

Et glemt dansk bidrag til kvantekemien

En vigtig kvantemekanisk teori for atomer med mange elektroner er blevet overset i dansk og international kemihistorie. Det bliver der nu rettet op på.

Af Helge Kragh

I Stig Veibels omfangsrige kemiske bibliografi fra 1943 leder man forgæves efter navnene Øyvind Burrau og Christian Møller [1]. Og dog var disse de to eneste danske forskere, der bidrog med vigtige afhandlinger om den nye kvantemekaniks anvendelse på kemiske områder. Deres fravær i Veibels værk skyldes måske, at hverken Burrau eller Møller var kemikere, men derimod fysikere på Niels Bohrs Institut for Teoretisk Fysik. Burrau (1896-1979) var den første, der anvendte Schrödingerligningen til at beregne bindingsstyrken i et molekyle - det simplest tænkelige, nemlig hydrogenionen H_2^+ - hvilket han gjorde i starten af 1927.

Hans arbejde var en inspirationskilde for de to tyske fysikere Walter Heitler og Fritz London, der senere i 1927 formulerede den banebrydende teori for den kovalente binding, der i dag betragtes som begyndelsen på den egentlige kvantekemi [2]. Mens Burraus indsats er velkendt, er det samme på ingen måde tilfældet med den teori, Møller (1904-1980) og hans amerikanske kollega Milton Plesset (1908-1991) offentliggjorde i *Physical Review* i 1934 [3]. Faktisk gik der mere end 40 år, før Møller-Plesset-teorien for alvor blev bemærket blandt kvantekemikerne. Men efter årtiers dvaletilstand blev den voldsom populær med

Portrætfoto af Christian Møller fra 1936. Niels Bohr Arkivet, København.

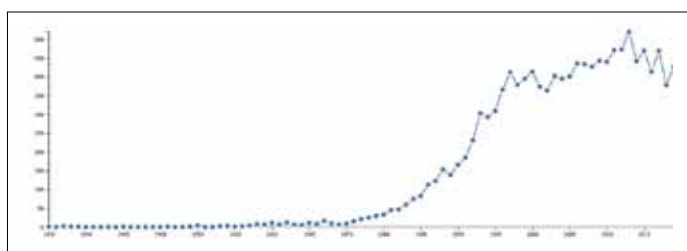


det resultat, at det samlede antal citationer til Møller-Plesset-artiklen nu overstiger 16.000. Det er en af historiens mange ironier, at hverken Møller eller Plesset interesserede sig det fjerneste for kemi og i øvrigt ikke betragtede deres teori som værende af synderlig betydning.

Kvantekemiens barndom

I deres pionerarbejde fra 1927 viste Heitler og London, at den kovalente binding i H_2 -molekylet kan forklares kvantemekanisk *ab initio*, altså uden at gøre brug af empiriske data. Mere overordnet var budskabet i den nye kvantekemi, som den blev udviklet de følgende år af især Friedrich Hund, Linus Pauling og Robert Mulliken, at den kemiske binding kan forklares (og kun forklares) via kvantemekanikken og de kræfter, der stammer fra elektronens spin. Som forståelsen af bindingens natur lå uden for den klassiske kemi, sådan lå den matematiske formalisme uden for de fleste kemikers rækkevidde.

Den tidlige kvantekemi var fokuseret på bindingsforhold i simple molekyler, men der var også flere forsøg på at beregne strukturen af atomer eller ioner med flere elektroner ud fra approksimationer til Schrödingerligningen. Den første succesrige mangeelektron-teori ("self-consistent field theory") skyldtes den engelske fysiker Douglas Hartree, hvis metode fra 1928



Citationskurve for Møller-Plesset-artiklen fra 1934. Web of Science.



Konference på Bohrs Institut 1933. Møller er på tredje række, nummer tre fra højre, og Plesset er foran ham, nummer fire fra højre. Niels Bohr Arkivet, København.

dog ikke tog hensyn til elektronernes spintilstand. Metoden blev forbedret og generaliseret af den russiske fysiker Vladimir Fock, hvilket resulterede i den meget anvendte, men matematisk komplicerede Hartree-Fock approksimationsmetode. Selv denne forbedrede metode redegjorde dog ikke for de enkelte elektroners vekselvirkning, sådan som den endnu mere sofistikerede Møller-Plesset-metode fra 1934 netop gjorde.

Møller-Plesset-teorien

Milton Plesset opholdt sig som postdoc på Bohrs Institut 1933-1934, hvor han samarbejdede med Møller om en kort artikel med titlen "Approximation Treatment for Many-Electron Systems", der udkom i oktober 1934. Heri viste de to fysikere, at Hartree-Fock-metoden kunne udvikles til en stærkere teori ved at tilføje et perturbationsled, der i anden orden svarede til en vekselvirkning mellem de enkelte elektroner. Den i hovedsagen matematiske artikel i *Physical Review* var ment som et bidrag til den kvantemekaniske teori for systemer af mange elektroner og ikke som et bidrag til den nye kvantekemi. Faktisk optræder ord som "atom" og "molekyle" slet ikke i artiklen, hvilket utvivlsomt har bidraget til dens usynlighed i kemiske kredse.

Ingen af de to forfattere bidrog senere til den kvantekemiske litteratur, som den især udfoldede sig i tidsskriftet *Journal of Chemical Physics* fra 1933 og senere i *International Journal of Quantum Chemistry* grundlagt i 1967. Mens Møller i sin senere karriere især arbejdede med mesonteori og generel relativitetsteori, fokuserede Plesset på ingeniørmæssige aspekter af hydrodynamik og kernefysik. Umiddelbart syntes Møller-Plesset-teorien at være en gedigen fiasko, idet den ikke blot blev ignoreret af kemikerne, men også af de fleste fysikere. Således blev artiklen kun citeret fem gange i perioden 1934-1940 og i ingen af tilfældene i relation til atomers elektronstruktur.

En teori i tornerosesøvn

Videnskabssociologer har indført et begreb om "torneroseartikler" for den slags videnskabelige bidrag, der i lang tid forbliver upåagtede for så, på næsten magisk vis, at blive vakt til live [4]. Oversat til citationsmål betyder det, at en artikel, der næsten ikke citeres, efter flere årtier oplever en eksplosiv vækst i antallet af citationer. Møller-Plesset-teorien fra 1934 er et markant eksempel på en torneroseartikel. Endnu i 1962 var det samlede antal citationer til artiklen blot 22, altså mindre end én per år. Til sammenligning blev den citeret hele 6.100 gange i årtiet mellem 2012 og 2021.

Den drastiske ændring i popularitet fandt sted omkring 1980 og skyldtes til dels den engelsk-amerikanske teoretiske kemiker John Pople, der på den tid udviklede og promoverede Møller-Plesset-metoden som en effektiv metode til kemiske beregninger. I 1998 blev Pople, sammen med den amerikanske fysiker Walter Kohn, tildelt den første og hidtil eneste nobelpris for bidrag til kvantekemien. Pople benyttede sit nobelforedrag til at fremhæve den da 64 år gamle teori som en banebrydende og stadig værdifuld metode i moderne kvante- og beregningskemi [5].

Fysik og kemi

I kemiens nyere historie er der talrige eksempler på, at fysikere mere eller mindre utilsigtet har leveret vigtige bidrag til det kemiske fagområde. Mindst et dusin fremtrædende fysikere er i det 20. århundrede blevet tildelt nobelprisen i kemi, mens ingen kemikere har fået en fysikpris. Et tidligt eksempel på førstnævnte er Ernest Rutherford, der ikke havde høje tanker om kemien som videnskab, men alligevel i 1908 fik prisen i kemi for sine undersøgelser af radioaktivitet. Var han nu pludseligt



Milton Plesset (til venstre) sammen med Niels Bohr og andre fysikere. Niels Bohr Arkivet, København.

blevet kemiker? Grundlaget for kvantekemien blev tilsvarende skabt af fysikere, der uden at vide eller ville det skabte en ny kemividenskabelig disciplin.

Det er indlysende urimeligt at betegne Christian Møller som "en dansk kemiker", sådan som det gøres i Wikipedia-artiklen om ham [6]. Men heraf følger ikke, at han og den meget anvendte Møller-Plesset-metode ikke har en naturlig plads i dansk og international kemihistorie. Bohr var jo heller ikke kemiker, om end han to gange blev indstillet til en kemisk nobelpris. Under alle omstændigheder bidrog hans atomteori afgørende til kemiens udvikling og han optræder derfor som fast inventar i seriøse beskrivelser af kemiens nyere historie. Det samme burde gælde for Møller med hensyn til kvantekemien.

E-mail:

Helge Kragh: helge.kragh@nbi.ku.dk

Referencer

1. S. Veibel 1943, *Kemien i Danmark*, II. Nyt Nordisk Forlag.
2. K. Gavroglu og A. Simões 2012, *Neither Physics nor Chemistry*. MIT Press.
3. C. Møller og M. Plesset 1934, *Physical Review*, 46, 618-622.
4. A. van Raan 2004, *Scientometrics*, 59, 467-472.
5. J. Pople 1999, *Angewandte Chemie International Edition*, 38, 1894-1902.
6. https://en.wikipedia.org/wiki/Christian_M%C3%B8ller.

■ Schrödingerligningen

Denne fundamentale differentialligning, der blev formuleret af Erwin Schrödinger i 1926, beskriver en partikel, der påvirkes af ydre kræfter. For en partikel med masse m , der i én dimension bevæger sig under indflydelse af potentialet V , kan ligningen skrives

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V(x)\psi = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial \psi}{\partial t},$$

hvor \hbar er Plancks konstant og $i = \sqrt{-1}$ den imaginære enhed. Størrelsen $\psi(x, t)$ er den bølgefunktion, der i kvantemekanikken beskriver partiklens tilstand. Ved at løse ligningen i konkrete tilfælde, for eksempel et hydrogenatom hvor en elektron bevæger sig omkring en proton, kan de mulige energitilstande for systemet findes. Mens dette går let for hydrogenatomet, er beregningerne meget komplicerede, når der er flere elektroner.