

Málo známý „Czech-made“ příspěvek molekulové vědě: 100 let čísel symetrie

ZDENĚK SLANINA

Tara centrum, Cukubská univerzita, Japonsko
fromzdenek_s@yahoo.com

Klíčová slova: čísla symetrie, práce Viktora Trkala (1888–1956), práce Paula Ehrenfesta (1880–1933), výpočty entropie, symetrie fullerénových klecí

Začátkem r. 1919 se do Prahy z ruského zajetí vrátil Viktor Trkal, absolvent studia matematiky a fyziky na Filosofické fakultě C.k. české university Karlo-Ferdinandovy. Ten byl sice už k l. 7. 1914 ustanoven asistentem na Ústavu teoretické fyziky, leč vzápětí ho Rakousko-Uhersko povolalo do války. Po návratu však vznikly byrokratické nejasnosti kolem jeho asistentického místa, a tak si Trkal vyjednal¹ devítiměsíční stáž v Holandsku, na univerzitě v Leidenu, kde známou postavou na fyzice byl Hendrik A. Lorentz, nobelista z r. 1902. Jako autor Lorentzovy transformace souvisící s teorií relativity měl kontakty s Albertem Einsteinem. Nicméně klíčovým spolupracovníkem v Leidenu byl pro Trkala Lorentzův nástupce Paul Ehrenfest. Ten se narodil ve Vídni, ale jeho předci pocházeli z moravského městečka Loštice, známého židovskou komunitou. Ehrenfestova manželka byla původem z Kyjeva a on sám několik let působil v Petrohradě. V r. 1912 navštívil Einsteina v Praze, byla i možnost, že se v Praze stane jeho nástupcem, ale nakonec přednost dostal Leiden, kde ho naopak z Berlína navštěvoval Einstein. V Leidenu se s Einsteinem tak mohl seznámit i Trkal.

Hlavním výsledkem Trkalova leidenského pobytu byla společná práce s Ehrenfestem, která vyšla holandsky², anglicky³, a po přepracování i německy⁴. Fakticky jde o Trkalovu práci s nejvíce chemickým obsahem, jak ukazuje i její název: Odvození disociační rovnováhy z teorie kvant a na něm založený výpočet chemických konstant. I když se v názvu zmiňuje kvantová teorie, jde o původní Planckovu kvantovou koncepci – Schrödingerova rovnice byla zveřejněna až o pět let později⁵. Zvláštní pozornost věnovali konfiguračnímu integrálu⁶ za speciální situace, kdy molekula vykazuje rotační symetrii – jako třeba dvojitá osa symetrie u homonukleární diatomické molekuly. Pro takovéto symetrické molekuly pak zavádějí jejich čísla symetrie σ , která značí počet ekvivalentních orientací vytvořených rotacemi kolem os symetrie. Ta jsou určena⁷ řádem rotační podgrupy od bodové grupy symetrie dané molekuly – např. 2 v případě homonukleárních diatomických molekul.

Čísla symetrie později logicky vyplynula i z kvantové mechaniky, a to s pomocí postulátu o symetrických vlastnostech vlnové funkce při formální výměně dvou identic-

kých částic. K tomu se dopracoval⁸ Wolfgang Pauli přes, po něm nazvaný, vylučovací princip⁹, racionalizující obsazování elektronových hladin v atomech. Postulát o symetrii/antisymetrii vlnové funkce vede k redukci možných stavů – např. u homonukleární diatomické molekuly na polovinu, neb z tohoto postulátu plynoucí požadavek splňuje jen polovina rotačních kvantových stavů. Odtud pro homonukleární diatomické molekuly i v rámci kvantového popisu vyplývá jejich číslo symetrie $\sigma=2$ (podrobnější rozbor vyžaduje i uvažování¹⁰ jaderného spinu).

Ignorování čísla symetrie při výpočtu entropie by vedlo k podstatné chybě v její hodnotě, jmenovitě o velikosti $R \ln \sigma$ (kde R je plynová konstanta). Proto se zahrnutí čísel symetrie při výpočtech termodynamických veličin z molekulových parametrů rychle ujalo, původně i s explicitními referencemi^{11,12} na práce Ehrenfesta a Trkala. V novější době se však už takové provázání s původními autory pohříchu většinou nevyskytuje, takže Trkalův podíl je i v jeho vlasti prakticky neznámý^{13–15}. U symetričtějších molekul je číslo symetrie vyšší, např. $\sigma=12$ pro CH_4 . U nerigidních molekul, např. molekul s vnitřní rotací¹⁶, může úhrnné číslo symetrie nabýt pozoruhodně vysokých hodnot – kupř. pro tetramethylmethan je $\sigma=12 \cdot 3^4=972$, pokud u každé methylové skupiny připustíme (volnou) vnitřní rotaci s jejím vlastním číslem symetrie 3. Pozoruhodně vysoká čísla symetrie se vyskytují i u některých fullerénů jako⁷ $\sigma=60$ pro C_{60} nebo $\sigma=10$ pro C_{70} (ikosaedrická grupa symetrie I_h je do té míry vzácná, že některé zavedené výpočetní programy dosud nedokáží¹⁷ C_{60} přiřadit správné číslo symetrie). Význačnou důležitost mají čísla symetrie pro stability metalofullerénů, neb rychlé vnitřní rotace enkapsulátů efektivně rekonstruuji^{18,19} symetrii prázdných uhlíkatých klecí. Zvláštní pozornost je též třeba věnovat číslům symetrie aktivovaných komplexů²⁰.

Po návratu z Holandska se již vyjasnila otázka Trkalova místa, na nyní už Přírodovědecké fakultě UK, která se v r. 1920 oddělila od Filosofické fakulty (z PřF UK pak Trkal přešel na MFF UK vytvořenou v r. 1952). Zde se již začátkem r. 1921 mohl i habilitovat²¹. Při pobytu v ruském zajetí směl totiž od počátku r. 1917 přednášet na univerzitě v Permu (nejstarší ruská univerzita na Urale a na východ od něj, byla založena až v r. 1916). Zde se pak v r. 1918 habilitoval²² s prací o teplotě posuvného kontaktu při zapnutí elektrického proudu. A na základě této práce pak proběhla i jeho habilitace v Praze, vzhledem k uznané praxi v přednášení na Rusi, dokonce bez habilitační přednášky. Naopak život Paula Ehrenfesta skončil už v roce 1933 – tragicky po atace deprese, podobně jako život jeho vídeňského učitele Ludwiga Boltzmana. V r. 1937 se Trkal stává děkanem PřF UK, tím byl pak zvolen i v r. 1945 po znovuotevření vysokých škol. Tehdy se nešťastně podílel na zákazu přednášení²³ Jaroslavu Heyrovskému

z titulu domnělé kolaborace (šlo o monografii pro vídeňské nakladatelství z r. 1941 a spolupráci s Johannem Böhmem z Německé univerzity v Praze). Těchto obvinění byl Heyrovský později zbaven, na fakultu se však již nevrátil – pokračoval totiž jako ředitel Ústředního ústavu polarografického a pak Polarografického ústavu ČSAV. Sám Trkal se v závěru života soustředil na práci nad naší nejzevrubnější (654 stran) učebnicí klasické mechaniky²⁴.

Ve světě je Viktor Trkal dodnes znám i svými výsledky v hydrodynamice, které jsou referovány jako Trkalian field, Trkalian flow²⁵.

LITERATURA

1. Brdička M., Trkal ml. V.: Profesor Viktor Trkal, v knize: *Pout' moderní fyzikou*, str. 25. Academia, Praha 2007.
2. Ehrenfest P., Trkal V.: Versl. Kon. Ak. Wetensch. Amst. 28, 906 (1920).
3. Ehrenfest P., Trkal V.: Proc. Amst. Acad. Sci. 23, 162 (1920).
4. Ehrenfest P., Trkal V.: Ann. Phys. 65, 609 (1921).
5. Schrödinger E.: Ann. Phys. 79, 361 (1926).
6. Gibbs J. W.: *Elementary Principles in Statistical Mechanics*. C. Scribner's Sons, New York 1902.
7. Slanina Z.: J. Mol. Struct. (Theochem) 185, 217 (1989).
8. Kaplan I. G.: *The Pauli Exclusion Principle: Origin, Verifications, and Applications*. J. Wiley & Sons, Chichester 2017.
9. Pauli W.: Z. Phys. 31, 765 (1925).
10. Giauque W. F.: J. Am. Chem. Soc. 52, 4816 (1930).
11. Mayer J. E., Goepfert Mayer M., v knize: *Statistical mechanics*, str. 172. J. Wiley & Sons, New York 1940.
12. Fowler H. R., v knize: *Statistical Mechanics*, str. 89. Cambridge University Press, Cambridge 1955.
13. Brdička R., Dvořák J., v knize: *Základy fyzikální chemie*, str. 405. Academia, Praha 1977.
14. Moore W. J., v knize: *Fyzikální chemie*, str. 215. SNTL, Praha 1981.
15. Atkins P., de Paula J., v knize: *Fyzikální chemie*, str. 561. Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha 2013.
16. Slanina Z.: J. Phys. Chem. 90, 2957 (1986).
17. Slanina Z., Lee S.-L., Adamowicz L., Uhlík F., Nagase, S.: Int. J. Quantum Chem. 104, 272 (2005).
18. Slanina Z., Nagase S.: ChemPhysChem 6, 2060 (2005).
19. Slanina Z., Uhlík F., Feng L., Akasaka T., Lu X., Adamowicz L.: Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct. 27, 382 (2019).
20. Slanina Z., v knize: *Contemporary Theory of Chemical Isomerism*, str. 173. Academia, Prague 1986 (D. Reidel Publishing Company, Dordrecht 1986).
21. Strouhal E., v knize: *Profesor Čeněk Strouhal: Zakladatel české experimentální fyziky*, str. 211. Academia, Praha 2012.
22. Kraus I., Zajac Š., v knize: *Česká a slovenská fyzika 1945–2005*, str. 246. Academia, Praha 2020.
23. Koryta J., v knize: *Jaroslav Heyrovský*, str. 63. Melantrich, Praha 1990.
24. Trkal V.: *Mechanika hmotných bodů a tuhého tělesa*. NČSAV, Praha 1956.
25. Trkal V.: Čas. Pěst. Mat. Fys. 48, 302 (1919).