

NIKOLI POUHÁ VĚTEV, ALE KVĚT STROMU POZNÁNÍ: VZNIK – A ROZKVĚT – FYZIKÁLNÍ A TEORETICKÉ CHEMIE*

BŘETISLAV FRIEDRICH

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin

bretislav.friedrich@fhi-berlin.mpg.de

http://www.fhi-berlin.mpg.de/mp/friedrich/

Klíčová slova: Historie chemie, fyzikální chemie, teoretická chemie, kvantové počítače

Úvod

Fyzikální a teoretická chemie vznikla za účelem ochránit chemii před tím, aby se nestala jakousi sbírkou malých navzájem nesouvisejících faktů. Její zakladatelé, Jacobus van't Hoff, Wilhelm Ostwald a Svante Arrhenius, ve snaze povznést chemii na úroveň fundamentální vědy, kooptovali metody matematiky a fyziky, zejména termodynamiky, a vytvořili tak obecnou chemii, platnou a užitečnou pro chemii jako celek. Úspěch úsilí zakladatelské generace oslavil Ostwald výrokem¹: „Fyzikální chemie není pouhá větev, ale květ stromu poznání.“ Vůně tohoto květu se ukázala neodolatelnou pro další generace badatelů, kteří fyzikální a teoretickou chemii obohatili o poznatky kvantové revoluce a vytvořili z ní nejen ústřední disciplínu chemie, ale také chemické technologie. Následující příspěvek shrnuje vývoj fyzikální chemie od jejího úsvitu v 17. století až po její triumfy v období po kvantové revoluci. V závěrečné části je zmíněn možný přínos kvantových počítačů k prediktivní kvantové chemii, schopné zvládnout dnes nezvládnutelné mnohačasticové problémy.

Úsvit fyzikální chemie v období 1650–1840

Revoluční momenty na dlouhé cestě od alchymie k vědecké chemii byly vzácné. Jedním z prvních takových momentů byla publikace díla *Skeptický chemik* (1661) od Roberta Boylea. Boyle se v knize pokusil vymanit chemii z područí „vulgárních chemiků“, jak je nazýval, kterým šlo zejména o komerci a medicínu, a učinit z chemie nástroj k vědeckému studiu přírodních jevů². Vyzbrojen skepticismem vůči Aristotelovým elementům a Paracelsovým principům, Boyle se pokusil povznést chemii na úroveň fundamentální experimentální vědy. Jeho epistemologická

perspektiva je shrnuta v následujícím krédu³: „Považuji experimentální fakta za záležitost velké důležitosti pro lidstvo.“ V souladu s tímto krédem Boyle provedl nespočetné experimenty. Některé z nich měly obecnou a trvalou hodnotu. Vztah nepřímé úměrnosti mezi tlakem a objemem plynu za stálé teploty, známý jako Boyleův zákon, je toho dobrým příkladem. Boyle zákon objevil pomocí pumpy, viz obr. 1, kterou pro něj sestrojil jeho asistent, Robert Hook, přezdívaný „anglický Leonardo“.

Boyleův zákon zavání fyzikou a matematikou, tj. dalšími – nebo ostatními – nástroji ke studiu přírodních jevů. V dalším vývoji se matematika a fyzika ukážou nejen úzce spjaté navzájem, ale zároveň nerozlučně spojené s chemií.

Termín fyzikální chemie se objevil poprvé v díle ruského polyhistora Michaila Lomonosova (obr. 1). Zde je jeho definice⁴: „Fyzikální chemie je věda, která vysvětluje na základě experimentů důvody pro to, co se děje ve složitých soustavách v důsledku chemických dějů.“ Tato definice zní moderně. Trvalo však dalších sto let, než byla jako taková všeobecně přijata.

Jeden z prvních počínů chemie, který ovlivnil vědu jako celek, byl objev zákona zachování hmoty. Zákon se opíral o přesné experimenty Antoina Lavoisiera a jeho ženy, Marie-Anne, kteří jsou spolu vyobrazeni na dvojportrétu od Jacque Louis Davida, viz obr. 1. Folio v pozadí je narážkou na to, že Marie-Anne byla též výtvarnicí. Jejím učitelem nebyl nikdo jiný než sám Jacque Louis David.

Poznamenejme, že vyobrazení Madame Lavoisier jako ústřední postavy, která vede Lavoisierovu ruku, nádherně protřečí stereotypu o nezpůsobnosti žen pro vědeckou práci.

Lavoisierova víra ve schopnost matematiky a fyziky napomáhat při vysvětlování chemických jevů je výmluvně vyjádřena v jeho dopisu Pierre-Simon Laplaceovi⁵: „Možná bude jednoho dne matematik u svého psacího stolu schopen vypočítat výsledek jakékoli chemické kombinace [kombinace chemikálií] tak, jako je schopen vypočítat pohyby nebeských těles.“ To zní velice jako manifest teoretické chemie: počítej, abys předpověděl.

Ve svém magnum opus z revolučního roku 1789 nazvaného *Traité élémentaire de chimie*⁶, Lavoisier poskytl seznam třiceti tří prvků, který zahrnoval též elementy světla a tepla. Tento seznam znamenal konečný odklon od aristotelského – či předvědeckého – pohledu na hmotu. *Traité élémentaire* byla mistrně ilustrována Marie-Anne.

Zákon stálých poměrů slučovacích, objevený Josephem Proustem⁷, přijal za své Lavoisierovy chemické

* Věnováno doyenovi fyzikální a teoretické chemie prof. Rudolfovi Zahradníkovi.



Obr. 1. Časový přehled období úsvitu fyzikální chemie

prvky a zavedl pojem chemické sloučeniny – jakožto kombinace chemických prvků v určitém celočíselném poměru. Když Joseph Gay-Lussac později potvrdil platnost zákona stálých poměrů slučovacích pro plyny, byl natolik nadšen, že prohlásil⁸: „Možná nejsme příliš vzdáleni době, kdy budeme schopni předpovědět většinu chemických jevů na základě výpočtů.“

Další krok na cestě k objasnění povahy hmoty podnikl John Dalton. Ve svém díle *New System of Chemical Philosophy* (1808) Dalton ztotožnil chemické prvky s atomy – které charakterizoval jako nedělitelné a nezničitelné částice, jež zachovávají svou identitu při chemických reakcích. Co přidalo váhu Daltonovu argumentu, bylo jeho prohlášení, že atomy mají ... váhu, kterou byl ovšem schopen prokázat a měřit na základě zákona stálých poměrů slučovacích, stechiometrie, etc. Velký vliv na Daltona měl Isaac Newton, který odvodil (v *Principia Mathematica*) Boyleův zákon na základě předpokladu, že plyn sestává z malých částic⁹. Newton ale nepoužil pojmenování atomy pro tyto částice. Možná se snažil vyhnout nařčení z ateismu, který byl v jeho době ještě spojován s atomistickými idejemi zejména Epikura a Lukrecia. Nicméně Dalton byl

nebojácný – a výmluvný, jak je vidět na následujícím výroku¹⁰: „Bylo by snazší přidat k sluneční soustavě novou planetu nebo odstranit planetu, která už existuje, než vytvořit či zničit částici, řekněme vodíku.“

Tabulku obsahující 49 prvků seřazených podle jejich atomových vah sestavil Jöns Jakob Berzelius v roce 1818 (cit.¹¹). Berzelius, který obohatil chemii o mnohé moderní termíny, zavedl též pojem isomeru¹² pro jev, který objevili současně jeho žák Friedrich Wöhler a Justus Liebig. V případě Wöhlera se jednalo o kyanatan stříbrný, Ag-OCN, což je prekursor pro syntézu močoviny; v případě Liebige šlo o fulminát stříbrný, Ag-CNO, což je výbušnina. Wöhler a jeho přítel Liebig se tehdy zabývali systematickým studiem organických sloučenin v rámci shora zmíněných chemických zákonů. Objev isomerismu dále posílil postavení atomové teorie v chemii a připravil půdu pro práci Alexandra Butlerova, Emila Fischera a dalších v oblasti chemické struktury.

Klíčové momenty konceptuálního a institucionálního vývoje fyzikální a teoretické chemie v období 1845–1940

Kooptace termodynamiky

Projektu Roberta Boyla povznést chemii na úroveň fundamentální vědy se v poslední třetině 19. století ujala trojice chemiků, kteří se posléze stali zakladateli vlastní fyzikální chemie: Wilhelm Ostwald, Jacobus van't Hoff a Svante Arrhenius (obr. 2). S průpravou v organické chemii a náklonností k fyzice a matematice Ostwald, van't Hoff a Arrhenius sdíleli dva klíčové názory: Za prvé, že je třeba chemii zreformovat, neboť se stávala příliš taxonomickou – tj. jakousi sbírkou malých navzájem nesouvisejících faktů, produkovaných zejména organickými chemiky; za druhé, že chemie, tak jako fyzika, musí mluvit jazykem matematiky a usilovat o nalezení obecného místo toho, aby se spokojovala s partikulárním¹³. Klíčové momenty tohoto úsilí jsou zachyceny na obr. 3.

Termín fyzikální chemie, který by mohl být použit pro označení takové chemie budoucnosti již, jak víme, existoval, ale jeho cirkulace byla ještě minimální. Někteří průkopníci dávali přednost názvu „obecná“ nebo „teoretická“ chemie.

Ale jak hledat obecné v chemii? Pro zakladatelské trio, které se posléze stalo triumvirátem, odpověď zněla: soustředit se na procesy vzniku chemických sloučenin – tj. na chemické reakce – místo na sloučeniny samé.

Průkopnická práce o základní charakteristice chemické reakce – tzv. rovnovážné konstantě – byla publikována dvěma norskými badateli, Cato Guldbergem a Peterem Waagem¹⁴, v norštině ... Zákon, který objevili, známý jako „zákon akce hmoty“, tak zůstal dobře ukryt, a to po dobu dvanácti let, než norskou publikaci objevil Wilhelm

Ostwald.

Podle Guldberga a Waageho je chemická rovnováha výsledkem vzájemného vyvážení chemických sil, které reakci posouvají od reaktantů k produktům a zpátky od produktů k reaktantům, a které jsou charakterizované tzv. chemickou afinitou.

Ostwald potvrdil platnost Guldbergova-Waageho zákona akce hmoty vlastními experimenty a učinil jej, spolu s pojmem chemické afinity, pilířem své další práce.

Jacobus van't Hoff, který byl mezi prvními, kdo aplikovali termodynamiku na chemické problémy, objevil zákon akce hmoty nezávisle a později odvodil vztah, který udává závislost rovnovážné konstanty na teplotě¹⁵.

Van't Hoffovo odvození inspirovalo Svante Arrhenia k tomu, aby navrhl vztah mezi reakční rychlostí a teplotou – a současně zavedl klíčový pojem aktivační energie, kterou je třeba dodat, aby daná reakce mohla proběhnout¹⁶.

Kromě toho Arrhenius aplikoval teorii chemické rovnováhy na iontové roztoky¹⁷, které se záhy staly středem zájmu členů triumvirátu a vysloužily jim přezdívku „ionisté“.

Poznamenejme, že během formativních let fyzikální chemie prodělal pojem chemické afinity revizi – od vágních počátků coby „chemická síla“ až po jeho ztotožnění s volnou energií, zavedenou Hermannem von Helmholtzem¹⁸.

Jak proběhlo institucionální zakotvení fyzikální chemie?

První univerzita založená na principu jednoty výuky a výzkumu byla berlínská univerzita (obr. 4). Princip jednoty výuky a výzkumu zformuloval Wilhelm von Humboldt**, který se také na založení berlínské univerzity v roce 1810 podílel. Princip jednoty výuky a výzkumu si vzápětí mnohé univerzity v Německu i jinde osvojily, případně přisvojily. Dnes je princip považován za civilizační



Obr. 2. Zakladatelé fyzikální a teoretické chemie (zleva do prava): Wilhelm Ostwald (1863-1932), Jacobus van't Hoff (1852-1911) a Svante Arrhenius (1859-1927)

**Humboldtův princip měl též politický aspekt: prostředí svobody učit se i bádát mělo napomoci autonomnímu rozvoji individua na jeho cestě k světoobčanství.



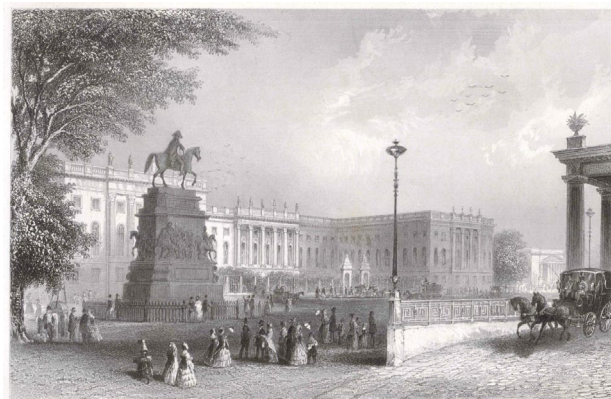
Obr. 3. Časový přehled klíčových momentů konceptuálního a institucionálního vývoje fyzikální a teoretické chemie

normu. V roce 1949 byla berlínská univerzita pojmenována po obou bratřích Humboldtových – Wilhelmovi a Alexandrovi¹⁹.

Nicméně nebyla to berlínská univerzita, kde vznikla první univerzitní chemická laboratoř, nýbrž univerzita v Giessen, zásluhou Justuse Liebiga²⁰. Stalo se tak ve 20. letech 19. století, kdy Liebig zkombinoval dobře vybavenou chemickou laboratoř se sborem aktivních studentů, které zapojil do tvořivého výzkumu (viz obr. 5). Liebigova laboratoř se záhy stala modelem pro zbývajících třicet vysokých škol v Německu (včetně deseti technických vysokých škol). Výsledkem bylo, že zhruba od roku 1850 začaly německé univerzity hrát vůdčí roli v chemickém výzkumu ve světovém měřítku.

Při svém pátrání po kvantitativních údajích, které by výše uvedené doložily, jsem narazil na studii²¹ *Chemická bibliografie v letech 1492–1897*. Podle této studie bylo v daném období v Německu podáno 5000 disertací v oboru chemie. Ve Francii to bylo 1500 disertací, ve Švýcarsku 600, v Rusku 200, a v žádné z ostatních zemí (včetně Británie či Ameriky) počet disertací v chemii nepřekročil 100.

První univerzita, která založila katedru fyzikální chemie, byla univerzita v Lipsku. Katedru obdržel Wilhelm



Obr. 4. Berlínská univerzita, založená roku 1810. Původně pojmenována Friedrich-Wilhelms-Universität (po pruském králi Friedrichovi Wilhelmovi III), tato první "research university" byla přejmenována v roce 1949 na Humboldt Universität po bratřích Wilhelmovi (zakladatelé) a Alexandrovi Humboldtových

Ostwald, který se stal zakladatelem nanejvýš vlivné mezinárodní školy fyzikální chemie a výmluvným advokátem



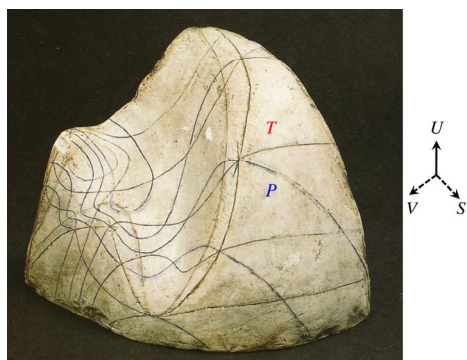
Obr. 5. Laboratoř Justuse Liebiga na Universitě v Giessen, která se stala vzorem pro výzkumné chemické laboratoře na ostatních vysokých školách v Německu

nového oboru. Ostwald měl celkem 147 doktorandů, z nichž se 34 stalo profesory²⁰. Albert Einstein a Fritz Haber mezi Ostwaldovými žáky ale chybí: přes svou velkou snahu nebyli totiž Ostwaldem k doktorskému studiu přijati.

Ostwald také založil, spolu s van't Hoffem, tribunu fyzikální chemie, totiž *Zeitschrift für physikalische Chemie* (1887), s mezinárodní redakční radou. V úvodníku prvního čísla nového časopisu Ostwald učinil své prohlášení¹: „Fyzikální chemie není pouhá větev, ale květ stromu poznání.“

Další katedry fyzikální chemie brzy následovaly: pro Hanse Landolta na berlínské univerzitě a pro Ostwaldovy žáky Walthera Nernsta a Arthura Noyese v Göttingen a na MIT. V roce 1910 měla polovina německých univerzit katedru fyzikální chemie²⁰. To odráželo názor, že fyzikální chemie je nejen centrální disciplínou chemie, ale také chemické technologie. Pro srovnání: univerzity v Cambridgi a v Oxfordu založily katedry fyzikální chemie až po první světové válce.

Při přijímání Hanse Landolta v roce 1881 za člena Pruské akademie věd prohlásil její permanentní sekretář



Obr. 6. Sádrový odlitek Maxwellovy „vodní sochy“ znázorňující plochu vnitřní energie ($dU = PdV - TdS$) substance podobné vodě v závislosti na entropii (S) a objemu (V). Na povrchu sochy jsou vyznačeny isobary $P = (\partial U / \partial V)_S$ a isotermy $T = (\partial U / \partial S)_V$

Emil du Bois-Reymond,¹ že „fyzikální chemie je chemie budoucnosti.“ Měl pravdu.

První mimoevropský časopis věnovaný nové vědě byl americký *Journal of Physical Chemistry* (1896), redigovaný Ostwaldovým žákem Wilderem Bancroftem. Ze tří set článků, které časopis publikoval během prvních deseti let své existence, byla jedna třetina napsána Ostwaldovými žáky. Mezi ně patřili Gilbert Newton Lewis, Arthur Noyes and Theodore Richards. Američtí fyzikální chemici publikovali rovněž v *Journal of the American Chemical Society* (JACS) s tím výsledkem, že v roce 1926 téměř třetina článků, které JACS otiskl, byla z oboru fyzikální chemie. Jak pravil jeden ze současníků²⁰: „Zdá se, že fyzikální chemie záhy pozře celou chemii.“

A co pozře fyzikální chemii? Až na jméno, chemická fyzika a teoretická chemie. Ale než se dostaneme tak daleko, musíme nejdříve zmínit kvantovou revoluci, která měla na fyzikální chemii formativní vliv.

Než přistoupíme k stručnému přehledu dopadu kvantové revoluce na fyzikální chemii, vraťme se ale ještě krátce k roli termodynamiky v chemii. Ta je spjata především se jménem Jacoba van't Hoffa.

Když byl van't Hoff studentem, chemii dominovala organická chemie, převážně syntetická. K dispozici byla nesčetná pravidla, která pomáhala vést ruku při všemožných syntézách – ale chemická teorie chyběla. Aplikací termodynamiky na chemické problémy van't Hoff vytvořil trvalou teoretickou bázi chemie. Chemická termodynamika se stala teoretickou chemií van't Hoffovy doby a díky své obecnosti součástí jakékoli budoucí teoretické chemie.

Z tohoto hlediska je snad méně překvapivé, že se van't Hoff stal prvním laureátem Nobelovy ceny za chemii. Velký organický chemik Emil Fischer dostal cenu až v příštím ročníku. Ostatní členové triumvirátu – Ostwald a Arrhenius – byli rovněž poctěni Nobelovými cenami. Mimochodem, v dlouhodobém průměru připadá zhruba jedna třetina Nobelových cen za chemii fyzikálním či teoretickým chemikům nebo fyzikům. Existují také fyzikální chemici, kteří obdrželi Nobelovu cenu za fyziku²².

Ve stejné době, kdy van't Hoff a ostatní členové triumvirátu konali své průkopnické dílo v termodynamice na evropském kontinentě, činil totéž Josiah Willard Gibbs na kontinentě severoamerickém. Gibbsovo dílo²³, přezdívané „Principia termodynamiky“, bylo ale chemiky blaženě ignorováno, ač zodpovíдалo veškeré otázky, které si tehdy chemici kladli. Důvodem bylo, že Gibbs pracoval ve „splendid isolation“ v rurálním Connecticutu a komunikoval se svými evropskými kolegy, převážně fyziky, tak, že jim posílal separáty svých prací²⁴. Musel tak činit, neboť tyto práce vycházely v tehdy i dnes obskurních *Transactions of the Connecticut Academy*. V roce 1892, tj. se šestnáctiletým zpožděním, Ostwald přeložil Gibbsův magnum opus do němčiny²⁵.

James Clerk Maxwell patřil mezi vděčné příjemce Gibbsových separátů. Maxwell byl Gibbsovým dílem – zejména grafickými reprezentacemi termodynamických funkcí – fascinován do té míry, že zkonstruoval z hlíny trojrozměrný model plochy vnitřní energie jako funkce

objemu a entropie (pro substanci podobnou vodě) a vyznačil na něm příslušné isothermy a isobary. Gibbs byl očividně potěšen, když mu slavný Maxwell poslal sádrovou kopii této vědecké sochy (obr. 6).

Gibbsova vektorová analýza učinila na oplátku srozumitelnou a tedy přístupnou Maxwellovu teorii elektromagnetického pole – včetně způsobu psaní Maxwellových rovnic²⁶.

Maxwell s Gibbsem rovněž sdílel zálibu ve statistických metodách ve fyzice. Maxwellovo rozdělení rychlostí anticipovalo Gibbsovu práci v této oblasti a inspirovalo Ludwiga Boltzmann (viz obr. 3). Zde je, co Gibbs řekl o přednostech statistických metod²⁷: „Vyhnete se velkým nesnázím, když budeme pěstovat statistické metody jako odvětví mechaniky.“

Kooptace kvantové mechaniky

Kvantová revoluce byla výsledkem více méně nekoordinovaného mezinárodního úsilí, které nemělo do té doby v historii vědy obdobu – jak pokud šlo o rozsah, tak i o dosažený výsledek (viz obr. 3).

Jak známo, kvantová teorie vděčí za svůj vznik studiu záření černého tělesa²⁸. Objev zákona záření černého tělesa Maxem Planckem²⁹ znamenal, slovy Abrahama Paisa, první *příchod* Planckovy konstanty³⁰. Aby se kvantová mechanika vynořila v celé své kráse, bylo třeba ještě tří dalších *příchodů* Planckovy konstanty: v Einsteinových kvantech světla³¹, dnes nazývaných fotony; v Einsteinově teorii tepelné kapacity tuhých těles³², která souvisela s Nernstovým objevem třetí věty termodynamiky³³ (tato souvislost byla jedním z předmětů První Solvayovy konference, 1911); a v Bohrově modelu atomu³⁴.

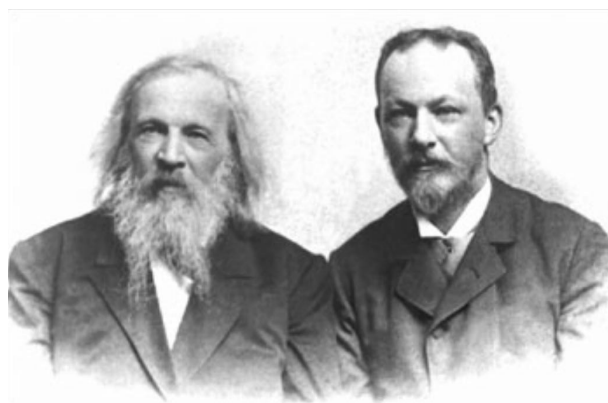
Konečná formulace kvantové mechaniky v díle Wernera Heisenberga, Erwina Schrödingera a Paula Diraca byla provázena plejádou dalších objevů relevantních pro fyzikální a teoretickou chemii. Mezi nimi byla Einsteinova analýza Brownova pohybu³⁵ a její experimentální potvrzení Jeanem Perrinem³⁶, které vedlo k definitivnímu rozpoznání toho, že struktura hmoty je atomová či granulární. Tyto práce vedly také k zavržení hypotézy, že proteiny a jiné makromolekulární soustavy jsou koloidní povahy. Objev difrakce röntgenových paprsků krystaly³⁷ měl důsledky pro teorii silných elektrolytů. Objev prostorového kvantování³⁸ a spinu³⁹ vedl později k nukleární magnetické rezonanci a jiným divům kvantové vědy. Schrödingerova vlnová mechanika byla vzápětí následována objevem kvantově mechanického tunelování Friedrichem Hundem⁴⁰. Dále Pauliho princip spolu s Hundovými pravidly a vodíkovými energetickými hladinami dovolil vysvětlit Mendělejevovu periodickou soustavu prvků⁴¹. A konečně použití teorie grup dovolilo Eugenovi Wignerovi interpretovat empiricky objevená výběrová pravidla jako důsledek symetrie daného problému či systému⁴². Pátá Solvayova konference (1927) pak kvantovou mechaniku konsolidovala.

Dodejme, že Mendělejevova soustava prvků unikla osudu zapomnění či opominutí – tj. osudu, který postihl Guldbergův-Waageho zákon či Gibbsovo dílo – díky čes-

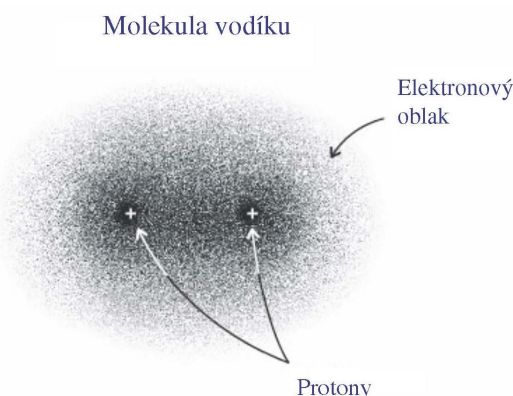
kému chemikovi Bohuslavu Braunerovi⁴³ (obr. 7). Brauner začal propagovat Mendělejevovu periodickou soustavu s pouhým osmiletým zpožděním. Kromě osobních sympatií Braunera s Mendělejevem pojilo kulturní novoslovanství (viz Karel Kramář⁴⁴). Později se Brauner proslavil pracemi o vzácných zeminách (lantanoidech neodymu a samariu). Byl to také Brauner, kdo trval na tom, aby se absolventi pražské univerzity vydávali na zahraniční cestu na zkušenou. Sám prožil své *Wanderjahre* u Roberta Bunsena v Heidelbergu a Henryho Roscoea v Manchesteru.

Když se po kvantové revoluci konečně usadil prach, Paul Dirac tehdy prohlásil⁴⁵: „Fyzikální zákony nutné pro vysvětlení veškeré chemie jsou [nyní] kompletně známy a totiž spočívá v tom, že aplikace těchto [fyzikálních] zákonů [na chemické problémy] vede k rovnicím, které jsou příliš složité na to, aby byly řešitelné.“ Takže klíčovou otázkou chemie se stalo: Jak řešit tyto rovnice? Ohromující aktivita, která následovala – a stále ještě pokračuje – poskytla dílčí odpovědi.

Jedna z těchto dílčích – a nejkýženějších – odpovědí se týkala otázky existence kovalentní vazby: Jak dojde



Obr. 7. Dmitrij Mendělejev (vlevo) a Bohuslav Brauner. Fotografie pochází z Mendělejevovy návštěvy v Praze v roce 1900



Obr. 8. Kovalentní vazba v molekule vodíku

vůbec k tomu, že řekneme dva atomy vodíku jsou nejen vázány, ale dokonce silně vázány v molekulu vodíku?

Jinými slovy, jak je možné, viz obr. 8, že se oba záporně nabití elektrony budou převážně vyskytovat mezi kladně nabitými protony a tím způsobí soudržnost celého systému? Záhadu kovalentní vazby rozluštili v roce 1927 na základě kvantové mechaniky Walter Heitler a Fritz London⁴⁶. Ve své průkopnické práci nejen ukázali, že kovalentní vazba má čistě kvantově mechanický původ – tj. nemá klasickou obdobu – ale zároveň poskytli jeden z prvních příkladů delikátního umění aproximace, po kterém volal Dirac, a po kterém je v kvantové chemii trvalá poptávka.

Zavedení Bornovy-Oppenheimerovy separace elektronových a jaderných stupňů volnosti⁴⁷, Fermiho-Thomasův model⁴⁸ či Hartreeho metoda⁴⁹ představovaly další důležité kroky při zvládání kvantové mechaniky atomů a molekul.

Rok 1931 lze z dobrých důvodů označit jako *annus mirabilis* teoretické chemie⁵⁰. Reinterpretace Arrheniovy aktivační energie prostřednictvím hyperplochy vlastní energie elektronů spolu s představou, že průběh chemické reakce lze znázornit jako valení kuličky na této hyperploše, znamenal zcela nový způsob nazírání na chemickou přeměnu⁵¹ (viz obr. 9). Dále soupeřící teorie chemické vazby – tzv. teorie valenční vazby a teorie molekulových orbitalů se nakonec ukázaly být komplementární⁵². Jak poznamenal později Charles Coulson⁵³: „Pro naši znalost

molekové struktury platí jakýsi princip neurčitosti: o co více se snažíme popsat molekulu jako celek, o to méně se nám podaří popsat jednotlivé chemické vazby.“

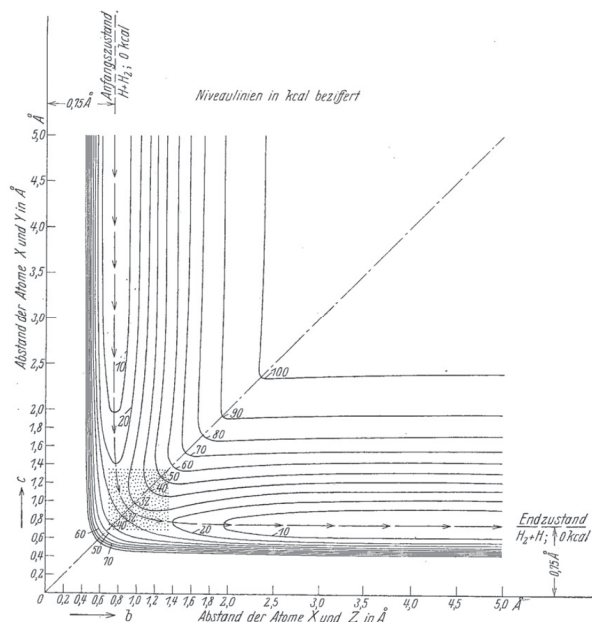
Na straně institucionální byl rozkvět fyzikální a teoretické chemie podporován následujícím vývojem (viz obr. 3).

Byla založena Faraday Society v Londýně, pojmenovaná po zakladateli elektrochemie. V Německu byla založena Společnost císaře Viléma – dnešní Společnost Maxe Plancka. Jeden z jejích prvních dvou ústavů se pod vedením Fritze Habera věnoval fyzikální chemii.

Pro nás je rovněž zajímavé, že pražská univerzita zřídila v roce 1926 katedru fyzikální chemie s Jaroslavem Heyrovským jako jejím prvním profesorem.

První katedra teoretické chemie byla zřízena na univerzitě v Cambridgi pro Johna Lennarda-Jonese. Ten ji nazýval „matematickou laboratoří“.

Vznikly rovněž další časopisy věnované fyzikální chemii. Snad nejvýznamnější událostí v tomto směru bylo založení časopisu *Journal of Chemical Physics* (1933) v čele s Haroldem Ureym. JCP poskytl prostor pro publikaci čistě teoretických prací, nad kterými se konkurenční, dříve zmíněný *Journal of Physical Chemistry* jenom ošklibal. Harold Urey⁵⁴ označil publikování v tehdy chřadoucím *Journal of Physical Chemistry* za pohřeb bez hrobky – „burial without a tombstone“. *Journal of Chemical Physics* se stal triumfem matematiky a fyzikálně orientovaných fyzikálních chemiků. Ostwaldova představa, že cesta k obecné chemii vede přes matematiku a fyziku, tak našla nové zadostiučinění.



Obr. 9. Hyperplocha potenciální energie pro nejjednodušší chemickou reakci – výměnu atomu vodíku $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$. Hyperplocha byla zkonstruována na základě výpočtů Fritze Londa Michaela Polanyim a Henrym Eyringem⁵¹. Průběh reakce je znázorněn jako valení kuličky ve směru šipky z údolí reaktantů přes aktivační bariéru do údolí produktů

Výhled: Univerzální kvantový počítač

Zde končí přehled prvních heroických období fyzikální a teoretické chemie, charakterizovaných kooptací termodynamiky a kvantové mechaniky.

K obr. 3 je připojena futuristická rada, která se týká současné éry, charakterizované kooptací výpočetních metod a spoléháním se na elektronické počítače. Rada nepochází od nikoho jiného než Richarda Feynmana, který sám začínal jako teoretický chemik. Jako student základního studia na MIT ve skupině Johna Slatera tehdy objevil teorém dnes nazývaný Hellmannův-Feynmanův teorém. Zde je Feynmanova – stále aktuální – rada⁵⁵ z roku 1982: „Když chcete simulovat přírodu, číňte tak kvantově mechanicky ...“

Kvantově mechanický systém (jako je např. molekula) nelze totiž přesně simulovat prostřednictvím klasického počítače (viz problém skrytých proměnných⁵⁶). David Deutsch v roce 1985 ukázal, že každý kvantově mechanický systém lze ale přesně simulovat univerzálním kvantovým počítačem⁵⁷. Ten sestává z konečného počtu elementů schopných registrovat jednotky kvantové informace, tzv. qubity, jakožto i umožňuje qubity manipulovat, tj. provádět na nich unitární operace, tzv. kvantové brány.

V případě klasického počítače vyžaduje vlnová funkce molekulového systému popsání N aktivními spinor-

bitally uložení 2^N konfigurací. Kvantový počítač potřebuje ke splnění stejného úkolu pouze N qubitů (viz obr. 10). Tomu je tak proto, že zatímco klasický bit může být pouze v jednom ze dvou možných stavů (řekněme 0 nebo 1), qubit může být v libovolné superpozici těchto dvou stavů. Kvantový počítač tedy nejen dovoluje přesnou simulaci kvantového systému, neboť je sám kvantovým systémem, ale také redukuje tzv. exponenciální složitost ($2^N \rightarrow N$) klasicky simulovaného kvantového systému.

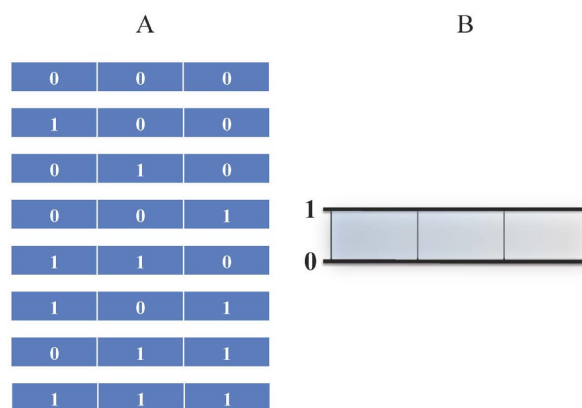
Současné výpočty⁵⁸ na klasických počítačích vyžadují $N \approx 70$ k dosažení chemické přesnosti (tj. zhruba 1 kcal/mol) pro molekulu sestávající z deseti atomů. Stávající kvantové algoritmy vyžadují k dosažení stejné přesnosti N^8 qubitových manipulací (bran)⁵⁹. Za předpokladu, že jedna manipulace trvá 10 ns, trvalo by provedení tohoto výpočtu kvantovým počítačem 60 dní. Odtud je vidět, že je třeba dramaticky zlepšit software kvantových počítačů. Nemluvě o hardwaru: současné realizace kvantového počítače (založené na soustavě zachycených iontů) mají ani ne 20 qubitů (cit.⁶⁰). Alternativní platformy (založené např. na zachycených molekulách⁶¹ či supravodivých smyčkách⁶²) bohužel zatím nenabízejí výrazné zlepšení. Nicméně zvyšující se badatelské úsilí spolu s koncentrací výzkumných prostředků (investovaných např. firmami Google, IBM a Microsoft) dávají naději, že podstatný pokrok na sebe nenechá dlouho čekat.

Podá-li se univerzální kvantový počítač se stovkami qubitů sestavit, stane se arsenál doposud vyvinutých příbližných výpočetních metod užitečný na míru klasickým počítačům přebytným a kvantová chemie se stane prediktivní i pro mnohačasticové chemické problémy.

Tento příspěvek se opírá o text přednášky pro Učenou společnost České republiky (Societas Scientiarum Bohemica) přednesenou 28. března 2017 v Praze. Děkuji prof. Karlu Procházkovi za jeho pozvání a pohostinnost.

LITERATURA

- Ostwald W.: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 1, 1 (1887).
- Principe L.: *Nature* 469, 30 (2011).
- Boyle R.: *Certain physiological essays and other tracts written at distant times, and on several occasions by the honourable Robert Boyle; wherein some of the tracts are enlarged by experiments and the work is increased by the addition of a discourse about the absolute rest in bodies*. Heringman, London 1669.
- Lomonosov M.: *A Course in True Physical Chemistry*, 1752.
- In John Heilbron, *Weighing Imponderables and Other Quantitative Science around 1800*, Berkeley Papers in History of Science, University of California, Berkeley 1993.
- Lavoisier A.: *Traité Élémentaire de Chimie, présenté dans un ordre nouveau, et d'après des découvertes modernes*. Paris, Cuchet, Libraire 1789.
- Proust J.-L.: *Ann. chim.* 32, 26 (1799).



Obr. 10. Klasické konfigurace (A) uložené v bitech (0 pro prázdný, 1 pro zaplněný spinorbital) a kvantové bity/qubity (B) pro tři spinorbitaly, tj. $N=3$. Zatímco simulace klasickým počítačem musí vzít v úvahu $2^N=8$ konfigurací, simulace počítačem kvantovým vystačí se třemi qubity

- Gay-Lussac J.-L.: *Mémoires de la Société d'Arcueil* 2, 207 (1809).
- Johnson M. R., Wilson C.: Lucretius and the history of science. In Stuart Gillespie & Philip R. Hardie (Eds.), *The Cambridge Companion to Lucretius*. Cambridge University Press 2007, str. 142.
- Dalton J.: *A New System of Chemical Philosophy*. Bickerstaff, London 1808.
- Heslo o J. J. Berzeliovi, *Complete Dictionary of Scientific Biography*. Charles Scribner's Son, New York 2008.
- Berzelius J. J.: *Annalen der Physik und Chemie* 19, 305 (1830).
- Justus Liebig ve svých Chemických dopisech (*Chemische Briefe*, 1841) přirovnal užitečnost chemie pro porozumění přírodním jevům s užitečností matematiky.
- Waage P., Guldberg C. M.: *Forhandlinger: Videnskabs-Selskabet i Christiania* 35 (1864). Anglický překlad: *J. Chem. Educ.* 63, 1044 (1986).
- van't Hoff J.: *Etudes de dynamique chimique*. Muller, Amsterdam 1884.
- Arrhenius S.: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 4, 226 (1889).
- Arrhenius S.: *Recherches sur la conductivité galvanique des électrolytes*. P. A. Norstedt and Söner, Stockholm 1884.
- von Helmholtz H.: Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge, ve sborníku *Mathematische und naturwissenschaftliche Mittheilungen aus den Sitzungsberichten der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, Berlin 1882.
- Anderson R.: *European Universities from the Enlightenment to 1914*. Oxford University Press, Oxford 2004.

20. Servos J.: *Physical Chemistry from Ostwald to Pauling*, Princeton University Press, Princeton 1990.
21. Bolton H. C.: *A Select Bibliography of Chemistry 1492–1897*. Smithsonian Institution, Washington 1901.
22. Např. Otto Stern, viz Friedrich B., Herschbach D.: *Physics Today* 56, 53 (2003).
23. Gibbs J. W.: *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences 1874–1878*, 3, 108–248; *ibid.* 3, 343–524.
24. Rota G.-C.: *Indiscrete Thoughts*. Birkhäuser, Boston 1997.
25. *Thermodynamische Studien von J. Willard Gibbs*, W. Engelmann, Leipzig 1892.
26. Gibbs J. W.: *Elements of Vector Analysis*. Tuttle, Morehouse & Taylor, New Haven 1884.
27. Gibbs J. W.: *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, Scribner's, New York 1902, p. ix.
28. Kragh H.: *Quantum Generations: a History of Physics in the Twentieth Century*. Princeton University Press, Princeton 1999.
29. Planck M.: *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* 2, 202 (1900).
30. Pais A.: *Subtle is the Lord*. Oxford University Press, Oxford 1982.
31. Einstein A.: *Ann. Phys.* 17, 132 (1905).
32. Einstein A.: *Ann. Phys.* 22, 180 (1907).
33. Nernst W.: *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen* 1, 1–39 (1906); *Sitzungsberichte der königlich preussischen Akademie der Wissenschaften*, 933–940 (1906).
34. Bohr N.: *Philos. Mag.* 26, 1 (1913).
35. Einstein A.: *Ann. Phys.* 17, 549 (1905).
36. Perrin J.: *Ann. Chim. Phys.* 18, 5 (1909).
37. Friedrich W., Knipping P., Laue M.: *Sitzungsber.-Bayer. Akad. Wiss. Math.-Phys. Kl.* 303–322 (1912); Bragg W. H., Bragg W. L., *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 88, 428–438 (1913). See also Forman P., *Arch. History Exact Sci.* 6, 38–71 (1969).
38. Gerlach W., Stern O., *Z. Phys.* 8, 110 (1922); see also Friedrich B., Herschbach D., *Phys. Today* 56, 53 (2003).
39. Uhlenbeck G. E., Goudsmit S.: *Naturwissenschaften* 47, 953 (1925).
40. Hund F.: *Z. Phys.* 40, 742 (1927); Hund F.: *Z. Phys.* 43, 805 (1927).
41. See, e.g., Friedrich B.: *Found. Chem.* 6, 117 (2004).
42. Wigner E., *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.*, 375–381. See also “The emergence of selection rules and their encounter with group theory: 1913–1927”: A. Borrelli, *Stud. History Philos. Modern Phys.* 40, 327 (2009).
43. Druce G.: *Nature* 150, 623 (1942).
44. Urban, O.: *Česká společnost 1848–1918*. Svoboda, Praha 1982.
45. Dirac P. A. M.: *Proc. R. Soc. London Ser. A* 123, 714 (1929).
46. Heitler W., London F.: *Z. Phys.* 44, 455 (1927).
47. Born M., Oppenheimer R.: *Ann. Phys.* 84, 457 (1927).
48. Thomas L. H.: *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 23, 542 (1927); Fermi E.: *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6, 602 (1927).
49. Hartree D. R.: *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
50. Gavroglu K., Simoes A.: *Neither Physics nor Chemistry, A History of Quantum Chemistry*. The MIT Press, Cambridge 2012.
51. Polanyi M., Eyring H.: *Z. Phys. Chem.* 12, 279 (1931).
52. Van Vleck J. H., Sherman A.: *Rev. Mod. Phys.* 7, 167 (1935).
53. Coulson C. A.: *Proc. R. Soc. London Ser. A* 207, 63 (1951).
54. Urey H., Barton H. A.: *Records of Henry A. Barton*, American Institute of Physics, College Park 1932.
55. Feynman R.: *Int. J. Theor. Phys.* 21, 467 (1982).
56. Bell J. S.: *Speakable and Unspeakable in Quantum Mechanics*. Cambridge University Press 1987.
57. Deutsch D.: *Proceedings of the Royal Society of London A* 400, 97 (1985).
58. Kurashige Y., Chan G. K.-L., Yanai T.: *Nat. Chem.* 5, 660 (2013).
59. Wecker D., Bauer B., Clark B. K., Hastings M. B., Troyer M.: *Phys. Rev. A* 90, 022305 (2014).
60. Martinez E. A., Muschik C. A., Schindler P., Nigg D., Erhard A., Heyl M., Hauke P., Dalmonte M., Monz T., Zoller P., Blatt R.: *Nature* 534, 516 (2016).
61. Wei Q., Kais S., Friedrich B., Herschbach D.: *J. Chem. Phys.* 134, 124107 (2011); Karra M., Sharma K., Friedrich B., Kais S., Herschbach, D.: *J. Chem. Phys.* 144, 094301 (2016).
62. Larsen T. W., Petersson K. D., Kuemmeth F., Jespersen T. S., Krogstrup P., Nygard J., and Marcus C. M.: *Phys. Rev. Lett.* 115, 127001 (2015).

B. Friedrich (*Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin*): **Not Just a Branch, but the Blossom of the Tree of Knowledge: The Rise – and Blossoming – of Physical and Theoretical Chemistry**

The article reviews the rise of physical and theoretical chemistry from its dawn in the 17th century to the triumphs following the quantum revolution all the way up to the late 1930s. In the final part, prospects for solving many-body problems using quantum computers are discussed.