že by rád ešte raz prišiel do Švédska s plecniakom na chrbte [3]. V Dubline, kde viedol fyzikálnu časť Institute for Advanced Studies, chodil podľa svedectva H. W. Heitlera do ústavu na bicykli.

Ďalšie osudy Erwina Schrödingera boli ovplyvnené udalosťami, ktoré nesúviseli s fyzikou. V roku 1933 nacisti uchopili v Nemecku moc a začali zavádzať nové poriadky, ktoré mali prerásť hranice ríše. Schrödinger sa politicky neangažoval, podľa slov jeho vlastnej manželky bol v tomto ohľade*) naivný [4].

Ale tohto samotára, ktorý vstrelal do seba všetko to najlepšie a najušľachtilejšie, čo ľudský duch vytvoril od antických čias, si ani nevieme predstaviť, ako sa pridáva (čo i len v duchu) k vandalizujúcemu sfanatizovanému zástupu, spievajúcemu po uliciach: „Dnes nám patrí Nemecko a zajtra celý svet.“

Nik Schrödingera z Berlína nevyháňal. Ale keď ta prišiel z Anglicka Frederick Alexander Lindemann (1886–1957) (neskorší lord Cherwell, poradca anglickej vlády pre vojnové využitie jadrovej energie), aby pomohol popredným fyzikom emigrovať, Schrödinger sa prihlásil medzi prvými. To bolo na jar roku 1933. Na jeseň toho istého roku už bol v Oxforde „na študijnom pobyte“ na tamojšom Magdalen College. (Plat mu vyplácala firma Imperial Chemical Industries.)

V roku 1936 ponúkli Schrödingerovi riadnu profesúru prírodnej filozofie (t.j. teoretickej fyziky) v Edinburghu a súčasne ho pozvali do rakúskeho Štajerského Hradca. Schrödinger sa rozhodol pre rakúsku univerzitu. Miesto v Edinburghu nastúpil Max Born, ktorý bol aj v roku 1927 v „poradovníku“ pre Berlín hneď za Schrödingerom. Ale v marci 1938 anektovala Hitlerova tretia ríša Rakúsko a rišsky miestodržiteľ zbavil Schrödingera profesúry. Schrödinger sa stal nežiadúcou osobou. Keď ho upozornili, že mu hrozí to najhoršie, ušiel s manželkou z Rakúska iba s príručným kufrikom. Cez Taliansko a Švajčiarsko odcestoval do Anglicka. Na pozvanie Francqui Foundation potom pôsobil ako hosťujúci profesor v belgickom Gente. Po vypuknutí druhej svetovej vojny musel opustiť aj Belgicko.

Medzitým z iniciatívy írskeho ministerského predsedu Eamona de Valeru (1882–1975) pripravovali v Dubline otvorenie Institute for Advanced Studies, ktorý mal mať iba dve oddelenia: pre teoretickú fyziku a pre výskum keltského jazyka. Vedením prvého oddelenia poverili v júni 1940 Erwina Schrödingera. Tu pracoval Schrödinger 17 rokov. V inštitúte študovali mladí fyzici rôznych národov, medzi nimi aj náš Miroslav Brdička. Ako profesori tam pôsobili už spomínaný H. W. Heitler a tiež Maďari Lajos Jánossy (1912–1978) a Kornel Lanczos (1893–1974).

V roku 1956 sa Schrödinger vrátil do Viedne, kde mu na univerzite zriadili osobitnú profesúru. Pôsobil tu ešte dva roky. V sedemdesiatom prvom roku života sa presťahoval do tirolského Alpbachu. Po dlhšej a ťažkej chorobe zomrel vo viedenskej nemocnici 4. januára 1961. Pochovali ho v Alpbachu uprostred tirolských hôr, ktoré tak miloval.

Po roku 1926 sa Erwin Schrödinger málo venoval kvantovej mechanike. Pokiaľ k tejto problematike publikoval nejaké práce, boli to väčšinou populárne a polemické články.

Schrödinger sa vždy znovu vracal k svojej obľúbenej téme, k štatistickej fyzike. V r. 1946 vyšli knižne jeho nekonvenčné prednášky o štatistickej fyzike.**)

*) Annemarie Schrödingerová označila Schrödingerov návrat do Rakúska v roku 1936 za prejav jeho „úplnej neznanosti politickej situácie“.

**) *Statistical Thermodynamics—A Course of Seminar Lectures, delivered in January—March 1944,*

noval všeobecnej teórii relativity a podobne ako Einstein sa usiloval vybudovať jednotnú teóriu poľa. Lenže rovnako ako Einstein ani Schrödinger nekorunoval svoje úsilie úspechom.

Ako sme už uviedli, Schrödingerove záujmy sa neobmedzovali iba na fyziku. V dublinskom období ho fascinovala genetika a venoval sa tiež biológii. Sklon k filozofovaniu a záujem o filozofiu – najmä antickú – ho sprevádzali po celý život.

Ak by bol Schrödinger v živote urobil len jedno jediné, totiž formuloval rovnicu, pomenovanú po ňom, aj tak by sa zapísal zlatými písmenami do dejín fyziky. V súčasnej fyzike sa Schrödingerova rovnica neodvodzuje. Je základným postulátom fyziky mikrosveta. Je to však postulát, ktorého platnosť potvrdzujú mnohé plodné aplikácie. Autori týchto aplikácií sa právom hlásili k Schrödingerovi, podobne ako sa Euler, Lagrange, Laplace a Poisson hlásili k Newtonovi. Ďalej rozoberieme práce, ktoré bezprostredne nadviazali na bezčasovú Schrödingerovu rovnicu.

Po uverejnení Schrödingerovej rovnice a jej úspešnej aplikácii na opis vodíkového atómu (prípadne na ióny podobné vodíku) skrsla nádej, že sa pomocou patričného matematického formalizmu podarí vyložiť aj elektrónovú štruktúru zložitejších atómov, prípadne iónov, t.j. že sa podarí opísať viacelektrónové atómy, prípadne ióny. Lenže už Schrödinger si uvedomoval, že aplikácia jeho rovnice na zložitejšie systémy vedie na neriešiteľné matematické problémy. Preto v tretej časti seriálu svojich článkov navrhol približnú metódu na riešenie Schrödingerovej rovnice, tzv. poruchový počet. Žiaľ ani poruchový počet nepriniesol vo všetkých prípadoch uspokojivé výsledky. Bolo teda nutné hľadať na riešenie Schrödingerovej rovnice iné výpočtové metódy a vhodne ich prispôbiť na riešenie kvantovomechanických úloh. Takou metódou sa stal variačný počet, ktorého základy vybuďoval už v roku 1908 Walther Ritz (1878–1909) [5]. Okrem toho sa na riešenie stacionárnej Schrödingerovej rovnice používajú aj iné metódy, napríklad diagonalizácia hamiltoniánu ako matice v konečnom, ale obrovskom Hilbertovom priestore.

Elektrónová štruktúra atómu hélia a podobných iónov

Elektrónovú štruktúru atómu hélia prvý raz opísal G. W. Kellner v roku 1927 v práci *Ionizačné napätie hélia podľa Schrödingerovej teórie* [6]. V nasledujúcich rokoch (1928–1930) sa k tomuto problému vrátil v sérii článkov [7] nórsky teoretik Egill A. Hylleraas (1898–1965). Treba povedať, že Hylleraasov výpočet dnes nájdeme v učebniciach o elektrónovej štruktúre atómov a iónov, prípadne v učebniciach kvantovej mechaniky (pozri napr. [8]).

Hamiltonián atómu hélia, prípadne jemu podobných iónov má tvar

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}},$$

kde Δ_1 a Δ_2 sú Laplaceove operátory prvého a druhého elektrónu, r_1 a r_2 sú absolútne hodnoty polohových vektorov jednotlivých elektrónov, r_{12} je vzdialenosť medzi nimi

at the School of Theoretical Physics, Dublin Institute for Advanced Studies. Cambridge University Press, London 1946.

a Ze je náboj daného jadra. (V prípade atómu hélia $Z = 2$ a v prípade iónov podobných hélia $Z > 2$.) Namiesto e^2 píšeme v sústave SI $e^2/4\pi\epsilon_0$.

Základný stav atómu hélia (čiže stav s najnižšou energiou) je 1^1S . Oba elektróny sú pritom v stave $1s$ a majú opačný spin. Vlastná funkcia tohto stavu v prvom priblížení nezávisí od uhlových premenných, preto Hylleraas predpokladal, že má tvar súčinu

$$\psi(r_1, r_2) = \varphi(r_1) \varphi(r_2).$$

Tu je $\varphi(r)$ funkcia analogická vlastným funkciám vodíkového atómu, čiže má tvar

$$\varphi(r) = A e^{-\alpha r/a_0},$$

kde α je variačný parameter, a_0 je prvý Bohrov polomer a A je normovacia konštanta daná vzťahom $A = (\alpha^3/\pi a_0^3)^{1/2}$. Celkovú energiu elektrónov v atóme He udáva vzťah

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi dV = E_k + E_C + E_{12},$$

kde E_k je kinetická energia oboch elektrónov, E_C je energia coulombovskej interakcie medzi elektrónmi a jadrom a E_{12} je energia coulombovskej interakcie medzi elektrónmi. Po príslušných výpočtoch dospel Hylleraas k výrazu

$$(1) \quad E = \left[\alpha^2 - \left(2Z - \frac{5}{8} \right) \alpha \right] \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}.$$

Hodnotu variačného parametra α určil z podmienky minima celkovej energie, t.j.

$\partial E/\partial \alpha = 0$, z čoho vyplýva, že $\alpha = Z - \frac{5}{16}$. Keď takto získanú hodnotu α dosadil do

vzťahu (1), dostal pre celkovú energiu vzorec

$$(2) \quad E = - \left(Z^2 - \frac{5}{8} Z + \frac{25}{256} \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = -2,847\overline{656} 3 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0},$$

kde $Z = 2(\text{He}), 3(\text{Li}^+), \dots$ Výraz $e^2/4\pi\epsilon_0 a_0$ je dvojnásobok ionizačného potenciálu vodíkového atómu, pričom platí, že $e^2/4\pi\epsilon_0 a_0 = 27,211 \text{ eV} = 4,359 81 \cdot 10^{-18} \text{ J}$.

Platnosť vzťahu (2) si môžeme overiť tak, že pomocou neho určíme ionizačný potenciál atómu He (alebo jemu podobných iónov) a túto veličinu porovnáme s experimentálnymi údajmi. Ak sa v poli jadra s nábojom Ze pohybuje jeden elektrón, jeho energia v základnom stave má hodnotu $E = -Z^2 e^2/8\pi\epsilon_0 a_0$; teda pre ionizačnú energiu dvojelektrónového atómu (alebo iónu) dostávame:

$$E_i = \left[\left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 - \frac{1}{2} Z^2 \right] \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = \left(\frac{Z^2}{2} - \frac{5}{8} Z + \frac{25}{256} \right) \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 23,065 57 \text{ eV}.$$

Pri zvyšovaní počtu variačných parametrov sa Hylleraasovi podarilo zvýšiť tak

presnosť hodnoty energie základného stavu, ako aj hodnoty ionizačného potenciálu. Keď použil funkciu $\varphi(r)$ v tvare

$$\varphi(r) = A e^{-\alpha r}(1 + c_1 x + c_2 y + c_3 z + \dots)$$

pri určitom počte parametrov α, c_1, c_2, \dots dospel k tomuto vzťahu pre ionizačný potenciál:

$$(3) \quad |E_i| = \frac{1}{21 + m_e/M} \left(Z^2 - \frac{5}{8} Z + 0,314\,88 - 0,017\,52 \frac{1}{Z} + 0,005\,48 \frac{1}{Z^2} \right) \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0},$$

kde M je hmotnosť jadra.

V tab. 1 sú uvedené vypočítané i namerané ionizačné potenciály atómu He a niektorých dvojelektrónových iónov (v eV).

Typ ionizácie	Počítané podľa vzťahu		Experimentálne údaje [9]
	(2)	(3)	
He \rightarrow He ⁺	23,0656	24,5884	24,5854 \pm 0,001088
Li ⁺ \rightarrow Li ²⁺	74,0956	75,6360	75,6411 \pm 0,013606
Be ²⁺ \rightarrow Be ³⁺	152,3272	153,8804	153,9054 \pm 0,027211
B ³⁺ \rightarrow B ⁴⁺	257,7698	259,3295	259,3753 \pm 0,054422

Teda vhodnou voľbou aproximatívneho riešenia Schrödingerovej rovnice pre dvojelektrónový atóm (prípadne pre ióny) sa Hylleraasovi podarilo určiť fyzikálne veličiny, ktoré charakterizujú dvojelektrónové atómy a ióny. Táto skutočnosť bola doslova triumfom Schrödingerovej rovnice.

Viacelektrónové atómy a ióny

Temer súčasne s Hylleraasom pracoval na uvedenej problematike aj anglický teoretický fyzik Douglas R. Hartree (1897–1958). V roku 1928 uverejnil dva články [10], v ktorých pomocou variačného počtu odvodil vzťahy pre výpočet základného stavu viacelektrónových atómov a iónov. Hamiltonián viacelektrónového atómu má tvar

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{H}_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^n \frac{e^2}{r_{ij}},$$

kde

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i}$$

je hamiltonián i -tého elektrónu v poli jadra s nábojom Ze a m_e je hmotnosť elektrónu. (V sústave SI v tomto a v ďalších vzťahoch opäť píšeme $e^2/4\pi\epsilon_0$ namiesto e^2 .) Pri

určovaní energie základného stavu Hartree vychádzal z určenia minimálnej hodnoty energie

$$(4) \quad E_{\min} = \int \dots \int \psi^* \hat{H} \psi \, dr_1 \dots dr_n$$

s normovacou podmienkou $\int \dots \int \psi^* \psi \, dr_1 \dots dr_n = 1$. Hartree si zvolil funkciu $\psi(r_1, \dots, r_n)$ v tvare súčinu jedoelektrónových funkcií:

$$(5) \quad \psi(r_1, \dots, r_n) = \varphi_1(r_1) \dots \varphi_n(r_n).$$

Po dosadení súčinu (5) do vzťahu (4) a zohľadnení faktu, že \hat{H}_i pôsobí na súradnice i -tého elektrónu, zatiaľ čo operátor e^2/r_{ij} na súradnice tak i -tého, ako aj j -tého elektrónu, dostal vzťah

$$(6) \quad I = \sum_{i=1}^n \int \varphi_i^* \hat{H}_i \varphi_i \, dr_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^n \iint \varphi_i^* \varphi_j \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_i \varphi_j \, dr_i \, dr_j.$$

Podmienkou minima výrazu (6) je, aby bola jeho variácia nulová, pričom sa varírujú funkcie φ_i , teda

$$(7) \quad \delta I = \sum_{i=1}^n \int \delta \varphi_i^* \left[\hat{H}_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \int \varphi_j^* \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_j \, dr_j \right] \varphi_i \, dr_i = 0$$

a platí vedľajšia podmienka

$$(8) \quad \int \delta \varphi_i^* \varphi_j \, dr = 0.$$

Keď vynásobíme podmienku (8) ionizačným potenciálom E_i a pripočítame ju k rovnici (7), dostaneme vzťah

$$(9) \quad \sum_{i=1}^n \int \delta \varphi_i^* \left[\hat{H}_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \int \varphi_j^* \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_j \, dr_j - E_i \right] \varphi_i \, dr_i = 0.$$

Pretože variácie $\delta \varphi_i^*$ sú ľubovoľné, platí

$$(10) \quad \left[\hat{H}_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \int \varphi_j^* \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_j \, dr_j - E_i \right] \varphi_i = 0.$$

Uvedené rovnice predstavujú sústavu nelineárnych integro-diferenciálnych rovníc pre neznáme jedoelektrónové funkcie φ_i . Sústava rovníc (10) sa rieši postupnou aproximáciou. Za nulté priblíženie sa považujú vodíkové jedoelektrónové funkcie a pomocou nich sa určí súčet

$$U_i^{(0)}(r_i) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \int \varphi_j^{(0)*} \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_j^{(0)} \, dr_j,$$

Veličina $U_i^{(0)}(r_i)$ predstavuje strednú hodnotu potenciálnej energie i -tého elektrónu

v poli ostatných elektrónov. Tento výraz sa dosadí do vzťahu (10), a tak sa odvodí rovnice pre priblíženie jedoelektrónových funkcií $\varphi_i^{(1)}$ v tvare

$$(\hat{H}_i + U_i^0 - E_i) \varphi_i^{(1)} = 0.$$

Pomocou nových funkcií $\varphi_i^{(1)}$ sa vytvorí nová stredná hodnota potenciálnej energie, ktorá sa opäť dosadí do sústavy rovníc (10), pričom sa získa druhé priblíženie $\varphi_i^{(2)}$. Uvedený postup sa opakuje dovtedy, kým funkcie n -tého rádu nie sú skoro rovné funkciám rádu $n - 1$. Takto vypočítaná potenciálna energia $U_i^{(n)}(r_i)$ sa nazýva self-konzistentné pole a funkcie $\varphi_i^{(j)}$ sú riešeniami sústavy rovníc (10). Hodnoty E_i v spomenutých rovniciach reprezentujú energie jednotlivých elektrónov v danom atóme. Celková energia elektrónov vo viacelektrónovom atóme je daná vzťahom (6), ak sa do integrálov dosadia funkcie, ktoré sa získali riešením rovníc (10). Z rovnice (6) vidieť, že sa celková energia nerovná súčtu energií jednotlivých elektrónov. Z rovníc (10) ďalej vyplýva, že

$$E_i = \int \varphi_i^* \hat{H}_i \varphi_i \, dr_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \varphi_i^* \varphi_j^* \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_i \varphi_j \, dr_i \, dr_j.$$

V súčte $\sum_{i=1}^n E_i$ je energia elektrostatickej interakcie medzi elektrónmi započítaná dvakrát, takže celková energia bude

$$E = \sum_{i=1}^n E_i - \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \varphi_i^* \varphi_j^* \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_i \varphi_j \, dr_i \, dr_j.$$

Uvedený postup na určenie energie základného stavu sa nazýva metóda self-konzistentného poľa. Za jej nedostatok treba považovať skutočnosť, že sa v nej nerešpektuje Pauliho vylučovací princíp. Okrem toho bola Hartreeho metóda náročná na čas a vlastnú výpočtovú procedúru. Treba si totiž uvedomiť, že koncom dvadsiatych a začiatkom tridsiatych rokov neboli k dispozícii samočinné počítače. Sám Hartree robil výpočty na mechanických kalkulačkách. V tejto mravčej práci mu výdatne pomáhal jeho otec William Hartree, pre ktorého bolo počítanie koníčkcom.

Slaterov determinant

V roku 1929 John Clarke Slater (1900–1976) namiesto súčtu (5), ktorý nevyhovoval Pauliho vylučovaciemu princípu, zaviedol determinantovú funkciu tzv. Slaterov determinant. Pomocou neho odvodil základné vzťahy pre výpočet N -elektrónového atómu. Stalo sa tak v práci *Teória zložitých spektier* [11]. Pre úplnosť treba uviesť, že determinantovú formu (namiesto súčtu (5)) navrhli už v rokoch 1926 a 1927 Werner Heisenberg (1901–1976) a Paul Adrien Maurice Dirac (1902–1984 (pozri [12])).

Prvkami Slaterovho determinantu sú súčiny jedoelektrónových funkcií a spinových funkcií, tzv. spinorbitály. Slaterov determinant viacelektrónového atómu už vyhovuje Pauliho vylučovaciemu princípu. Neskôr Vladimír Alexandrovič Fok (1898–1974) a nezávisle od neho Slater odvodili rovnice self-konzistentnej výpočtovej metódy, ktorá

obsahovala tzv. výmenný integrál, rešpektujúci Pauliho vylučovací princíp (pozri [13]). Výmenný integrál má tvar

$$K(a, b) = \int \varphi_i^*(r_a) \varphi_j^*(r_b) \frac{e^2}{r_{ab}} \varphi_j(r_a) \varphi_i(r_b) d\tau_i d\tau_j \cdot \delta(m_s^i, m_s^j).$$

Keďže je dôsledkom kvantovej teórie, nemá klasickú analógiu. Uvedený integrál vymizne, ak sa neuvažuje spin elektrónov. V Hartreeho výpočtoch sa nemohol vôbec objaviť, lebo Hartree spinové súradnice neuvažoval. Fokova a Slaterova metóda vlastne poopravila Hartreeho výpočty, lebo sa v nej zobral do úvahy spin. Z uvedených dôvodov sa tento postup volá Hartreeho-Fokova metóda. Pre viacelektrónové atómy dáva pomerne dobré výsledky, ktoré len potvrdzujú správnosť a platnosť Schrödingerovej rovnice aj pre prípad systémy.

Elektrónová štruktúra jednoduchých molekúl

Súčasne s aplikáciou Schrödingerovej rovnice na viacelektrónové atómy sa podnikli pokusy využiť ju na opis elektrónovej štruktúry molekúl. Prvá práca v tomto smere bola uverejnená roku 1927. Pochádzala z pera dvojice autorov Walter Heinrich Heitler (1904–1981) a Fritz Wolfgang London (1900–1954) a mala názov *Vzájomné pôsobenie neutrálnych atómov a homeopolárna väzba podľa kvantovej mechaniky* [14]. Uvedení fyzici rozoberali najjednoduchšiu molekulu – molekulu vodíka H_2 – na základe Schrödingerovho poruchového počtu. Svojou pionierskou prácou vybudovali základy novej vednej disciplíny – kvantovej chémie, čiže kvantovej teórie molekúl. Ich práca sa stala míľnikom v dejinách chémie. Uvedené problémy sú dnes už súčasťou učebnice kvantovej chémie (pozri napríklad [15]).

Heitler a London použili na opis elektrónov vo vodíkovej molekule dve funkcie $\psi_1 = \varphi_a(1) \varphi_b(2)$ a $\psi_2 = \varphi_a(2) \varphi_b(1)$, kde $\varphi_a(1)$ je 1s-funkcia prvého elektrónu vo vodíkovom atóme a , $\varphi_b(2)$ je 1s funkcia druhého elektrónu vo vodíkovom atóme b a pod. Z týchto dvoch funkcií skonštruovali dve lineárne kombinácie $\psi_s = \varphi_a(1) \varphi_b(2) + \varphi_a(2) \varphi_b(1)$ a $\psi_a = \varphi_a(1) \varphi_b(2) - \varphi_a(2) \varphi_b(1)$.

Vo výpočtoch vystupovali tri predtým neznáme integrály: tzv. prekryvový integrál S_{ij} ,

$$S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j dr$$

dva dvojelektrónové dvojcentrové integrály

$$I = \iint \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_a(1) \varphi_b(2) dr_1 dr_2$$

tzv. Coulombov integrál a

$$K = \iint \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_a(2) \varphi_b(1) dr_1 dr_2$$

tzv. výmenný integrál.

Prekryvový integrál a Coulombov integrál Heitler a London vypočítali exaktne, tretí len odhadli. Exaktný výpočet dvojelektrónového dvojcentrového výmenného integrálu podal o rok neskôr Y. Sugiura [16], ktorý v tom čase pracoval v Göttingene. Hoci Heitler a London zohľadnili výmenný integrál iba v aproximácii, dostali pomerne dobré výsledky. Napríklad pre medziatómovú vzdialenosť medzi vodíkmi im vyšla hodnota $R = 0,80 \text{ \AA}$, zatiaľ čo zo spektrálnych údajov vyplýva $R = 0,74 \text{ \AA}$. Vidíme, že súhlas s experimentom bol pomerne dobrý.

Heitlerovu a Londonovu metódu neskôr rozvinuli a aplikovali na zložitejšie molekuly Slater a Linus Carl Pauling (nar. 1901). Nový prístup dostal pomenovanie metóda valenčných väzieb. Pauling bol v roku 1954 za svoje zásluhy v tejto oblasti poctený Nobelovou cenou za chémiu. Pri tejto príležitosti stojí za zmienku, že L. C. Pauling je príkladom vedca, ktorý sa angažuje v protivojnovom hnutí. Za boj proti zneužívaniu jadrovej energie na vojnové ciele mu bola udelená Nobelova cena mieru pre rok 1962.

Popri uvedenej metóde sa na skúmanie elektrónovej štruktúry vodíkovej molekuly vyvinula aj ďalšia metóda [17]. Jej autormi boli Friedrich Hund (nar. 1896) a Robert Sanderson Mulliken (nar. 1896). R. S. Mulliken dostal r. 1966 Nobelovu cenu za chémiu za fundamentálne práce týkajúce sa chemickej väzby a skúmania elektrónovej štruktúry molekúl pomocou metódy molekulových orbitálov.

Hund v článku *K výkladu molekulových spektier* a Mulliken v stati *Určenie kvantových čísiel elektrónov v molekulách* vychádzali z predstavy, že v molekulách – podobne ako v atómoch – existujú diskrétné energetické hladiny elektrónov. Určili ich tak, že im prislúchajúce vlastné funkcie hľadali v tvare lineárnych kombinácií tých atómových orbitálov, o ktorých sa predpokladalo, že podmieňujú chemickú väzbu medzi atómami. Na výpočet použili opäť variačnú metódu. Takto sa im podarilo určiť medziatómovú vzdialenosť medzi vodíkovými atómami. Podľa nich $R = 0,84 \text{ \AA}$, čo je hodnota blízka hodnote získanej metódou valenčných väzieb. Hundova a Mullikenova metóda dostala pomenovanie metóda molekulových orbitálov. Keďže sa v nej použila lineárna kombinácia atómových orbitálov, označuje sa tiež ako *MO LCAO*. V záujme historickej pravdy treba pripomenúť, že náznamy metódy *MO LCAO* môžeme nájsť už v stati Edwarda Uhlera Condon (1902–1974) *Vlnová mechanika a základný stav molekuly vodíka* [18], lenže jeho prácu zatienil Heitlerov a Londonov článok. Metóda molekulových orbitálov prešla dlhým vývojom a dnes patrí medzi významné matematické nástroje na skúmanie elektrónovej štruktúry molekúl.

Významný prelom v aplikácii Schrödingerovej rovnice na štúdium zložitých organických molekúl priniesli práce nemeckého fyzika a teoretického chemika Ericha Hückela (1896–1980) zo začiatku tridsiatych rokov [20]. Hückel si uvedomoval, že riešenie Schrödingerovej rovnice je najväčším problémom výpočet dvojelektrónových integrálov. Preto navrhol metódu, v ktorej sa celkový mnohoelektrónový hamiltonián nahradil súčtom efektívnych jednočasticových operátorov. Ak navyše molekulové orbitály vyjadríme ako lineárnu kombináciu atómových orbitálov, aplikácia variačného počtu vedie na sústavu sekulárnych rovníc. Riešenie Schrödingerovej rovnice sa takto redukuje na hľadanie koreňa sekulárneho determinantu.

Uvedená metóda napriek jednoduchosti dávala pomerne dobré výsledky pri určovaní rozdelenia nábojov v atómoch, pri počítaní dipólových momentov, elektrónových pre-

chodov a pod. Nebrala však do úvahy interakciu medzi elektrónmi. Kvalitatívny skok v tejto oblasti znamenala v roku 1951 práca amerického teoretika – Mullikenovho žiaka – C. C. J. Roothaana *Nové prístupy v teórii molekulových orbitálov* [21]. Roothaanovi sa podarilo odvodiť v rámci *MO LCAO* aproximácie Hartreeho-Fokovej rovnice, ktoré sa riešili metódou self-konzistentného poľa (tzv. Roothaanova-Hartreeho-Fokova metóda.)

Významným impulzom pre ďalší rozvoj kvantovomechanických výpočtov v chémii bol nástup samočinných počítačov (priekopníkom v tejto oblasti bol opäť Robert Mulliken), vďaka čomu sa mohli riešiť sekulárne rovnice so stále väčšou dimenziou. V súčasnosti sa pomocou výkonných počítačov dá na základe Schrödingerovej rovnice spočítať elektrónová štruktúra takých zložitých komplexov, ako sú molekuly alkaloidov, prípadne i štruktúra zložitejších molekúl, obsiahnutých v bunkách rastlín či živočíchov.

Pri výpočte elektrónovej štruktúry atómov a molekúl hrá významnú úlohu teória grúp, hoci spočiatku sa nestretla medzi fyzikmi a chemikmi s veľkým porozumením. Poprední fyzici hovorili dokonca o „grupovom more“ a tvrdili, že všetky výsledky, ktoré poskytuje teória grúp, sa môžu získať aj iným spôsobom. Čas však ukázal, že aplikácia metód teórie grúp podstatne urýchľuje všetky výpočty spojené so skúmaním elektrónovej štruktúry atómov a molekúl.

Záver

V tejto časti nášho článku sme ukázali, že druhá polovica dvadsiatych a začiatok tridsiatych rokov sa niesla v znamení víťazstva modernej kvantovej teórie, ktorej základom bola Schrödingerova rovnica. Začali sa však objavovať aj prvé problémy. Túto situáciu najlepšie vystihuje Diracov výrok z roku 1929: „... Základné fyzikálne zákony potrebné na vybudovanie veľkej časti fyziky a celej chémie sú bezo zvyšku známe a problém spočíva iba v tom, že dôsledná aplikácia týchto zákonov vedie k zložitým rovniciam, ktoré sa dajú riešiť iba veľmi ťažko.“ [19] Preto neskôr sa hľadali metódy na prekonanie matematických ťažkostí a ako sme videli, toto hľadanie prinieslo pozoruhodné úspechy.

Literatúra

- [1] ZAJAC, R., OBERT, T.: *PMFA* 32, (1987).
- [2] HEITLER, W.: *Erwin Schrödinger (1887—1961)*. In: SCHRÖDINGER, E.: *Novyje puti v fizike*, Moskva, Nauka, 1971.
- [3] Citované podľa: HOFFMANN, D.: *Erwin Schrödinger*. Leipzig, BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, 1984.
- [4] POZZI SCHRÖDINGER, A.: *Erwin Schrödinger 1887—1961*. In: SCHRÖDINGER, E.: *Was ist ein Naturgesetz?* München—Wien, R. Oldenbourg, 1967.
- [5] RITZ, W.: *Crelles J.* 135, 1 (1908).
- [6] KELLNER, G. W.: *Z. Physik* 44, 91 (1927); *ibid.* 44, 110 (1927).
- [7] HYLLEAAS, E. A.: *Z. Physik* 48, 469 (1928); *ibid.* 54, 347 (1929); *ibid.* 65, 209 (1930); *ibid.* 65, 759 (1930).

- [8] GOMBÁS, P.: *Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik*. Basel, 1950 (existuje překlad do ruštiny: *Problema mnogich častic v kvantovoj mechanike*. Moskva, Izd. inostran. lit., 1953).
- [9] LYMAN, TH.: *Astrophys. J.* 60, 1 (1924).
EDLÉN, B., ERICSON A.: *Nature (London)* 124, 688 (1929) *Z. Physik* 59, 656 (1930).
EDLÉN, B.: *Nature (London)* 127, 405 (1930).
- [10] HARTREE, D. R.: *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24, 89, 111 (1928).
- [11] SLATER, J. C.: *Phys. Rev.* 34, 1293 (1929).
- [12] HEISENBERG, W.: *Z. Physik* 38, 411 (1926); *ibid.* 39, 499 (1926).
DIRAC, P. A. M.: *Proc. Roy Soc. (London)* A 112, 661 (1926).
- [13] FOCK, V. A.: *Z. Physik* 61, 126 (1930); *ibid.* 62, 795 (1930).
SLATER, J. C.: *Phys. Rev.* 35, 210 (1930).
- [14] HEITLER, W., LONDON, F.: *Z. Physik* 44, 455 (1927).
- [15] DAVĀN, O. K.: *Kvantovaja chimija*. Gos. Izd. „Vysšaja škola“, Moskva, 1962.
- [16] SUGIURA, Y.: *Z. Physik* 45, 484 (1927).
- [17] HUND, F.: *Z. Physik* 40, 742 (1927); *ibid.* 42, 93 (1927).
MULLIKEN, R. S.: *Phys. Rev.* 32, 186, 761 (1928).
- [18] CONDON, E. U.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* 13, 462 (1927).
- [19] DIRAC, P. A. M.: *Proc. Roy. Soc. (London)* A 123, 714 (1929).
- [20] HÜCKEL, E.: *Z. Physik* 70, 204 (1931).
- [21] ROOTHAAN, C. C. J.: *Rev. Mod. Phys.* 23, 69 (1951).

Renormalizační grupa? To je velmi jednoduché

N. N. Bogoljubov, D. V. Širkov

Akademik Nikolaj Nikolajevič Bogoljubov je sekretářem oddělení matematiky AV SSSR a ředitelem Spojeného ústavu jaderných výzkumů v Dubně. Vytvořil teorii nelineárních kmitů (společně s N. N. Krylovem), rozpracoval teorii konstrukce kinetických rovnic pro kvantové soustavy, vybudoval makroskopickou teorii supratekutosti a supravodivosti, rozvinul obecný aparát pro studium kvantových statistických soustav s degenerovaným vakuem, rozpracoval axiomatický přístup ke kvantové teorii pole, předložil první důkaz disperzních relací. Je laureátem Leninovy ceny (1958) a státních cen SSSR (1947, 1953), dvojnásobným hrdinou socialistické práce. Stal se členem mnoha zahraničních akademií. Je zakladatelem vědeckých škol v oblasti matematiky a teoretické fyziky. V časopisu *Priroda* uveřejnil článek s názvem *Význam základního výzkumu v jaderné fyzice* (1979, No 7). V srpnu roku 1984 se N. N. Bogoljubov dožil 75 let. Redakce a redakční rada časopisu blahopřejí Nikolaji Nikolajevičovi k jeho jubileu, přeji mu dobré zdraví a nové tvůrčí úspěchy.

Člen korespondent Dmitrij Vasiljevič Širkov je vedoucím sektoru Laboratoře teoretické fyziky Spojeného ústavu jaderných výzkumů. Jeho vědecké zájmy jsou spojeny s kvantovou teorií pole,

N. N. BOGOLJUBOV, D. V. ŠIRKOV: *Renormgrupa? Eto očeň prosto*. *Priroda* 8 (1984), 3–13. Přeložil M. BEDNÁŘ.