

## **“Kann Chemie auf Physik reduziert werden ?”**

Unter dieser Fragestellung hat der Zürcher Professor **Hans Primas** in zwei “Chemie in unserer Zeit”-Aufsätzen von 1985 [1] das wissenschaftliche Fundament der Chemie eindrucksvoll erörtert. Seine Darstellung ist nicht nur für das Selbstverständnis forschender und lehrender Chemiker von großer Bedeutung, sondern sie kann sogar von allgemeinerem erkenntnistheoretischen Interesse sein, dazu geeignet, sie einem *studium-generale*-Publikum vorzutragen. Den Primasschen Thesen folgend soll deshalb versucht werden, die traditionelle Ideenwelt der Chemie (auch der rechnerischen Quantenchemie) hinreichend einfach und verständlich zu skizzieren.

### **Gliederung des Vortrags**

#### **Kann Chemie auf Physik reduziert werden ?**

Was ist Chemie ?

Was ist Physik ?

Was ist Reduktionismus ?

Das Ende des Atomismus

Die Quantenmechanik ist eine ganzheitliche Theorie

Der Atomismus in der Chemie

Die absolute Quantenchemie

Der Siegeszug der absoluten Quantenchemie

Das Baukastenprinzip der Chemie

Lokalisierte Orbitale und Quasielektronen

Antwort auf die Titelfrage.

Reduktion und Emergenz in der molekularen Hierarchie

Die Theorie der Stoffe, ein Stiefkind der modernen Forschung

Lassen Sie uns zunächst versuchen, die beiden Wissenschaften, die uns heute abend beschäftigen werden, zu umschreiben.

## Was ist Chemie ?

*Chemie* handelt - sehr weit gefaßt - vom *Verhalten der Materie*.

Dabei beschäftigt sie sich sowohl mit der *molekular-mikroskopischen* als auch mit der *stofflich-makroskopischen Materie*. Sie versteht sich sogar als eine der Brücken zwischen diesen beiden Materiewelten. Diese Brückenrolle unserer Wissenschaft hat Primas im Auge gehabt, als er seinen beiden Artikeln die folgenden Untertitel gab :

“Erster Teil : Das Molekulare Programm”

“Zweiter Teil : Die Chemie der Makrowelt”.

Wenden wir uns zunächst der Chemie des Mikrokosmos zu. Die wichtigsten *mikroskopischen Objekte* der Chemie heißen Atome, Moleküle, Elektronen, Protonen und Neutronen. Den letzten drei in dieser Aufzählung wird von uns Chemikern der Status sogenannter *Elementarteilchen* beigemessen. Atome sind hingegen nicht in gleicher Weise elementar, sondern zusammengesetzt. Nach chemischer Vorstellung bestehen sie aus einem Kern (der seinerseits wieder aus Protonen und Neutronen komponiert ist) und der Elektronenhülle.

Der Kern ist durch seine Protonen konventionsgemäß elektrisch positiv geladen und konzentriert in sich fast die gesamte Masse des Atoms. Die Anzahl dieser Kernprotonen definiert den Atomtyp eines *chemischen Elements*. Z.B. besitzt der Kern des Wasserstoffatoms (symbolisiert durch den Buchstaben H) ein einziges Proton, das Kohlenstoffatom (C) sechs Protonen, das Sauerstoffatom (O) acht Protonen, das Goldatom (Au) 79 Protonen und das Uranatom (U) 92 Protonen.

Die Zahl der elektrisch indifferenten Kernneutronen der Atome eines chemischen Elements kann hingegen schwanken. Atome unterschiedlicher Neutronenzahl nennt man *Isotope*, wenn sie zum gleichen Element gehören (also gleich viele Kernprotonen besitzen).

Werden die positiven Protonenladungen des Atomkerns kompensiert durch ebenso viele negative Elektronenladungen in der Hülle, so erscheint das entsprechende Atom nach außen elektrisch neutral; andernfalls spricht man von *Atomionen*. Die Elektronenhülle ist es, die dem gesamten Atomverband seine Ausdehnung verleiht. Verglichen mit dem Atomvolumen kann der Atomkern sogar als punktförmig (d.h. ohne jegliche Ausdehnung) angesehen werden.

Diese extrem inhomogene Massenverteilung der Atome hat **Ernest Rutherford** mit seinen Streuexperimenten sehr plausibel nachweisen können : die Mehrzahl der Heliumkerne (sogenannte  $\alpha$ -Teilchen), die er auf dünn ausgewalzte Goldfolien schoß, passierten das undurchdringlich erscheinende Metall ohne nennenswerte Ablenkung.

Seit Rutherford verfügt man mit der Protonenzahl eines Atomtyps also über ein neues, wenn auch nur nachträgliches Ordnungskriterium für die chemischen Elemente. Das so sehr wichtige *Periodensystem* (**Abbildung**) war allerdings bereits 1868 (in der Reihenfolge meist ansteigender Atommassen) entwickelt worden von zwei unabhängig voneinander arbeitenden Chemikern, **Dimitri Mendelejeff** und **Lothar Meyer**, der 1876 Tübinger Professor wurde. Geht man die Wilhelmstraße stadtauswärts und läßt Hegelbau und Bert-Brecht-Bau hinter sich, so wird man ein ehemaliges Institutsgebäude unserer Fakultät finden, das seinen Namen trägt.

## Was ist Physik ?

Während Chemie wesentlich mit den materiellen Manifestationen der Natur zu tun hat, fragt die *Physik* vor allem nach den Kräften, die zwischen ihnen wirken können. Wir wollen sie deshalb als Lehre von den *fundamentalen Wechselwirkungen* auffassen. In der modernen Physik unterscheidet man vier solcher Fundamentalkräfte. Für unsere Zwecke ist es allerdings hinreichend, wenn wir uns auf zwei davon konzentrieren : die *elektromagnetische Wechselwirkung* und die *Gravitation*.

Falls wir nämlich als Chemiker die Existenz von Protonen, Neutronen, Elektronen und die Stabilität der Atomkerne als phänomenologisch gegeben hinnehmen, können wir diejenigen Fundamentalkräfte, die den Atomkern zusammenhalten, ignorieren. Ferner sind wir heute sicher, daß es keine spezifisch chemischen Wechselwirkungen gibt.

In mikroskopischen Dimensionen ist außerdem zu beachten, daß die Massenanziehung verglichen mit den anderen Kräften vernachlässigbar gering ist, so daß auf molekularer Ebene nur elektromagnetische Wechselwirkungen zu berücksichtigen sind. Diese Auffassung deckt sich übrigens mit der bereits 1811 von **Jöns Jacob Berzelius** vertretenen Überzeugung, daß das Phänomen der chemischen Bindung nur auf elektrische Effekte zurückzuführen sein werde. Die folgende Umschreibung mag also für uns genügen :

*Physik enthält die Lehre von den elektromagnetischen Kräften.*

## Was ist Reduktionismus ?

In den Naturwissenschaften ist Reduktionismus die These, daß die Eigenschaften und das Verhalten der Materie durch die Eigenschaften und das Verhalten ihrer Komponenten (Moleküle, Atome, *Elementarteilchen*) erklärbar sind.

Aber gibt es überhaupt elementare, d.h. *einfache* Materieeinheiten ?

Die Titelfrage “Kann Chemie auf Physik reduziert werden ?” wird jedenfalls nicht zum erstenmal aufgeworfen.

Zum Beispiel hat **Bertrand Russell** sie mit Ja beantwortet, wobei er auch fand, sie sei gut gestellt [2].

Auch andere Ansichten gab es : **Ernst Mach** hielt es für wenig wahrscheinlich, “daß ein weiteres Erfahrungsgebiet [gemeint ist die Chemie] in einem engeren vorher bekannten [nämlich der Physik] schon ganz erschöpft ist. . . . Bei unbefangenen Blick wird man es aber eher für möglich halten, daß eine Chemie der Zukunft zugleich auch die Physik umfaßt, als umgekehrt” [3].

Um solche gegensätzlichen Äußerungen zu beurteilen, muß man beachten, daß die Frage der Reduzierbarkeit sinnvoll nur innerhalb von *formalisierten, logisch konsistenten* und *empirisch richtigen Theorien* (wie z.B. die Quantentheorie eine ist) diskutiert werden kann.

Erkenntnistheoriker unterscheiden *Theoriereduktion im starken* und *im schwachen Sinn* :

Ein Phänomen heißt *im starken Sinn* auf eine fundamentale Theorie reduziert, wenn es im vollen Umfang und ohne Näherungen aus den ersten Prinzipien dieser Theorie *hergeleitet* werden kann.

Falls ein Phänomen zwar *verträglich* ist mit den *first principles* einer Theorie, aus dieser aber nur durch zusätzliche Annahmen oder durch in sich konsistente Approximationen hergeleitet werden kann, dann spricht man von einer *Reduktion im schwachen Sinne*.

Akzeptiert man die vorausgegangenen Charakterisierungen von Chemie und Physik sowie unseren Reduktionismusbegriff, so bekommt die

Titelfrage für die Mikrowelt einen neuen wohlfundierten Sinn und heißt nun präziser :

“Kann das Verhalten der Materie vollumfänglich aus einer Theorie der elektromagnetischen Kräfte erklärt werden ?”

## Das Ende des Atomismus

Heute wissen wir, daß die klassischen physikalischen Theorien (wie etwa die Mechanik **Isaac Newtons** oder die Elektrodynamik **James Maxwells**) wichtige Naturphänomene nicht erfassen können. Die neuen Kandidaten heißen *Quantenmechanik* und *Quantenfeldtheorie*.

Dabei darf nicht übersehen werden, daß es nicht möglich ist, das klassische Reduktionismusprogramm beizubehalten und einfach die klassische Mechanik durch die Quantenmechanik zu ersetzen. Die Quantentheorie hat nicht nur Änderungen im Formalismus physikalischer Theorien gebracht, sondern darüber hinaus zu einer grundsätzlich neuen naturwissenschaftlichen Betrachtungsweise geführt.

Beispielsweise impliziert bereits das 1925 formulierte *Antisymmetrieprinzip* **Wolfgang Paulis**, daß die für die Chemie besonders wichtigen *Elektronen keine Individualität*, somit auch keine substanzhafte Existenz besitzen. Sie sind vielmehr ununterscheidbar.

So paradox es klingen mag, der Erfolg der Quantenmechanik markiert gleichzeitig das *Ende des Atomismus*. Ihre erkenntnistheoretisch wichtigste Konsequenz aber wird auch heute noch weitgehend verdrängt : Die Existenz isolierter Objekte (wie z.B. die der in der Vorstellungswelt der Chemiker so unverzichtbaren “Elementarteilchen”) kann nämlich keineswegs vorausgesetzt werden. Vielmehr haben wir lernen müssen :

Es gibt experimentelle Evidenz für die universelle Existenz von *wechselwirkungsfreien Fernkorrelationen*.

Was ist damit gemeint ?

## Die Quantenmechanik ist eine ganzheitliche Theorie

Primas schreibt hierzu : In einer für die Naturerkenntnis fundamentalen Arbeit haben im Jahre 1935 **Albert Einstein**, **Boris Podolsky** und **Nathan Rosen** [4] auf die Tatsache hingewiesen, daß es in der Quantenmechanik ganzheitliche Korrelationen gibt, die nicht auf irgendwelche Wechselwirkungen zurückgeführt werden können. Quantensysteme, die in der Vergangenheit einmal in Wechselwirkung standen, sind für alle Zukunft in ganzheitlicher Weise korreliert. Will man Widersprüche vermeiden, so darf man sich solche Systeme nicht mehr als aus wirklich existierenden Teilsystemen zusammengesetzt denken, selbst wenn diese aus klassischer Sicht räumlich voneinander getrennt wären. Nach **Erwin Schrödinger** [5] ist dieses Phänomen das Charakteristikum der Quantenmechanik, “welches sie zur völligen Abwendung von der klassischen Denkweise zwingt”.

Mit Schrödinger [6] nennen wir wechselwirkungsfreie Systeme in Korrelationszuständen *verschränkte Systeme*. Die nicht durch direkte Wechselwirkungen verursachten Korrelationen in verschränkten Systemen nennen wir *Einstein-Podolsky-Rosen-Korrelationen* oder kurz EPR-Korrelationen.

Da alle in der Naturforschung diskutierten Systeme in einer gewissen Wechselwirkung miteinander stehen, ist zu erwarten, daß ausnahmslos alle so beschriebenen Objekte miteinander EPR-korreliert sind. Wenn diese Sicht ernstgenommen wird, ist das ganze Universum ein verschränktes System und damit ein unteilbares Ganzes. Andererseits setzt die schiere Möglichkeit empirischer Untersuchungen bereits voraus, daß es in der Welt Untersysteme gibt, welche mit dem Rest der Welt nicht EPR-korreliert sind.

Die Quantenphysik formuliert zwar einen Universalitätsanspruch : Jedes materielle System kann quantenmechanisch beschrieben werden. Aber es ist nicht zu vermeiden, daß wenigstens ein Teil des materiellen Universums der quantentheoretischen Analyse entzogen wird. Man drückt diese Situation vielleicht am besten in der Form eines *Para-*



doxons aus :

Die Welt ist ein total verschränktes System, doch muß in jeder Beschreibung der Welt die Existenz nichtverschränkter Systeme postuliert werden.

Die ursprüngliche Intention Einsteins, Podolskys und Rosens war indes eine andere. Sie mochten sich nämlich mit den für sie inakzeptablen Implikationen ihres eigenen Gedankenexperiments nicht abfinden, denn diese widersprachen ihrer Realitätsauffassung : die Vorstellung wechselwirkungsfreier Fernkorrelationen kam ihnen unrealistisch vor.

Der Vorschlag, die Kontroverse zwischen einer realistischen und der in einem Brief Einsteins an **Karl Popper** als “ungereimt” bezeichneten, durch wechselwirkungsfreie Verschränkungen gekennzeichneten Auffassung experimentell zu prüfen, geht auf **John Stewart Bell** zurück. Er bewies 1965 [7], daß “lokal realistische” Theorien \* zu Vorhersagen führen müssen, die signifikant von denjenigen der Quantenmechanik abweichen. Tatsächlich hat das allgemein für solche Theorien abgeleitete *Bellsche Theorem* eine Reihe von Forschern dazu inspiriert, verschiedene Versuchsanordnungen zu realisieren, deren Resultate ausnahmslos mit den Prognosen der Quantentheorie in Einklang standen [8].

Gegen solche Experimente könnte man einwenden, daß ihre Ergebnisse keine Konsequenzen haben. Sie bestätigen nur etwas, das man ohnehin bereits weiß : daß nämlich die Prognosen der Quantentheorie zutreffen.

---

\* Diese postulieren drei Grundsätze :

1. Realismus : beobachtbare Erscheinungen werden durch physikalische Realitäten verursacht, die unabhängig vom menschlichen Beobachter existieren. Salopp formuliert : der Mond ist auch da, wenn niemand hinschaut.
2. Induktionsschluß : aus endlich vielen Beobachtungen darf man auf eine allgemeine Gesetzmäßigkeit schließen.
3. Separierbarkeit (oder auch Einsteinsche Lokalität genannt) : Wechselwirkungen zwischen räumlich getrennten Ereignissen können höchstens mit Lichtgeschwindigkeit übermittelt werden.

Ihrer Bedeutung wird man so aber nicht gerecht. Indem sie die Quantentheorie bestätigen, widerlegen sie eine fundamentale Annahme, die keineswegs bedeutungslos ist : die Aufteilung der physikalischen Welt in trennbare Subsysteme. Sie zwingen uns zu dem Schluß :

Wir bilden mit den Objekten unserer Beobachtung (und diese untereinander) ein unteilbares, holistisches Ganzes.

## Der Atomismus in der Chemie

Das Ende des Atomismus scheint also tatsächlich besiegelt zu sein. Dabei hat die Chemie gute Gründe, an ihrer atomistischen Grundüberzeugung festzuhalten. Sie verdankt ihr nämlich ihre Wissenschaftlichkeit, ihre Formelsprache und ihre Ordnungsprinzipien (funktionelle Gruppen, Stoffklassen, Reaktionstypen). Die in unserem Zusammenhang wichtigen Meilensteine auf dem Weg der Chemie von einer Experimentierkunst zur molekular (d.h. atomistisch) gedeuteten Naturwissenschaft sind die folgenden :

Verbindungen sind aus chemischen Elementen zusammengesetzt. Elementsymbole und -verwandtschaften können dem “Periodensystem” entnommen werden. Elemente werden als reine Stoffe aufgefaßt, die sich durch keine Umsetzung in noch einfachere Grundsubstanzen zerlegen lassen. Mikroskopisch heißt das : Moleküle bestehen aus Atomen, den elementaren Partikeln der Chemie.

Als Begründer der wissenschaftlichen Chemie gilt **Antoine-Laurent Lavoisier**. In seiner “*Traité Élémentaire de Chimie*” (1789) entwickelte er den *Elementbegriff* und zählte dabei 33 der ihm bekannten chemischen Elemente auf. Darunter den *Sauerstoff*, dessen Bedeutung für das Verständnis der Verbrennungsvorgänge er 1777 erkannt hatte. Die Einführung der Analysenwaage bei chemischen Versuchen geht auf ihn zurück, sowie das *Gesetz von der Erhaltung der Masse* bei chemischen Prozessen (1774). Die Waage, nicht mehr die Retorte, ist seither das Symbol der Chemie \* .

Eine präzisierte naturwissenschaftliche Fassung der antiken *Atomhypothese* hat **John Dalton** vertreten, und in seinem 1808 erschienenen

---

\* Lavoisiers Leben endete tragisch. Im Hauptberuf war er Steuereintreiber gewesen, und galt als Vertreter des verhaßten *Ancien régime*. Am 8. Mai 1794 starb der gerade 50 Jahre alte Begründer der neuzeitlichen Chemie unter der Guillotine. Hauptantreiber in seinem Fall soll Jean-Paul Marat gewesen sein, der von Lavoisier zurückgewiesen worden war bei seinem Bemühen um Aufnahme in die Französische Akademie der Wissenschaften [9].

Werk "A New System of Chemical Philosophy" dargelegt. Auf ihn geht auch unsere *chemische Symbolik* für Elemente und Verbindungen zurück. Ferner wird ihm die Formulierung des *Gesetzes der konstanten und multiplen Proportionen* zugeschrieben. Die chemische Sprache der *Bruttoformeln* war auf diese Weise entstanden.

Bruttoformeln (z.B.  $C_2H_6$  für den Kohlenwasserstoff Ethan,  $C_2H_4$  für Ethen,  $C_2H_2$  für Ethin) sind Ausdruck der Tatsache, daß verschiedene Elemente sich immer in konstanten, ganzzahligen (und oft auch multiplen) Proportionen zu neuen reinen Stoffen verbinden. Mikroskopisch symbolisieren sie die Molekülzusammensetzung.

Ferner hat man durch die besonders von **Justus von Liebig** entwickelte Elementaranalyse \* (mit Kenntnis der relativen Atommassen) herausgefunden, daß verschiedene reine Stoffe die gleiche Bruttoformel aufweisen können. Z.B. verknüpft der Sauerstoff im Dimethyläther  $H_3C-O-CH_3$  zwei Kohlenstoffatome miteinander, im Ethanol  $HO-CH_2-CH_3$  verbindet er ein Kohlenstoff- mit einem Wasserstoffatom. Dimethyläther und Ethanol (oder Äthylalkohol, wie man gebräuchlicherweise sagt) sind *isomere* Verbindungen. Der Begriff der Isomerie wurde 1830 von Berzelius eingeführt.

---

\* Die Apparatur (**Abbildung**), die er und seine Mitarbeiter verwendeten, sind im Gießener Liebig-Museum zu sehen. Der Besuch dieser permanenten Ausstellung (fünf Minuten vom Hauptbahnhof entfernt) ist sehr zu empfehlen. Das Museum beherbergt die ursprüngliche Einrichtung von Liebig's Labor (**Abbildung**) mit seinem Instrumentarium, Liebig's Arbeitszimmer und den alten Hörsaal [10].

Verknüpfungsformeln werden notwendig, wenn man verschiedene Verbindungen gleicher Bruttoformel (Isomere) zu unterscheiden hat. In mikroskopischer Interpretation beschreiben sie die Molekültopologie. Z.B. gehören zur Bruttoformel  $C_2H_6O$  sowohl die Verknüpfungsformel des Dimethyläthers  $H_3C-O-CH_3$  als auch diejenige des Ethanol  $HO-CH_2-CH_3$ .

Oft reicht aber auch die Angabe der Atomverknüpfungen nicht aus. **Louis Pasteur** entdeckte 1848 das Phänomen der *Enantiomerie* an Kristallen des Natrium-Ammonium-Salzes der Weinsäure [11]. Zwei verschiedene Kristallsorten fielen ihm auf. Zwar war keiner der Kristallite mit dessen eigenem Spiegelbild zur Deckung zu bringen; dies Spiegelbild hätte allerdings sehr wohl zur anderen Sorte gepaßt. Beide verhielten sich also zueinander wie die rechte Hand zur linken.

Neben **Joseph Le Bel** (1847-1930) war es **Jacobus van't Hoff**, der die molekulare Deutung der Enantiomerie lieferte. Unter dem Titel "Die Lagerung der Atome im Raum" (1877) postulierte er die *geometrische Struktur* von Molekülen. Zu ihrer Beschreibung erfand er *räumliche Strukturformeln* (**Abbildung** Weinsäure).

Strukturformeln sind erforderlich, um die Händigkeit (Enantiomerie) mancher isomerer Verbindungen zu erfassen. Sie postulieren eine Molekülgeometrie.

Bald nach der Entdeckung des Elektrons 1897 durch **Joseph John Thomson** setzten Bemühungen ein um eine Erklärung der chemischen Bindung auf elektronischer Basis. Einen sehr wichtigen Beitrag lieferte 1916 **Gilbert Newton Lewis**, der in seiner *Valenztheorie* auf die besondere Bedeutung vollständiger *Schalen von zwei und acht Elektronen* hinwies [12].

Die meist verwendeten Strukturformeln drücken valenztheoretische Abzählregeln bereits recht gut aus. Kohlenstoffatome z.B. gehen nach diesen Vorstellungen chemische Bindungen ein, um ein gesättigtes, stabiles "Valenzelektronen-Oktett" zu erzielen. Das führt zur Ausbildung von Einfach-, Doppel- und Dreifach-Bindungen wie bei den prototypischen Molekülen Ethan  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ , Ethen  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  und Ethin  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ . Der Valenzstrich repräsentiert dabei ein Elektronenpaar.

Strukturformeln beschreiben die idealisierte Geometrie des Atomkerngerüsts eines Moleküls. Aber erst seine Elektronenhülle gibt dem Molekül seine eigentliche Gestalt. Zur Beschreibung seiner elektronischen Feinstruktur sind quantenchemische Rechnungen geeignet. Als beobachtbare Größe ist besonders die Elektronendichte eines Moleküls mit wohldefinierter Kerngeometrie interessant (**Abbildung**). Sie ermöglicht z.B. Prognosen über das chemische Reaktionsverhalten des Moleküls. Die Erforschung topologischer Eigenschaften der Elektronendichte durch **Richard Bader** haben 1990 dazu geführt, die chemische Vorstellung von "Atoms in Molecules" zu präzisieren (**Abbildung**) [13].

Atome und Moleküle haben eine Gestalt. Diese ist Ausdruck ihrer Elektronendichteverteilung (elektronische Struktur).

## Die absolute Quantenchemie

Jede der vorangegangenen Beschreibungen konkretisiert den Molekülbegriff, indem er ihm eine *Struktur* zuordnet. Solche Strukturvorstellungen können allerdings nicht unmittelbar aus den Prinzipien der Quantenphysik (durch “starke Theoriereduktion”) abgeleitet werden - man wird sie in den axiomatischen Formulierungen der Quantenmechanik vergeblich suchen. Aber :

Es ist möglich, der quantenphysikalisch-holistischen Theorie eine atomistische Interpretation aufzuprägen. Ein Chemiker, der so verfährt, wird zum *fabricator mundi* : indem er seinen Gegenstand beschreibt, erzeugt er ihn überhaupt erst. Theoretisch kann die skizzierte Hierarchie der Molekülbegriffe aus der holistischen Quantenphysik deduziert werden, indem man von existierenden EPR-Korrelationen *a priori* absieht (“Theoriereduktion im schwachen Sinne”).

Das Bild eines isolierten Einzelmoleküls entsteht nämlich erst, wenn man die tatsächlich existierenden Verschränkungen mit dessen Umgebung willentlich ignoriert. Es kann sich dabei sogar noch um energetische Wechselwirkungen handeln; von den wechselwirkungsfreien Verschränkung im Sinne von EPR muß aber in jedem Fall abstrahiert werden.

Um die Betrachtungsweise der Chemiker zu erhalten, geht man in der *absoluten Quantenchemie* noch einen Schritt weiter und betrachtet die wirklich vorhandenen EPR-Korrelationen zwischen den Atomkernen und den Elektronen eines Moleküls als irrelevant. Diese wichtigste atomistische Überformung der nicht-atomistischen Theorie geht auf **Max Born** und **Robert Oppenheimer** zurück [14]. Sie filtert aus der Quantenphysik ein erstes quantenchemisches Bild mit atomarer Molekülstruktur. Indem sie für den Chemiker wesentliches überzeichnet oder unterstreicht, ist sie eine Karikatur. Diese Born-Oppenheimer-Karikatur liegt den meisten quantenchemischen Modellen zugrunde. Als *qualitativ neue Eigenschaft* tritt in dieser Beschreibung das *Kerngerüst* auf. Ohne diesen Begriff wäre eine chemisch bedeutungsvolle Diskussion von Molekülen nicht möglich.

Natürlich ist eine vollständig quantenmechanische, physikalisch richtige Beschreibung von Molekülen durchaus denkbar. Für einen Chemiker ist sie allerdings ohne Belang, da dabei die chemisch relevanten Eigenschaften nicht manifest werden. Begriffe wie Molekülstruktur, Kerngerüst, Kernkonfiguration, Schwingung und Rotation sind *quasi-klassisch* und werden erst in der Born-Oppenheimer-Beschreibung aktualisiert. Diese ist nicht als numerisches Näherungsverfahren aufzufassen, sondern als eine Methode, die es erlaubt, eine schwache Theoriereduktion durchzuführen und so *qualitativ neue Eigenschaften zu erzeugen*.



## Der Siegeszug der absoluten Quantenchemie

Als Kronzeuge für die Reduzierbarkeit der Chemie auf die Quantenmechanik wird gern **Paul Dirac** zitiert, der 1929 die ersten Resultate der damals neuen Theorie zusammenfaßte und dabei schrieb : “Die fundamentalen physikalischen Gesetze für eine mathematische Theorie eines großen Teils der Physik und für die gesamte Chemie sind damit vollständig bekannt. Die Schwierigkeit ist nur, daß die Anwendung dieser Gesetze zu Gleichungen führt, welche für eine Lösung zu kompliziert sind” [15]. Primas kommentiert : Die Verfügbarkeit von Großcomputern erlaubt uns heute eine viel optimistischere Einschätzung der rechnerischen Probleme. In der Tat sehen sich die heutigen Quantenchemiker als Vollstrecker des Diracschen Programms.

Die numerische Lösung molekularer *Schrödinger-Gleichungen* ist das Hauptarbeitsgebiet der Quantenchemie. Durch den Einsatz enorm leistungsfähiger Rechner ist die numerische Quantenchemie zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel der Experimentalchemie geworden. Für Atome, Moleküle und Ionen mit nicht allzu großer Elektronenzahl sind quantenchemische Voraussagen (z.B. der Geometrie des Kerngerüsts, der Dissoziations- und Aktivierungsenergien) vielen geschulten Experimentatoren zugänglich. Besonders dazu beigetragen hat die weite Verbreitung und nahezu universelle Anwendbarkeit quantenchemischer Computerprogramme, die seit den sechziger Jahren bereits von zahlreichen Spezialisten großer Arbeitsgruppen geschrieben wurden. Programmentwicklung ist seitdem eine der Hauptaufgaben der theoretischen Chemie. Besonders einer der beiden Chemie-Nobelpreisträger von 1998, **John Pople**, hat sich auf diesem großen und schwierigen Gebiet einen Namen gemacht. Die von ihm konzipierten Programmsysteme finden Anwendung in aller Welt. Pople gehört deshalb zu den meist zitierten Forschern in der chemischen Literatur [16].

Der zweite Teil des Chemie-Nobelpreises von 1998 ging an **Walter Kohn**. Ihm ist es zu verdanken, daß sich unser Augenmerk wieder auf die wichtigste observable Größe der absoluten Quantenchemie richtete : die Elektronendichte. Während die über viele Jahre dominanten *Orbitalmethoden* auf dem für die Quantenmechanik zentralen Konzept der (i.a. sehr komplizierten) *Zustandsfunktionen* aufbauen - die Elektronendichte erscheint dabei als eine abgeleitete Größe -, versprechen die *Theoreme von Hohenberg und Kohn* [17] einen direkten Zugang zu dem wesentlich einfacheren *Dichtefunktional* der elektronischen En-

ergie.

Daß es gelungen ist, mit Hilfe der Quantenmechanik wichtige Aspekte der chemischen Erfahrung zu verstehen und technisch zu beherrschen, ist ein Triumph der modernen Forschung.

Ohne Quantenmechanik sind chemische Phänomene nicht zu verstehen.

Nur darf uns die scheinbare methodische Sicherheit der numerischen Quantenchemie nicht dazu verleiten, die typisch chemischen, oft qualitativen Fragestellungen nicht mehr wahrzunehmen. Frühere Nobel-Auszeichnungen an theoretische Chemiker wurden für besonders markante Einsichten verliehen, die uns mit der quantitativ ausgerichteten rechnerischen Chemie allein verschlossen geblieben wären. "Give us insight, not numbers !" lautet das Stoßgebet eines unserer prominenten Vertreter [18].

## Das Baukastenprinzip der Chemie

Chemiker sind Systematiker. Sie versuchen die Fülle der bekannten Moleküle nach chemischen Ähnlichkeitsgesichtspunkten in Klassen einzuteilen. Genau das ist es aber, was die absolute Quantenchemie nicht kann. Gemeinsame, ordnende Strukturmerkmale bleiben unerkannt.

Das allen Chemikern wohlvertraute und fruchtbare *Baukastenprinzip* ist der absoluten numerischen Quantenchemie immer noch fremd.

*Ketonmoleküle* wie z.B.

das Propanon  $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$ ,

das Butanon  $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,

das Acetophenon  $\text{H}_5\text{C}_6-\text{CO}-\text{CH}_3$ ,

das Benzophenon  $\text{H}_5\text{C}_6-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ ,

das Diacetyl  $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}_3$  usw.

besitzen als gemeinsames Strukturmerkmal die *Carbonylgruppe*  $-\text{CO}-$ .

Solche *funktionelle Gruppen* sind oft charakteristisch für chemische Stoffklassen :

$-\text{CH}_2\text{OH}$  für die (primären) *Alkohole*,

$-\text{CHO}$  für die *Aldehyde*,

$-\text{COOH}$  für die *Carbonsäuren* usw.

An diesen Beispielen wird deutlich, “daß die absolute Quantenchemie nur ein richtiges Rechenschema ist, daß sie aber nicht zu den Antworten auf typische Fragestellungen des Chemikers führt” [19]. Fragen wie “Was ist ein Alkohol, ein Aldehyd, eine Carbonsäure ?” kann eine Quantenchemie auf Born-Oppenheimerscher Grundlage nicht beantworten. Daß sich Moleküle nach funktionellen Gruppen (z.B. Hydroxylgruppe, Aldehydgruppe, Carboxygruppe) als Verwandtschaftskriterium ordnen lassen - diese wichtige Einsicht ist einem solchen Ansatz grundsätzlich verstellt.

Man kann deshalb fragen :

Ist es möglich, der absoluten Quantenchemie Bedingungen aufzuerlegen, die zum Baukastenprinzip der Chemie führen ?

Eine erste Antwort auf diese Frage wurde bis jetzt nur über historisch verständliche Umwege gefunden.

## Lokalisierte Orbitale und Quasielektronen

Die numerische Erfahrung hat gezeigt, daß für viele Moleküle die *Hartree-Fock-Methode* eine durchaus brauchbare Näherung für die elektronische Zustandsfunktion liefert. In quantenchemischer Terminologie sei dies ein wenig erläutert :

Im Hartree-Fock-Bild approximiert man die elektronische Zustandsfunktion durch die (im Sinne des Variationsprinzips) energetisch niedrigste *Slater-Determinante*. Damit ist ein antisymmetrisiertes Produkt aus  $N$  linear unabhängigen Ein-Elektron-Funktionen gemeint ( $N$  bezeichnet die Gesamtzahl der Elektronen des molekularen Systems).

Funktionen, die nur von den Koordinaten einzelner Elektronen abhängen, heißen auch *Orbitale*. Sie haben zunächst nur den Rang mathematischer Hilfsgrößen, die dazu dienen, eine einfache Darstellung der elektronischen Zustandsfunktion des Moleküls zu erzeugen. Eine darüber hinausgehende Bedeutung haben Orbitale in der absoluten Quantenchemie nicht.

Alle physikalisch relevanten Größen sind durch *Erwartungswerte* der entsprechenden Observablen gegeben, und diese sind in der Hartree-Fock-Näherung nur von der durch die Slater-Determinante definierten Zustandsfunktion abhängig, nicht aber von der speziellen Wahl der  $N$  besetzten Orbitale. Mit anderen Worten : alle physikalischen Größen eines einzelnen Moleküls in einem bestimmten elektronischen Zustand sind *invariant* unter beliebigen *unitären Transformationen* der zu seiner Beschreibung verwendeten Orbitale.

Eine der möglichen Transformationsvorschriften hat sich als besonders wertvoll erwiesen. Sie geht auf **C. Edmiston** und **Klaus Rüdberg** zurück [20], und führt zu *lokalisierten Orbitalen*. Diese haben den Vorteil, daß sie den rein qualitativen Valenzvorstellungen verblüffend nahe kommen.

In Übereinstimmung mit den recht simplen Valenzstrichmodellen von Gilbert Newton Lewis sind Edmiston-Rüdberg-Orbitale nämlich tatsächlich oft in der interatomaren Bindungsregion lokalisiert. Die in der Chemiedidaktik allzu verbreitete *Verwechslung von Orbitalen*

mit *Elektronen* ist in diesem Bild zum gewissen Grade gerechtfertigt. Elektronen werden als lokalisierbar und also auch als unterscheidbar beschrieben. Da solche individualisierte Elektronen der quantenmechanischen Ununterscheidbarkeitsforderung widersprechen, sollte man sie besser *Quasielektronen* nennen.

Die unterscheidbaren, numerierbaren und lokalisierbaren “Elektronen der Chemiker” sind offenbar nicht identisch mit den ununterscheidbaren “Elektronen der Physiker” ohne jede Individualität. Elektronen können aber nur dann als individuelle Objekte beschrieben werden, wenn man von den zwischen ihnen existierenden EPR-Korrelationen abstrahiert. Diese Abstraktion erzeugt neue Objekte, nämlich die Quasielektronen. Führt man diese Abstraktion mathematisch konsistent durch, so kommt man zu einer neuen quantenchemischen Theorie, der *Quasielektronentheorie der Moleküle*.

## Antwort auf die Titelfrage

Die aufliegende Graphik trägt die Überschrift :

### **Reduktion und Emergenz in der molekularen Hierarchie.**

Sie versucht, die Primassen Leitideen zu visualisieren.

Primas schreibt dazu : Durch asymptotische Grenzübergänge kann man aus den ersten Prinzipien der Quantenmechanik sukzessive ein ganzes hierarchisches System von molekularen Beschreibungen erzeugen. Die in der Chemie übliche *Galilei-relativistische* Beschreibung kann man aus einer *Einstein-relativistischen* Quantentheorie erhalten, indem man die Lichtgeschwindigkeit als unendlich groß annimmt. Die dabei neu auftretende emergente Größe ist die *Masse* im Sinne des Chemikers.

(Unter *Emergenz* versteht man das Auftauchen von qualitativ neuen Eigenschaften, wenn man von einem hierarchisch tieferen Niveau zu einer höheren Organisationsstufe aufsteigt).

Individuelle (aber noch gestaltlose) Moleküle entstehen als emergente Objekte, wenn man die existierenden EPR-Korrelationen zwischen ihnen und ihrer Umgebung für irrelevant erklärt. Sie werden durch Bruttoformeln charakterisiert, und können im physikalischen Bild der Quantentheorie beschrieben werden.

Ignoriert man ferner die EPR-Korrelationen zwischen den Elektronen und den Kernen, so gelangt man zum Born-Oppenheimer-Bild der absoluten Quantenchemie. Als neue emergente Qualität haben solche Moleküle jetzt eine Gestalt, und werden durch räumliche Strukturformeln symbolisiert.

Läßt man schließlich sogar die EPR-Korrelationen zwischen den Elektronen außer acht, so erzeugt man ein Bild räumlich strukturierter Moleküle, deren Hülle aus individuellen Quasielektronen komponiert ist. Die zugehörige Theorie der Quasielektronen beschreibt sie mit Hilfe lokalisierter Orbitale.

Für die mikroskopische Welt kann unsere Titelfrage jetzt wie folgt beantwortet werden :

Hierarchisch höhere Theorien können *im schwachen Sinne* auf die ersten Prinzipien der Quantenmechanik reduziert werden. Dazu ist allerdings eine Brechung der ganzheitlichen Symmetrie der fundamentalen Theorie notwendig. Dieser *schöpferische Vorgang* kann nicht aus der Fundamentaltheorie abgeleitet werden. Er ist aber mit deren *first principles* verträglich. Im *starken Sinne* gelingt eine Reduktion der Chemie auf Physik nicht. Jede Beschreibungsebene erfordert vielmehr ihre eigene Theorie. Ein *Theorienpluralismus* ist also ebenso unausweichlich wie erwünscht.



## Die Theorie der Stoffe, ein Stiefkind der modernen Forschung

Wenden wir uns in einem kurzen zweiten Abschnitt noch der eingangs erwähnten *stofflich-makroskopischen Materie* zu !

Der heutige Chemiker kann seine experimentelle Forschung auf eine vorzüglich fundierte Molekültheorie stützen, doch muß er sich bis heute mit den Rudimenten einer Theorie der Stoffe begnügen. Z.B. ist die Frage, ob man chemisch reine Stoffe molekular charakterisieren könne, noch keineswegs beantwortet worden. Flüssiges Wasser ist zwar ein reiner Stoff, kann aber nicht als eine Substanz angesehen werden, die aus  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen besteht. Ja, man weiß noch nicht einmal, wieviele und welche Anlagerungsstrukturen im flüssigen Wasser überhaupt alle vorkommen.

Eine der ersten Bemühungen um eine genuine Stofftheorie verdanken wir **Friedrich Wilhelm Ostwald**. Er selbst legte aber bald darauf seine eigenen Ansätze als veraltet beiseite, nachdem er sich 1909 zum Atomismus bekehrt hatte : “Ich habe mich überzeugt, daß wir seit kurzer Zeit in den Besitz der experimentellen Nachweise für die diskrete oder körnige Natur der Stoffe gelangt sind, welche die Atomhypothese seit Jahrhunderten, ja Jahrtausenden vergeblich gesucht hatte” [21]. Die Zeit war nicht reif für die Einsicht, daß sowohl die stoffliche, als auch die molekulare Sicht legitim und unentbehrlich sind und daß keine der anderen untergeordnet werden kann.

Heute wissen wir, daß die molekulare Sicht nur eine mögliche, aber nicht die einzig mögliche Sicht ist.

Als schönes Beispiel für eine Begriffsbildung, die einer atomistischen Denkweise nicht zugänglich ist, sei der von **Benoit Mandelbrot** in die Naturwissenschaften eingeführte Begriff des *Fraktals* erwähnt [22]. Fraktale sind geometrische Objekte mit extrem zerklüfteten Grenzflächen, welche in jedem beliebig feinen Maßstab noch strukturiert sind und mathematisch präzise durch stetige, aber nirgends differenzierbare Kurven oder Flächen beschrieben werden können. Ihnen kann eine *Hausdorff-Besicovitch-Dimension* zugeordnet werden, die in der Regel

nicht ganzzahlig ist (im Gegensatz zu der uns wohlvertrauten topologischen Dimension). Gewisse Fraktale haben eine selbstähnliche Struktur, d.h. sie sehen bei jeder beliebigen Vergrößerung qualitativ immer gleich aus.

Die obere **Abbildung** zeigt die erzeugende Folge für das sogenannte Kochsche Fraktal. Darunter ist die Approximation einer fraktalen Oberfläche durch Kochsche Kurven der Dimension 2.26 abgebildet. Solche Oberflächenstrukturen sind in der Chemie für die Theorie der Adsorption und der Katalyse wichtig geworden [23].

Primas schreibt : Ideale Fraktale kommen in der Natur so wenig vor wie die idealen Objekte der euklidischen Geometrie. Ein Blumenkohl ist weder eine Kugel noch ein Fraktal, aber für manche Zwecke ist die Idealisierung durch eine fraktale Beschreibung viel sinnvoller. Eine breitere Öffentlichkeit wurde auf die Fraktale erstmals im Jahre 1967 aufmerksam, als Mandelbrot in der Zeitschrift "Science" eine Arbeit mit dem Titel "Wie lang ist die Küste Britanniens ?" publizierte [24]. Diese Frage ist mit Hilfe der klassischen Geometrie nicht zu beantworten. Im Rahmen seiner fraktalen Geometrie gab Mandelbrot eine mathematisch präzise Antwort, welche auch die feinsten Zerklüftungen der Küste berücksichtigt.

Seit dieser Zeit sind vielen Naturwissenschaftlern plötzlich die Augen aufgegangen : Wo man hinsieht, überall Fraktale ! Überraschenderweise ist es nun möglich geworden, von der Form der Wolken, Schneeflocken, Blut- und Blattadern, Katalysatoroberflächen, Turbulenzen, Galaxien, Schwämme usw. in der Terminologie exakter Naturwissenschaften zu sprechen und Probleme in den Griff zu bekommen, über die man sich früher überhaupt nicht präzise verständigen konnte. Weder quantenmechanische Rechnungen noch neue Experimente waren dazu notwendig, lediglich eine gute Idee eines begnadeten und von reduktionistischen Vorurteilen unbelasteten Forschers.

## Vorläufige Schlußbemerkung

Es gibt also naturwissenschaftlich sinnvolle Fragen über die materielle Welt, die aus molekularer Sicht nicht gestellt werden können. Sie werden - wie Primas sagt - wie ein Stiefkind behandelt, weil uns dafür in der Sprache der Moleküle die Worte fehlen. Oder, um es mit den mahnenden Worten **Albert Einsteins** auszudrücken, mit denen er den jungen **Werner Heisenberg** kritisierte [28] :

“Erst die Theorie entscheidet darüber, was man beobachten kann.”

Hier könnte ich schließen. Doch möchte ich den heutigen Vortrag als statthafte Gelegenheit betrachten, noch eine *Reduktion ganz anderer Art* zur Sprache zu bringen.

Am Nachmittag beriet unser Fakultätsrat auch über den Fortbestand des 1969 in bemerkenswerter Weitsicht gegründeten “Lehrstuhls für Theoretische Chemie”. Zur Debatte steht auch ein Papier, das vorsieht, den Status des Faches Theoretische Chemie zu degradieren. In einer Fußnote dieses Plans ist vom “theoretisch-chemischen Aspekt” die Rede. Man versteht unsere Disziplin als Hilfswissenschaft, als Dienstleistungsunternehmen für Computerchemie, das sich den von experimenteller Seite vorzugebenden Aufgaben des “Molecular Modelling” zu widmen hat.

Erlauben Sie mir ein knappes persönliches Bekenntnis :

Es kann nicht im Sinne unserer gemeinsamen Fakultät sein, ein wesentliches, ja vielleicht grundlegendes, leider nur sehr kleines Institut vom Kanon der chemischen und pharmazeutischen Wissenschaften auszuschließen, oder auch nur in seiner Bedeutung zu schmälern. Die der Quantenchemie jüngst zuerkannte internationale Würdigung durch den Nobelpreis sollte uns vielmehr dazu ermuntern, den Anteil der Theorie in unserer dominant experimentellen Wissenschaft ähnlich wie in der Physik stärker zu gewichten. Oft sind die Untersuchungsgegenstände unseres Faches mit denjenigen der Nachbardisziplinen identisch. Dennoch hat die Theoretische Chemie ihre Forschungsintentionen *nach eigenem Ermessen* zu gestalten. Molekulare Modellierung kann dabei in der Tat nur als Teilaspekt gelten. Hinzu kommt, daß wir als bloße Service-Abteilung mit unserer sparsamen Ausstattung noch nicht einmal hinreichend ausgerüstet wären.

Ich weiß nicht, wie weit die heutigen Beratungen gekommen sind. Auf jeden Fall aber hat die hier versammelte interessierte Öffentlichkeit ein Recht zu erfahren, daß unserer Universität abermals schwerer Schaden droht, der auf Jahre hinaus irreparabel sein könnte. An die Kolleginnen und Kollegen mit Sitz und Stimme in unseren Fakultätsgremien appelliere ich, den hohen Rang der Theorie im Ensemble der chemisch-pharmazeutischen Wissenschaften anzuerkennen, und kurzfristige Abwertungsanträge abzulehnen.

## Skizze des EPR-Gedankenexperiments [4]

(in quantentheoretischer Terminologie)

- Fundamental für die Quantentheorie ist das Konzept des *Zustands*, charakterisiert durch eine *Zustandsfunktion*  $\psi(\mathbf{x})$  derjenigen Variablen  $\mathbf{x} \equiv \{x_1, x_2, \dots\}$ , mit denen das Verhalten des physikalischen Objekts (z.B. eines Elementarteilchens) *vollständig* beschrieben werden kann.
- Zu jeder beobachtbaren physikalischen Größe eines solchen Partikels gehört ferner ein (selbstadjungierter linearer) *Operator*  $O$ .
- Falls  $\psi(\mathbf{x})$  eine *Eigenfunktion* des Operators  $O$  mit dem zugehörigen (reellen) *Eigenwert*  $\omega$  ist, d.h. falls

$$O\psi(\mathbf{x}) = \omega \cdot \psi(\mathbf{x}), \quad (1)$$

so hat die physikalische Größe genau dann den Wert  $\omega$ , wenn das Teilchen sich im Zustand mit der Funktion  $\psi(\mathbf{x})$  befindet.

Man betrachte ein Gesamtsystem, das aus den Teilsystemen 1 und 2 besteht, die nur während einer beschränkten Zeit in Wechselwirkung miteinander stehen.  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  sei die Funktion, die das Verhalten des Gesamtsystems nach dem Kontakt der Teilsysteme *vollständig* beschreibt.

Ferner seien  $\alpha_1, \alpha_2, \dots$  die Eigenwerte und  $a_1(\mathbf{x}_1), a_2(\mathbf{x}_1), \dots$  die zugehörigen Eigenfunktionen einer Observablen  $A$  des ersten Teilsystems, wobei der Vektor  $\mathbf{x}_1$  für diejenigen Variablen steht, die zu dessen *vollständiger* Beschreibung gebraucht werden.

Entwickelt man die Zustandsfunktion  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  nach den unendlich vielen orthogonalen Eigenfunktionen des ersten Teilsystems :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i(\mathbf{x}_1) u_i(\mathbf{x}_2), \quad (2)$$

so haben die mit  $u_i(\mathbf{x}_2)$  bezeichneten Größen die Bedeutung linearer Entwicklungskoeffizienten. (Die Produktform repräsentiert das System zweier nicht-wechselwirkender Teile korrekt).

Es werde nun am Teilsystem 1 (nach der Wechselwirkung) eine genaue Messung der Observablen  $A$  ausgeführt. Als Ergebnis dieser Messung habe man den Eigenwert  $\alpha_m$  erhalten. Folglich befindet sich das erste Teilsystem in einem Zustand, der durch die Faktorfunktion  $a_m(\mathbf{x}_1)$

gegeben ist, und das zweite Teilsystem wird durch  $u_m(\mathbf{x}_2)$  definiert \* (*Reduktion des Wellenpakets* auf einen einzigen Term).

Durch die besondere Wahl der Meßgröße  $A$  wurde auch der Funktionsatz  $\{a_i(\mathbf{x}_1)|i = 1, 2, \dots\}$  festgelegt. Wäre diese Wahl hingegen auf eine andere Meßgröße  $B$  gefallen mit den Eigenwerten  $\beta_1, \beta_2, \dots$  und dem Satz korrespondierender Eigenfunktionen  $\{b_i(\mathbf{x}_1)|i = 1, 2, \dots\}$ , so hätte man die lineare Entwicklung wie folgt geschrieben :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \sum_{i=1}^{\infty} b_i(\mathbf{x}_1)v_i(\mathbf{x}_2), \quad (3)$$

mit den neuen Entwicklungskoeffizienten  $\{v_i(\mathbf{x}_2)|i = 1, 2, \dots\}$ .

Mißt man jetzt die Größe  $B$  und erhält z.B. den Eigenwert  $\beta_n$ , so weiß man, daß sich das erste System im Zustand der Eigenfunktion  $b_n(\mathbf{x}_1)$  befindet und das zweite System in einem durch den Faktor  $v_n(\mathbf{x}_2)$  charakterisierten Zustand.

Die Quantenmechanik liefert also zwei verschiedene Zustandsfunktionen für des Teilsystem 2 ( $u_m(\mathbf{x}_2)$  oder  $v_n(\mathbf{x}_2)$ ). **Beide können derselben Realität zugeordnet werden.**

Als nächstes weisen EPR nach, daß  $u_m(\mathbf{x}_2)$  und  $v_n(\mathbf{x}_2)$  Eigenfunktionen zweier nicht-kommutierender Operatoren entsprechender Meßgrößen  $P$  und  $Q$  sein können. Es wird jetzt angenommen, daß dies auch wirklich der Fall sei. Die zugehörigen Eigenwerte werden  $p_m$  und  $q_n$  genannt. Dann ist man imstande, entweder den genauen Wert von  $P$  (nämlich  $p_m$ ), oder den genauen Wert von  $Q$  (nämlich  $q_n$ ) zu prognostizieren, und zwar (ohne das zweite Teilsystem zu stören) durch Messung entweder von  $A$  oder von  $B$ . **Im ersten Fall ist  $P$  als real anzusehen, im zweiten Fall die Observable  $Q$ .** Dabei wurde doch gerade erst konstatiert, daß sowohl  $u_m(\mathbf{x}_2)$  als auch  $v_n(\mathbf{x}_2)$  zur gleichen Realität gehören.

---

\* Diese Tatsache allein kann uns durchaus noch unbeindruckt lassen [25]. Zwei verschiedenfarbige Bälle, weiß und schwarz, die man verpackt und ununterscheidbar vertauscht, bleiben auch dann korreliert, wenn beide beliebig weit voneinander getrennt werden. Entfernt man die Verpackung des einen, so kennt man gleichzeitig die Farbe des anderen Balles. Zunächst ist dabei nichts Rätselhaftes zu entdecken.

Zu Beginn ihres Gedankenexperiments glauben EPR aber bewiesen zu haben, daß nur eine der beiden folgenden Möglichkeiten wahr sein kann :

- (1.) Die quantenmechanische Beschreibung der Realität mit Hilfe der Zustandsfunktion ist unvollständig.
- (2.) Die Meßgrößen nicht-kommutierender Operatoren können nicht gleichzeitig real sein.

Ausgehend von der Annahme, daß die Zustandsfunktion die Wirklichkeit vollständig erfaßt, kam man zu dem Schluß, daß zwei Größen, die durch nicht-kommutierende Operatoren repräsentiert werden, durchaus gleichzeitig real sein können.

Die Negation von (1.) führt also unmittelbar zur Negation der einzig denkbaren Alternative (2.). Folglich stimmt die Annahme nicht.

**Die quantenmechanische Zustandsfunktion zur Beschreibung der Wirklichkeit kann also nicht vollständig sein.**

Seither spricht man auch von “verborgenen Variablen”. Durch sie sollte die durch die Zustandsfunktion unvollständige Beschreibung der physikalischen Realität komplettiert werden können.

Legt man als Denkmöglichkeit allerdings einen anderen Realitätsbegriff zugrunde, nämlich : “Zwei oder mehrere physikalische Observable können nur dann als gleichzeitig real angesehen werden, wenn sie auch gleichzeitig (und nicht wie bisher nacheinander) gemessen oder vorhergesagt werden können”, dann träfe der obige Schluß nicht zu. In dieser Vorstellung wären vielmehr  $P$  und  $Q$  niemals gleichzeitig (sondern immer nur eine von beiden Größen) real. Ihre Realisierung hinge dann davon ab, welche Messung am ersten Teilsystem vorgenommen wird. “Keine vernünftige Realitätsdefinition wird aber so etwas zulassen wollen”.

Der instantane Charakter wechselwirkungsfreier Fernkorrelationen im Sinne von EPR hat natürlich die naheliegende Vision beflügelt, daß diese auch instantane Informationsübertragungen zwischen den beiden Teilsystemen ermöglichen sollten. Zu beachten ist allerdings, daß das Ergebnis der Messung einer Observablen  $O$  im Teilsystem 1 vom Experimentator nicht vorherbestimmt werden kann. Dennoch gab es 1997 zum Thema “Quantenteleportation” Neues zu lesen (**Anton Zeilinger** u.a. : “*Experimental quantum teleportation*” [27]).

In einem Brief vom 11. September 1935 an **Karl Popper** erklärt **Albert Einstein** selbst (**Abbildung**) das EPR-Gedankenexperiment mit den folgenden Worten :

“Ich habe keine Exemplare meiner mit den Herren Rosen und Podolski zusammen verfaßten Arbeit hier, kann Ihnen aber kurz sagen, um was es sich handelt.

Man kann sich fragen, ob der statistische Charakter unserer experimentellen Befunde gemäß der heutigen Quantentheorie *erst durch die fremden Eingriffe inklusive Messungen veranlaßt wird*, während die Systeme als solche - durch eine  $\Psi$ -Funktion beschrieben - sich an sich deterministisch verhalten. Heisenberg liebäugelt mit einer solchen Auffassung, ohne sie konsequent zu vertreten. Man kann auch so fragen : Ist die  $\Psi$ -Funktion, die sich nach der Schrödingergleichung zeitlich deterministisch verändert, nicht als *vollständige* Beschreibung der physikalischen Realität aufzufassen, wobei lediglich der fremde (ungenau bekannte) Eingriff durch Beobachtung dafür verantwortlich ist, daß die Prognosen nur statistischen Charakter haben ?

Wir kommen zu dem Ergebnis, daß die  $\Psi$ -Funktion nicht als vollständige Beschreibung des physikalischen Zustandes eines Systems aufgefaßt werden kann. Wir betrachten ein Gesamtsystem, das aus den Teilsystemen A und B besteht, die nur während einer beschränkten Zeit in Wechselwirkung miteinander stehen.

Die  $\Psi$ -Funktion des Gesamtsystems vor der Wechselwirkung (z.B. Zusammenstoß zweier freier Teilchen) sei bekannt. Die Schrödingergleichung liefert dann die  $\Psi$ -Funktion des Gesamtsystems nach der Wechselwirkung.

Es werde nun am Teilsystem A (nach der Wechselwirkung) eine (vollständige) Messung ausgeführt, was aber in verschiedener Weise möglich ist, je nach den Variablen, die man (genau) mißt (z.B. Impuls oder Koordinate). Die Quanten-Mechanik liefert dann die  $\Psi$ -Funktion für das Teilsystem B, *und zwar verschieden, je nach der Wahl der Messung, die man an A ausgeführt hat*.

Da es aber ungereimt ist, anzunehmen, daß der physikalische Zustand von B davon abhängig sei, was für eine Messung ich an dem von ihm getrennten System A vornehme, so heißt dies, daß zu demselben physikalischen Zustande von B zwei verschiedene Zustandsfunktionen gehören. Da eine vollständige Beschreibung eines physikalischen



Zustandes notwendig eine eindeutige Beschreibung sein muß (abgesehen von Äußerlichkeiten wie Einheiten, Koordinatenwahl etc.), so kann die  $\Psi$ -Funktion nicht als die vollständige Beschreibung des Zustandes aufgefaßt werden” [26].

## Literaturhinweise :

1. Hans Primas : “Kann Chemie auf Physik reduziert werden ?”, *Chemie in unserer Zeit* **19** (1985), 109, 160.
2. Bertrand Russell : “Human Knowledge. Its Scope and Limits”, London (1948), 50.
3. Ernst Mach : “Prinzipien der Wärmelehre”, 2. Auflage (1900), 354.
4. Albert Einstein, Boris Podolsky und Nathan Rosen : “Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete ?”, *Phys. Rev.* **47** (1935), 777.
5. Erwin Schrödinger : “Discussion of Probability Relations Between Separated Systems”, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **31** (1935), 555.
6. Erwin Schrödinger : “Die gegenwärtige Situation in der Quantenmechanik”, *Naturwiss.* **23** (1935), 807, 823, 844.
7. Bernard D’Espagnat : “Quantentheorie und Realität”, *Spektrum der Wissenschaft* (1980), 69.
8. C. F. Clauser und A. Shimony : “Bell’s theorem : experimental tests and implications”, *Rep. Prog. Phys.* **41** (1978), 1881.  
A. Aspect : “Expériences basées sur les inégalités de Bell”, *J. Physique* **42** (1981), C2-63.  
A. Aspect, P. Grangier und G. Roger : “Experimental realization of Einstein-Podolsky-Rosen-Bohm Gedankenexperiment : A new violation of Bell’s inequalities”, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982), 91.  
A. Aspect, J. Dalibard und G. Roger : “Experimental test of Bell’s inequalities using time-varying analysers”, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982), 1804.
9. Ernst Peter Fischer : “Aristoteles, Einstein & Co. Eine kleine Geschichte der Wissenschaft in Porträts”, München (1995), 174.
10. Siegfried Heilenz : “Das Liebig-Museum in Gießen”, 3. Auflage, Gießen (1991).
11. Hans Rudolf Christen : “Grundlagen der organischen Chemie”, 4. Auflage, Aarau und Frankfurt (Main) (1977), 246.
12. Linus Pauling : “Chemie. Eine Einführung”, 7. Auflage, Weinheim (1967), 208.
13. Richard F. W. Bader : “Atoms in Molecules. A Quantum Theory”, Oxford (1990).
14. M. Born und J. R. Oppenheimer : “Zur Quantentheorie der Molekeln”, *Ann. Physik* **84** (1927), 457.

15. Paul A. M. Dirac : “Quantum mechanics of many-electron systems”, *Proc. Roy. Soc. London A* **123** (1929), 713.
16. Warren J. Hehre, Leo Radom, Paul v. R. Schleyer, John A. Pople : “Ab Initio Molecular Orbital Theory”, New York (1986).
17. Hohenberg und Walter Kohn : *Phys. Rev. B* **136** (1964), 864.
18. ?
19. H. Hartmann : “Die Bedeutung quantenmechanischer Modelle für die Chemie”, *Experientia (Suppl.)* **9** (1964), 94.
20. C. Edmiston und K. Ruedenberg : *Rev. Mod. Phys.* **35** (1963), 457.  
W. England, L. S. Salmon und K. Ruedenberg : “Localized molecular orbitals : A bridge between intuition and molecular quantum mechanics”, *Fortschritte der chemischen Forschung* **23** (1971), 31.
21. W. Ostwald : “Grundriß der Allgemeinen Chemie”, 4. Auflage, Leipzig (1909), III.
22. B. B. Mandelbrot : “The fractal geometry of nature”, Freeman, San Francisco (1982).
23. P. Pfeifer : “Fractal dimension as working tool for surface-roughness problems”, *Appl. Surface Sci.* **18** (1984), 146.
24. B. B. Mandelbrot : “How Long Is the Coast of Britain ? Statistical Self-Similarity and Fractional Dimension”, *Science* **156** (1967), 636.
25. J. S. Bell : “Speakable and unspeakable in quantum mechanics”, Cambridge (1987), 139.
26. Karl R. Popper : “Logik der Forschung”, Mohr (Siebeck), Tübingen, 5. Auflage (1973), 412.
27. D. Bouwmeester et al. : *Nature* **390** (1997), 575.
28. Zitiert nach W. Heisenberg : “Der Teil und das Ganze”, Piper, München (1969), 92.

## **Kann Chemie auf Physik reduziert werden ?**

Was ist Chemie ?

Was ist Physik ?

Was ist Reduktionismus ?

Das Ende des Atomismus

Die Quantenmechanik ist eine ganzheitliche Theorie

Der Atomismus in der Chemie

Die absolute Quantenchemie

Der Siegeszug der absoluten Quantenchemie

Das Baukastenprinzip der Chemie

Lokalisierte Orbitale und Quasielektronen

Antwort auf die Titelfrage.

Reduktion und Emergenz in der molekularen Hierarchie

Die Theorie der Stoffe, ein Stiefkind der modernen Forschung

Anhang : Skizze des EPR-Gedankenexperiments  
(in quantentheoretischer Terminologie)

**Chemie** handelt vom **Verhalten der Materie**.

**Physik** enthält die **Lehre von den elektromagnetischen Kräften**.

Erkenntnistheoriker unterscheiden **Theoriereduktion im starken** und **im schwachen Sinn** :

Ein Phänomen heißt **im starken Sinn** auf eine fundamentale Theorie reduziert, wenn es im vollen Umfang und ohne Näherungen aus den ersten Prinzipien dieser Theorie **hergeleitet** werden kann.

Falls ein Phänomen zwar **verträglich** ist mit den *first principles* einer Theorie, aus dieser aber nur durch zusätzliche Annahmen oder durch in sich konsistente Approximationen hergeleitet werden kann, dann spricht man von einer **Reduktion im schwachen Sinne**.

“Kann das Verhalten der Materie vollumfänglich aus einer Theorie der elektromagnetischen Kräfte erklärt werden ?”

Bereits das 1925 formulierte **Antisymmetrieprinzip Wolfgang Paulis** impliziert, daß die für die Chemie besonders wichtigen **Elektronen keine Individualität**, somit auch keine substanzhafte Existenz besitzen. Sie sind vielmehr **ununterscheidbar**.

Es gibt experimentelle Evidenz für die universelle Existenz von **wechselwirkungsfreien Fernkorrelationen**.

Mit Schrödinger nennen wir wechselwirkungsfreie Systeme in Korrelationszuständen **verschränkte Systeme**. Die nicht durch direkte Wechselwirkungen verursachten Korrelationen in verschränkten Systemen nennen wir **Einstein-Podolsky-Rosen-Korrelationen** oder kurz EPR-Korrelationen.

Die Welt ist ein total verschränktes System, doch muß in jeder Beschreibung der Welt die Existenz nichtverschränkter Systeme postuliert werden.

Wir bilden mit den Objekten unserer Beobachtung (und diese untereinander) ein unteilbares, holistisches Ganzes.

Verbindungen sind aus chemischen Elementen zusammengesetzt. Elementsymbole und -verwandtschaften können dem "Periodensystem" entnommen werden. Elemente werden als reine Stoffe aufgefaßt, die sich durch keine Umsetzung in noch einfachere Grundsubstanzen zerlegen lassen. Mikroskopisch heißt das : Moleküle bestehen aus Atomen, den elementaren Partikeln der Chemie.

Bruttoformeln (z.B.  $C_2H_6$  für den Kohlenwasserstoff Ethan,  $C_2H_4$  für Ethen,  $C_2H_2$  für Ethin) sind Ausdruck der Tatsache, daß verschiedene Elemente sich immer in konstanten, ganzzahligen (und oft auch multiplen) Proportionen zu neuen reinen Stoffen verbinden. Mikroskopisch symbolisieren sie die Molekülzusammensetzung.

Verknüpfungsformeln werden notwendig, wenn man verschiedene Verbindungen gleicher Bruttoformel (Isomere) zu unterscheiden hat. In mikroskopischer Interpretation beschreiben sie die Molekültopologie. Z.B. gehören zur Bruttoformel  $C_2H_6O$  sowohl die Verknüpfungsformel des Dimethyläthers  $H_3C-O-CH_3$  als auch diejenige des Ethanols  $HO-CH_2-CH_3$ .



Strukturformeln sind erforderlich, um die Händigkeit (Enantiomerie) mancher isomerer Verbindungen zu erfassen. Sie postulieren eine Molekülgeometrie.

Die meist verwendeten Strukturformeln drücken valenztheoretische Abzählregeln bereits recht gut aus. Kohlenstoffatome z.B. gehen nach diesen Vorstellungen chemische Bindungen ein, um ein gesättigtes, stabiles "Valenzelektronen-Oktett" zu erzielen. Das führt zur Ausbildung von Einfach-, Doppel- und Dreifach-Bindungen wie bei den prototypischen Molekülen Ethan  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ , Ethen  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  und Ethin  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ . Der Valenzstrich repräsentiert dabei ein Elektronenpaar.

Atome und Moleküle haben eine Gestalt. Diese ist Ausdruck ihrer Elektronendichteverteilung (elektronische Struktur).

Es ist möglich, der quantenphysikalisch-holistischen Theorie eine atomistische Interpretation aufzuprägen. Ein Chemiker, der so verfährt, wird zum **fabricator mundi** : indem er seinen Gegenstand beschreibt, erzeugt er ihn überhaupt erst.

Theoretisch kann die skizzierte Hierarchie der Molekülbegriffe aus der holistischen Quantenphysik deduziert werden, indem man von existierenden EPR-Korrelationen a priori absieht (“Theoriereduktion im schwachen Sinne”).

Ohne Quantenmechanik sind chemische Phänomene nicht zu verstehen.

Das allen Chemikern wohlvertraute und fruchtbare **Baukastenprinzip** ist der absoluten numerischen Quantenchemie immer noch fremd.

**Ketonmoleküle** wie z.B.

das Propanon  $\text{H}_3\text{C-CO-CH}_3$ ,

das Butanon  $\text{H}_3\text{C-CO-CH}_2\text{-CH}_3$ ,

das Acetophenon  $\text{H}_5\text{C}_6\text{-CO-CH}_3$ ,

das Benzophenon  $\text{H}_5\text{C}_6\text{-CO-C}_6\text{H}_5$ ,

das Diacetyl  $\text{H}_3\text{C-CO-CO-CH}_3$  usw.

besitzen als gemeinsames Strukturmerkmal die **Carbonylgruppe**  $\text{-CO-}$ .

Solche **funktionelle Gruppen** sind oft charakteristisch für chemische Stoffklassen :

$\text{-CH}_2\text{OH}$  für die (primären) **Alkohole**,

$\text{-CHO}$  für die **Aldehyde**,

$\text{-COOH}$  für die **Carbonsäuren** usw.

Ist es möglich, der absoluten Quantenchemie Bedingungen aufzuerlegen, die zum Baukastenprinzip der Chemie führen ?

Funktionen, die nur von den Koordinaten einzelner Elektronen abhängen, heißen auch **Orbitale**. Sie haben zunächst nur den Rang mathematischer Hilfsgrößen, die dazu dienen, eine einfache Darstellung der elektronischen Zustandsfunktion des Moleküls zu erzeugen. Eine darüber hinausgehende Bedeutung haben Orbitale in der absoluten Quantenchemie nicht.

Antwort auf die Titelfrage

“Kann Chemie auf Physik reduziert werden ?” :

Hierarchisch höhere Theorien können **im schwachen Sinne** auf die ersten Prinzipien der Quantenmechanik reduziert werden. Dazu ist allerdings eine Brechung der ganzheitlichen Symmetrie der fundamentalen Theorie notwendig. Dieser **schöpferische Vorgang** kann nicht aus der Fundamentaltheorie abgeleitet werden. Er ist aber mit deren *first principles* verträglich.

Im **starken Sinne** gelingt eine Reduktion der Chemie auf Physik nicht. Jede Beschreibungsebene erfordert vielmehr ihre eigene Theorie. Ein **Theorienpluralismus** ist also ebenso unausweichlich wie erwünscht.

Heute wissen wir, daß die molekulare Sicht nur eine mögliche, aber nicht die einzig mögliche Sicht ist.

“Erst die Theorie entscheidet darüber, was man beobachten kann.” (Albert Einstein)