

# Die Theoretische Chemie auf dem Weg zu einer Theorie der Chemie

Von Anton Amann\* und Werner Gans\*

In der Chemie sind quantenmechanische und klassische Aspekte von Bedeutung; dieser Situation muß die Theoretische Chemie gerecht werden. Klassische Größen, mit denen der Chemiker zu tun hat, sind etwa Temperatur und chemisches Potential von Substanzen oder Chiralität, Knotentypus und Tertiärstruktur von Molekülen. Derartige klassische Konzepte folgen aus der traditionellen Quantenchemie ebensowenig wie die Theorien komplexer chemischer Prozesse (z.B. Adsorption, heterogene Katalyse) und makroskopischer Systeme. Zur Diskussion klassischer Größen und großer Systeme liefert die algebraische Quantenmechanik den allgemeinen Rahmen. Daneben existieren andere Ansätze zur theoretischen Behandlung chemischer Probleme, die sich unter den Stichworten „Fraktale“, „chaotische Bewegung“, „Quasikristalle“ und „Knotentheorie“ zusammenfassen lassen. Die Verwandtschaft und der Zusammenhang dieser vier Forschungsrichtungen untereinander und mit der algebraischen Quantenmechanik sowie ihre Bedeutung für die Theoretische Chemie wurden 1987 auf einem Workshop diskutiert (siehe [1]). In einer durch diese Forschungsrichtungen erweiterten Theoretischen Chemie wird der Molekülbegriff nicht mehr dieselbe zentrale Rolle spielen wie in der Quantenchemie. Es ist sinnvoll, gerade in der Theorie großer Systeme komplementäre Betrachtungsweisen einzuführen: Den Molekülbegriff des Chemikers gibt es weder bei der Beschreibung von ungeordneten Strukturen durch Fraktale noch im thermodynamischen Limes der algebraischen statistischen Mechanik.

## 1. Einleitung

Den letzten großen Aufschwung verdankt die Theoretische Chemie der Quantenmechanik; Hand in Hand mit der Entwicklung der Computertechnik entstand die Quantenchemie, die es ermöglicht, Moleküleigenschaften sehr genau zu berechnen. Darüber ist vieles, was gleichermaßen zur Chemie gehört, bei den Theoretikern in Vergessenheit geraten: Der Substanzbegriff, die Stoffklassen und die Aggregatzustände gehören dazu ebenso wie Bemühungen um ein theoretisches Verständnis der Chiralität oder makroskopischer Eigenschaften von großen Systemen. Der Kontakt zu traditionellen theoretischen Gebieten der Chemie wie Thermodynamik und chemische Kinetik ist gering, die quantenchemische Behandlung kinetischer Probleme steht wegen der Vielfalt chemischer Reaktionen ganz am Anfang. Im Lauf der Zeit wurden in der Quantenchemie eine ganze Reihe von Modellen entwickelt (MO, VB, Hückel, „Coupled Electron Pair Approximation“ (CEPA) und viele mehr), die zwar alle eine quantenmechanische Basis haben, aber immer auf eine spezielle Situation zugeschnitten sind und häufig Approximationen enthalten, die weniger von der physikalischen oder chemischen Intuition als von den Rechenmöglichkeiten diktiert sind. Auf diese Weise gehen wesentliche Inhalte der Quantenmechanik verloren, Modelle sind daher viel weniger als eine Theorie, im besten Fall sind sie eine gute Karikatur eines physikalischen oder chemischen Systems. Für die tägliche Arbeit des Na-

turwissenschaftlers sind Modelle nützlich oder anregend (z.B. das Ising-Modell, das Debye-Hückel-Modell für Solvatationshüllen von Ionen, die Modelle für die Elektronegativität), sie sind aber nie richtig oder falsch.

Eine Theorie hingegen erhebt einen ernstzunehmenden Wahrheitsanspruch und ist durch drei Punkte charakterisiert:

- einen mathematischen Formalismus (garantiert die Widerspruchsfreiheit)
- einen klar abgegrenzten Gültigkeitsbereich („universe of discourse“, also weit mehr als eine spezielle Situation)
- eine Interpretation

Im Falle der Quantenmechanik sind das etwa der Hilbert-Raum-Formalismus, die Beschränkung auf die Organisationsformen der molekularen Materie und eine Interpretation, die es dem Chemiker ermöglicht, in gleicher Weise von großen wie von kleinen Systemen zu sprechen.

Die Quantenmechanik hat als am besten ausgearbeitete Theorie einen großen regulativen Einfluß; das betrifft zunächst ganz allgemein die formalen Anforderungen, die man an andere Theorien stellen muß. Vor allem sollten aber diese anderen, in der Regel klassischen Theorien und Observablen in einem gewissen, jeweils zu spezifizierenden Sinne mit der Quantenmechanik verträglich sein. Theorieentwicklung geschieht auf vielen Ebenen, daher werden in Abschnitt 3 vier moderne und für die Theoretische Chemie wichtige Gebiete vorgestellt. In den Abschnitten 2 und 4 werden Gründe genannt, warum die in vielerlei so erfolgreiche numerische Quantenchemie mit ihrer molekularen Sicht der Chemie nicht für alle Phänomene, die eine theoretische Deutung erfordern, zuständig ist. Die Auswahl der in Abschnitt 3 vorgestellten Gebiete ist sicherlich nicht er-

[\*] Dr. A. Amann  
Laboratorium für Physikalische Chemie, ETH-Zentrum  
CH-8092 Zürich (Schweiz)

Dr. W. Gans  
Fachbereich Chemie der Freien Universität  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

schöpfend, sie soll aber die Richtung zeigen, in die sich die Theoretische Chemie bewegen muß, wenn sie in der so reichen chemischen Phänomenologie Ordnung schaffen und Zusammenhänge herstellen will.

## 2. Klassische Größen in der Chemie

Die Chemie hat einen enormen Anteil an empirisch gewonnenem Wissen. Dieses Wissen wurde zunächst einmal ohne den theoretischen Hintergrund der Quantenmechanik gesammelt und gedeutet. Die meisten Begriffe, die der Chemiker verwendet, sind denen klassischer physikalischer Theorien verwandt oder von dort entlehnt. Temperatur, chemisches Potential, Chiralität, Knotentypus von Polymeren (z. B. eines DNA-Moleküls) und das Kerngerüst von Molekülen sind Beispiele dafür.

Die Quantenmechanik in ihrer ursprünglichen Neumannschen Kodifizierung (Hilbert-Raum-Quantenmechanik)<sup>[2]</sup> hat mit den genannten Begriffen nur wenig zu tun. Mit ihr können Größen der klassischen Physik nicht beschrieben werden (vgl. den Anhang am Ende dieses Abschnitts). Allerdings hat von Neumann selbst mit seinen späteren Arbeiten über die Theorie der Operatoralgebren den Grundstein für eine Erweiterung des Formalismus der Quantenmechanik gelegt.

Klassische Größen oder Observable zeichnen sich dadurch aus, daß sie in *jedem* Zustand des betrachteten Systems einen scharfen Wert haben, d. h. sie lassen sich dispersionsfrei messen. Das gilt bekanntlich nicht für die quantenmechanischen Observablen (Operatoren) Ort  $\mathbf{Q}$  und Impuls  $\mathbf{P}$ , deren Eigenschaften durch die Heisenbergsche Unschärferelation bestimmt werden:  $[\mathbf{Q}, \mathbf{P}] = \mathbf{Q}\mathbf{P} - \mathbf{P}\mathbf{Q} = i\hbar \mathbf{1}$ , d. h.  $\mathbf{Q}$  und  $\mathbf{P}$  kommutieren nicht. Klassische Observable hingegen kommutieren nicht nur untereinander, sondern auch mit allen anderen Observablen, die sonst noch zum System gehören. Erweitert man die Menge der Observablen aus mathematischen Gründen zu einer Algebra, so sagt man, die klassischen Observablen befinden sich im Zentrum dieser Algebra (näheres siehe Anhang). Besteht eine Algebra der Observablen nur aus dem Zentrum, so hat man eine vollständig klassische Theorie – die klassische Punktmechanik lässt sich zum Beispiel so darstellen (Koopman-Formalismus<sup>[3]</sup>). In der Chemie haben klassische Theorien und die Quantenmechanik einen vergleichbaren Stellenwert; die Nichtexistenz von klassischen Größen widerspricht ohnehin der Erfahrung des Chemikers.

Chemische Systeme lassen sich allgemein durch die Observablen (was kann man beobachten?) und die Dynamik (was passiert im Lauf der Zeit?) charakterisieren. Wie man durch Einbeziehen von Systemen mit (unendlich) vielen Freiheitsgraden und entsprechende Verallgemeinerung der Quantenmechanik (siehe Anhang) auch klassische Observable erhält und was für Folgen das für die möglichen Zustände des Systems hat, soll am Beispiel der Chiralität von Molekülen erläutert werden.

Chirale Moleküle, z. B. die Aminosäure Alanin, sind immer entweder links- oder rechtsdrehend ( $D,L$ ;  $R,S$ ;  $+/-$  je nach Terminologie). Bezeichnen  $\Psi_D$  und  $\Psi_L$  entsprechende Grundzustandsvektoren, so existiert nach den Regeln der Hilbert-Raum-Quantenmechanik auch deren Su-

perposition  $\Psi_0 \stackrel{\text{def}}{=} 1/\sqrt{2}(\Psi_D + \Psi_L)$ . Der durch  $\Psi_0$  beschriebene totalsymmetrische (reine) Grundzustand wurde aber experimentell nicht nachgewiesen. Möglicherweise existiert er, ist aber kurzlebig und instabil. Eine experimentelle Nachweismethode wurde von Quack<sup>[4]</sup> vorgeschlagen. Man beachte, daß  $\Psi_0$  nichts mit dem sehr wohl existierenden und durch einen Dichteoperator beschriebenen Racemat zu tun hat. Ein Vorschlag zur Lösung der skizzierten Problematik ist, die Fiktion eines isolierten Moleküls nicht mehr aufrechtzuerhalten. Schließlich ist jedes Molekül an das Strahlungsfeld gekoppelt. Das Einbeziehen des Strahlungsfeldes (ein System unendlich vieler Bosonen) führt zu einer qualitativ völlig neuen Diskussion des molekularen Systems. Als wesentliches Stichwort sei hier die „Infrarotsingularität“ genannt. Die konzeptuell klaren Probleme dieses Ansatzes sind im mathematischen Detail noch nicht gelöst. Es ergibt sich (vereinfacht gesprochen) folgendes Bild<sup>[5,6]</sup>: Falls die Differenz zwischen den beiden tiefsten Eigenwerten des molekularen Hamilton-Operators klein genug ist – die entsprechenden Eigenzustände sind dann fast entartet –, findet man für das Gesamtsystem (Molekül + Strahlungsfeld) zwei Grundzustände, die unter Rauminvolution ineinander übergehen und deshalb chiral sind. Die entsprechenden chiralen Zustandsvektoren befinden sich in verschiedenen Sektoren (siehe Anhang) und dürfen deshalb nicht superponiert werden. Die Bedingung der Fast-Entartung der molekularen Eigenzustände ist wichtig; sie ist beispielsweise für Alanin, nicht aber für das potentiell chirale Ammoniak-Derivat NHDT erfüllt. Der Übergang von Alanin zu NHDT entspricht also einer Art qualitativen Sprung. Für Alanin läßt sich eine klassische Chiralitätsobservable angeben. Diese kommutiert mit allen anderen Observablen und hat die dispersionsfreien Werte  $+1$  oder  $-1$ , je nachdem, ob der untersuchte Zustand linkshändig ist. Hingegen verhalten sich NHDT und Ammoniak auch nach Kopplung mit dem Strahlungsfeld wie isolierte Moleküle, d. h. der totalsymmetrische, durch  $\Psi_0$  beschriebene Zustand existiert. „Chirale“ Zustände von Ammoniak sind quantenmechanisch aber nicht verboten und in aufwendigen Molekularstrahlexperimenten auch experimentell präpariert worden. Es handelt sich dabei um nichtstationäre, der  $\text{NH}_3$ -„Pyramide“ des Chemikers entsprechende Zustände.

Die Instabilität des totalsymmetrischen Grundzustandes eines chiralen Moleküls läßt sich vielleicht auch auf andere Einflüsse, z. B. auf Stöße von Nachbarmolekülen, zurückführen. Will man den durch  $\Psi_0$  beschriebenen Zustand experimentell präparieren, so müssen alle derartigen Einflüsse abgeschirmt werden. Ein interessanter Aspekt der Diskussion sind die nicht inversionsinvarianten Terme im Hamilton-Operator, die dem „schwachen neutralen Strom in Atomkernen“ entsprechen (vgl. [4]). Die Kopplung von Molekülen an ihre Umgebung und insbesondere an das Strahlungsfeld ist unabhängig von der Chiralitätsproblematik interessant und wichtig. Erst dadurch entstehen die „Quasimoleküle“ des Chemikers mit partiell klassischen Eigenschaften.

Wie die Chiralität (von Molekülen) ist die Temperatur (von Substanzen) ein Beispiel für eine klassische Observable. Dementsprechend sind Superpositionen von thermischen Gleichgewichtszuständen unterschiedlicher Temperatur verboten<sup>[7]</sup>. Auch der Knotentypus eines (DNA-)Mo-

leküls ist vom Begrifflichen her ein gutes Beispiel für eine chemisch relevante klassische Observable: Superpositionen von Molekülen mit unterschiedlicher Verknotung (siehe Abschnitt 3) werden experimentell nicht beobachtet. Der Knotentyp eines Moleküls ist klar und eindeutig (dispersionsfrei) festgelegt. Wie man hier zu einer klassischen Observablen gelangt, ist jedoch noch völlig ungeklärt. Immerhin zeigen die Beispiele Chiralität und Temperatur (unter anderen), daß man klassische Observable ohne ad-hoc-Regeln mit Hilfe des erweiterten quantenmechanischen Formalismus herleiten kann. In diesen beiden Fällen spielt übrigens die große (unendliche) Anzahl an Freiheitsgraden des Strahlungsfeldes bzw. des makroskopischen thermodynamischen Systems eine entscheidende Rolle bei der Entstehung der jeweiligen klassischen Observablen.

## Anhang

Zugrunde gelegt wird der Hilbert-Raum  $\mathcal{H}$  der Zustandsvektoren  $\Psi$ , auf dem ein Skalarprodukt definiert ist. Observable wie der Ort  $Q$  und der Impuls  $P$  werden grundsätzlich durch (selbstadjugierte) lineare Operatoren, d. h. lineare Abbildungen des Hilbert-Raumes in sich selbst, beschrieben. Im Fall der Quantenmechanik kann man zeigen, daß zu jedem nichttrivialen Operator  $A$  auf  $\mathcal{H}$  ein Zustandsvektor  $\Psi \in \mathcal{H}$  existiert, für den der Erwartungswert  $\langle \Psi, A\Psi \rangle$  nicht dispersionsfrei ist, d. h.  $\langle \Psi, A^2\Psi \rangle \neq \langle \Psi, A\Psi \rangle^2$ . (Ein Operator heißt nichttrivial, wenn er kein skalares Vielfaches des Einheitsoperators  $I$  auf  $\mathcal{H}$  ist.) Die traditionelle Quantenmechanik, die alle (beschränkten) linearen Operatoren auf  $\mathcal{H}$  zuläßt, hat also keinen Platz für dispersionsfreie = klassische Observable, und alle Operatoren haben die merkwürdige Eigenschaft, die man aus der Heisenbergschen Relation für Orts- und Impulsoperatoren ( $Q$  und  $P$ ) kennt:  $[Q, P] = QP - PQ = i\hbar I$ . Es gibt also zu jedem nichttrivialen Operator  $A$  auf  $\mathcal{H}$  immer einen Operator  $B$ , so daß  $[A, B] = AB - BA$  nicht verschwindet, d. h.  $A$  und  $B$  nicht kommutieren.

Eine \*-Algebra von Operatoren ist unter der Addition und Multiplikation von Elementen sowie der Multiplikation mit (komplexen) Skalaren und der Bildung des Adjungierten eines Operators ( $A \rightarrow A^*$ ) abgeschlossen. Die Menge  $\mathcal{B}(\mathcal{H})$  aller linearen (beschränkten) Operatoren auf einem Hilbert-Raum  $\mathcal{H}$  ist eine \*-Algebra. Sie ist die Observablenalgebra der traditionellen Quantenmechanik. In der verallgemeinerten (algebraischen) Quantenmechanik läßt man beliebige \*-Unteralgebren der Algebra  $\mathcal{B}(\mathcal{H})$  als Observablenalgebren zu. Selbstverständlich beschreiben nicht alle Elemente (Operatoren) einer Observablenalgebra physikalisch relevante Größen<sup>[8-10]</sup>.

Ist  $\mathcal{M}$  eine Observablenalgebra eines physikalischen Systems, so befinden sich dessen klassische Observable<sup>[8-12]</sup> im Zentrum  $\mathcal{Z}(\mathcal{M})$  von  $\mathcal{M}$ , das folgendermaßen definiert ist:

$$\mathcal{Z}(\mathcal{M}) \stackrel{\text{def}}{=} \{A \in \mathcal{M} \mid AB = BA \text{ für alle } B \in \mathcal{M}\}$$

Im Zentrum sind also diejenigen Operatoren von  $\mathcal{M}$ , die mit allen Operatoren kommutieren. Meistens ist  $\mathcal{Z}(\mathcal{M})$  nur ein Teil von  $\mathcal{M}$ . Gilt dagegen  $\mathcal{Z}(\mathcal{M}) = \mathcal{M}$ , so nennt man die Algebra  $\mathcal{M}$  kommutativ. Die klassische Mechanik hat solch eine kommutative Algebra der Observablen, insbesondere gibt es dort keine Unschärferelation für Ort und Impuls<sup>[8, 9]</sup>.

Sobald in einer Observablenalgebra  $\mathcal{M}$  klassische Observable existieren, hat das Folgen für die Struktur des Hilbert-Raumes: Er zerfällt in Sektoren, die durch eine „Superauswahlregel“ getrennt sind. Diese Sektoren werden durch die möglichen dispersionsfreien Werte der klassischen Observablen indiziert, und die Superauswahlregel bedeutet, daß Übergangswahrscheinlichkeiten der

Form  $|\langle \Psi_i, A\Psi_k \rangle|^2$  mit  $\Psi_i \in \mathcal{H}_i$ ,  $\Psi_k \in \mathcal{H}_k$  und  $\mathcal{H}_i, \mathcal{H}_k$  = verschiedene Sektoren von  $\mathcal{H}$  für alle Operatoren  $A \in \mathcal{M}$  verschwinden. Demnach entspricht der formal nach dem üblichen Superpositionsprinzip für Zustände gebildete Zustandsvektor  $\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_k$ ,  $c_1, c_2 \in \mathbb{C}$  (nach Normierung) keinem reinen Zustand, sondern einem Gemisch:

$$\langle \Psi | A\Psi \rangle = |c_1|^2 \langle \Psi_1 | A\Psi_1 \rangle + |c_2|^2 \langle \Psi_k | A\Psi_k \rangle, \quad A \in \mathcal{M}$$

Der Vektor  $\Psi$  beschreibt beispielsweise ein Racemat (ein Ensemble), nicht aber die kohärente Superposition von chiralen Zuständen eines Einzelmoleküls. Mit anderen Worten: Klassische Observable schränken die universelle Gültigkeit des Superpositionsprinzips für Zustandsvektoren ein<sup>[9]</sup>.

## 3. Neue theoretische Konzepte in der Chemie

Die in Abschnitt 2 dargestellte Erweiterung der Quantenmechanik eröffnet also die Möglichkeit, große Systeme und klassische Eigenschaften zu beschreiben. Nun haben sich aber zur Beschreibung makroskopischer Objekte und solcher mit vielen Freiheitsgraden schon früher von der Quantenmechanik unabhängige theoretische Ansätze entwickelt. Was chemisch relevante Systeme betrifft, so ist man gerade in der letzten Zeit durch die Einführung von theoretischen Konzepten wie „Fraktalen“, „Quasikristallen“ und „chaotischer Bewegung bei stark gekoppelten Systemen“ ein großes Stück vorangekommen. Diese Konzepte sind nicht völlig voneinander unabhängig: Das stochastische Moment spielt eine große Rolle, aber nicht in dem Sinn, daß jegliche Symmetrie zerstört würde; Selbstähnlichkeit und Skalierungsinvarianz sind Bindeglieder zwischen den drei Gebieten und lassen sich auch in Relation bringen zu den kritischen Exponenten der Theorie der Phasenübergänge<sup>[13, 20]</sup>. Im folgenden soll jedes dieser Gebiete zusammen mit Anwendungsmöglichkeiten vorgestellt werden.

### 3.1. Fraktale

Fraktale sind als Objekte der Mathematik, wenn auch nicht unter diesem Namen, schon lange bekannt<sup>[14]</sup>, haben jedoch ihren Eingang in die Naturwissenschaften erst in den siebziger Jahren gefunden<sup>[15-17]</sup>. Charakteristisch für ein fraktales Gebilde ist, daß die üblichen Methoden zur Bestimmung der Länge oder Fläche versagen; es existiert kein Maßstab, mit dem man das Fraktal ausmessen könnte und zu einem endlichen Wert käme. Vergrößert oder verkleinert man ein Fraktal, so findet man beständig dasselbe Muster wieder; man spricht daher von Skalen- oder Dilationsinvarianz und von Fraktalen als selbstähnlichen Strukturen.

Am Sierpiński-Gitter (Abb. 1) lassen sich die erwähnten Eigenschaften sehr gut ablesen. Die Selbstähnlichkeit entsteht durch folgende Konstruktionsvorschrift: Startpunkt ist ein gleichseitiges Dreieck der Seitenlänge 2, das drei kleinere, aufwärts gerichtete Dreiecke der Seitenlänge 1 enthält. In die drei aufwärts gerichteten Dreiecke wird nun je ein die Seiten halbierendes, auf der Spitze stehendes Dreieck eingesetzt, wodurch man das ursprüngliche Muster mit halb so großer Skala dreifach erhält. Durch N-fache Wiederholung erhält man die N-te Stufe des

Sierpiński-Gitters. Das Sierpiński-Gitter selbst entsteht durch unendlich oft durchgeführte Iteration und ist zu verstehen als Teildreieck in einer Hierarchie von immer größer werdenden Dreiecken, da dasselbe Muster in jedem Maßstabsbereich wiederkehren muß. Im Unterschied zu den regulären Gittern, d. h. solchen mit Elementarzelle wie

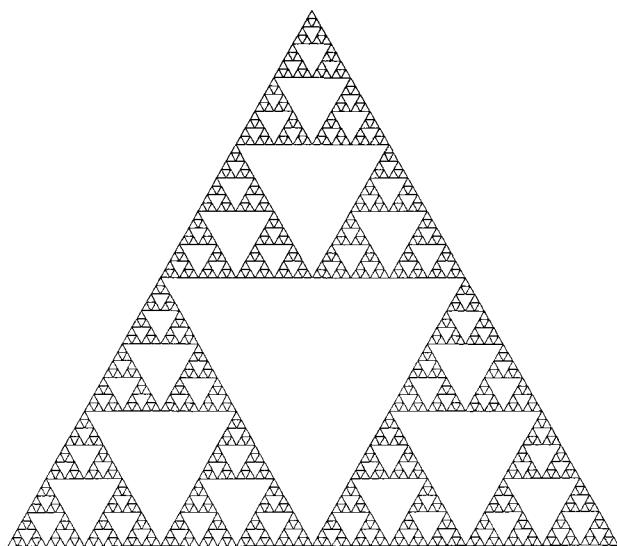


Abb. 1. Das Sierpiński-Gitter nach der sechsten Iteration.

die Kristallgitter, ist das Sierpiński-Gitter nicht mehr translationsinvariant. Das hat Folgen: Bei regulären (zweidimensionalen) Gittern ist die Zahl der Gitterpunkte in einer Kugel mit Radius  $R$  proportional zu  $R^d$  mit  $d=2$ . Für das Sierpiński-Gitter gilt ein ähnliches Potenzgesetz,  $N(R) \sim R^{\bar{d}}$ , jedoch ist hier  $\bar{d} = \ln 3 / \ln 2 = 1.584 \dots$ , also kleiner als die Dimension  $d$  des einbettenden Raumes und vor allem nicht ganzzahlig. (Man erhält dieses Potenzgesetz, indem man sich auf Dreiecke einer bestimmten, aber beliebigen Größe als Maßstab festlegt und dann alle Gitterpunkte in einem Kreis mit Radius  $R$  zählt, wobei allerdings Punkte, die auf einem kleineren als dem Maßstabsdreieck liegen, nicht berücksichtigt werden.) Die Zahl  $\bar{d}$  heißt die *fraktale Dimension* des Gitters und ist für ein gegebenes Objekt ein universelles Charakteristikum. Für spätere Anwendungen soll beim Sierpiński-Gitter noch eine zweite charakteristische Dimension erwähnt werden: die *spektrale Dimension*  $\tilde{d}$ . Sie ist schwieriger herzuleiten als die aus der Selbstähnlichkeit gewonnene fraktale Dimension<sup>[18]</sup> und gibt die Zusammenhangsverhältnisse des Gitters wieder. Es gilt die Ungleichung  $\bar{d} \leq \tilde{d} \leq d$ ; Gleichheit aller drei Dimensionen findet man nur bei regulären Gittern.

Die strikte Selbstähnlichkeit, beim Sierpiński-Gitter durch die Konstruktionsvorschrift determiniert, muß durch die statistische Selbstähnlichkeit ersetzt werden, will man Objekte in der Natur durch fraktale Dimensionen charakterisieren. Man findet beim Vergrößern oder Verkleinern des Objekts nicht exakt dieselbe Struktur, aber doch eine ähnliche wieder, so daß man allein auf Grund der gesehenen Struktur nicht sagen kann, in welchem Maßstabsbereich man sich befindet (Skaleninvarianz). Mandelbrot<sup>[15]</sup> gibt viele in der Natur vorkommende Fraktale an: z. B. Küstenlinien, Inselarchipelen, Lungenbläs-

chen, Bäume, Gebirge. Anders als in der Mathematik gibt es jedoch in der Natur obere und untere Schranken für die Selbstähnlichkeit, d. h. die Skaleninvarianz ist immer nur über einen bestimmten Bereich gültig.

Chemisch und physikalisch interessante Anwendungen von Fraktalen zur Beschreibung sehr unregelmäßiger Strukturen gibt es bei Aggregationsphänomenen<sup>[19]</sup>, Perkolationsproblemen<sup>[20]</sup>, in der heterogenen Katalyse<sup>[21]</sup>, bei Diffusion in ungeordneten Materialien<sup>[22]</sup> und bei Polymeren<sup>[23]</sup>.

Aggregationscluster mit fraktaler Struktur treten vor allem bei Metallabscheidungen unter diffusionskontrollierten Bedingungen oder bei der Aerosolbildung auf (Abb. 2).

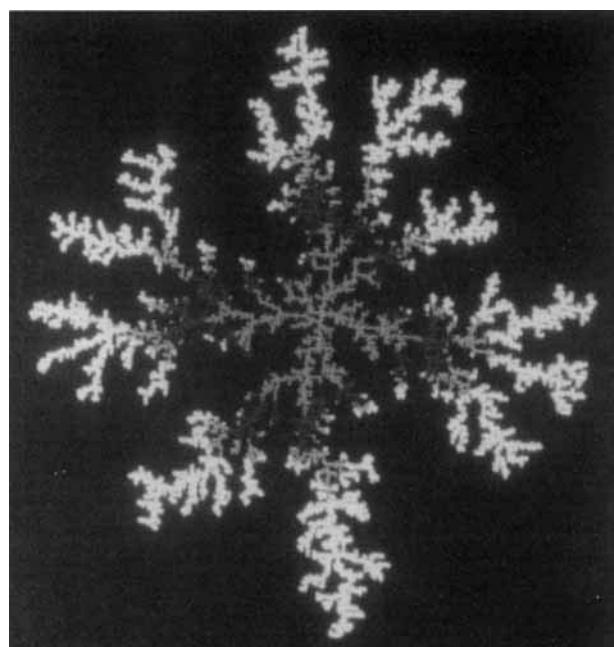


Abb. 2. Diffusionskontrolliert entstandenes Aggregat auf einem quadratischen Gitter der Dimension  $600 \times 600$ . Die unterschiedliche Abschattierung gibt die Entwicklungsstufen des Aggregats wieder.

In Abbildung 3 wird ein Perkolationscluster gezeigt. Solche Strukturen treten beispielsweise bei Waldbränden (der Brand erstreckt sich gerade von einem Ende des Gitters zum anderen), bei Phasenübergängen in verdünnten Magneten, beim Übergang Flüssigkeit/Glas und bei der Gelierung von Polymeren<sup>[24]</sup> bei bestimmten kritischen Konzentrationen  $p_c$  auf; genau in diesem Moment liegt ein Fraktal vor.

In der heterogenen Katalyse spielen sehr rauhe, zerklüftete und poröse Oberflächen eine große Rolle. Mit Hilfe von Monoschichten adsorbiert Moleküle jeweils verschiedenen (effektiven) Durchmessers als Maßstäben läßt sich zum Beispiel die fraktale Dimension von Aktivkohle bestimmen:  $\bar{d} \approx 2.78$ . Das heißt, es liegen viele aktive Zentren nahe beieinander, die Oberfläche wird volumenartig<sup>[21, 25]</sup>.

Sehr ungeordnete Materialien, z. B. Gläser, lassen sich auch als Fraktale betrachten und auf dem Computer als deterministische Fraktale simulieren, da die fraktale Dimension  $\bar{d}$  eine statistische Eigenschaft ist. Für chemische Reaktionen in Gläsern findet man „anomale“ Zeitgesetze,

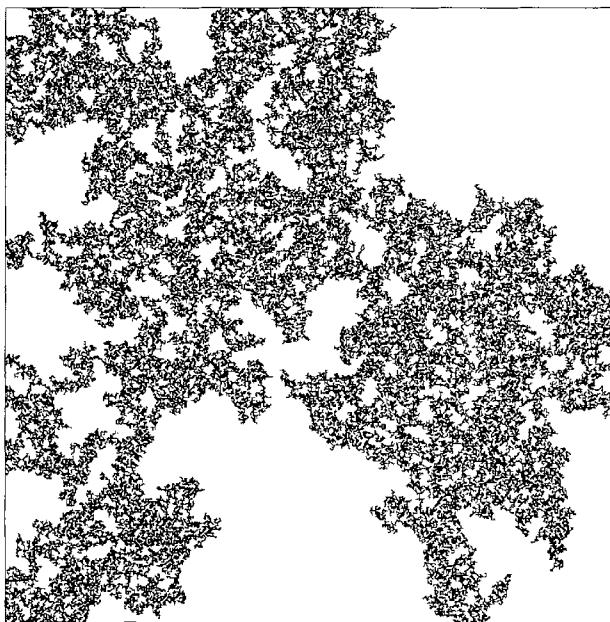


Abb. 3. Perkolationscluster bei der kritischen Konzentration  $p_c = 0.593$  auf einem quadratischen Gitter der Dimension  $500 \times 500$ .

das Relaxationsverhalten folgt für große Zeiten  $t$  einer gestreckten Exponentialfunktion (Kohlrausch-Williams-Watts-Gesetz) [Gl. (a) für das „target annihilation“ Problem ( $\phi(t) = 1/e$ )] oder einem algebraischen Zerfallsgesetz [Gl. (b) für bimolekulare Reaktionen]<sup>[22,26]</sup>. Die in diesen

$$\phi(t) = \exp[-(t/\tau)^\alpha] \quad \alpha, \tau > 0 \quad t > \tau \quad (a)$$

$$\phi(t) \sim t^{-\gamma} \quad 0 < \gamma < 1 \quad (b)$$

Abklingfunktionen  $\phi$  auftretenden Exponenten  $\alpha$  und  $\gamma$  hängen mit der spektralen Dimension  $\tilde{d}$  und nicht mit der fraktalen Dimension  $\bar{d}$  zusammen, sie spiegeln die Konnektivität des Gitters, auf dem die Teilchen ihren Zufallswege folgen, wider. Das Zeitgesetz (b) lässt sich zudem als zeitliches Fraktal interpretieren, denn es zeigt dieselbe Dilatationsinvarianz wie ein räumliches Fraktal, d. h.  $\phi(bt)$  mit  $b > 0$  verhält sich genauso wie  $\phi(t)$ , aber auf einer anderen, durch  $b$  bestimmten Zeitskala, und es existiert keine charakteristische Zeit für den Prozeß.

### 3.2. Spektren von Systemen mit stark gekoppelten Freiheitsgraden – chaotische Bewegung in Molekülen?

In hochangeregten Molekülzuständen sind die rotatorischen, vibratorischen und elektronischen Freiheitsgrade stark gekoppelt. Die resultierenden Spektren sehen sehr „kompliziert“ aus, und die übliche Charakterisierung der Energieniveaus durch Quantenzahlen ist wegen der Kopplung der Freiheitsgrade unmöglich. Obwohl man im Prinzip den exakten Hamilton-Operator mit allen Wechselwirkungen aufschreiben könnte, bedient man sich bei der Analyse so komplexer Spektren, wie bei ähnlichen Problemen in der Kernphysik<sup>[27]</sup>, statistischer Methoden. Man interessiert sich speziell dafür, ob die zahlreichen, scheinbar zufällig verteilten Energieniveaus Cluster bilden oder ob sie sich gegenseitig abstoßen. Eine große Folge von Zufallszahlen innerhalb eines bestimmten Intervalls bildet

z. B. ziemlich viele Cluster. Betrachtet man für diese Zufallszahlen die Verteilung der Abstände  $S$  zum jeweils nächsten Nachbarn in Einheiten von  $D$ , der mittleren Distanz zwischen den Zufallszahlen, so findet man dafür eine Poisson-Verteilung [Gl. (c), Abb. 4].

$$P_p(S) = (1/D) \exp(-S/D) \quad (c)$$

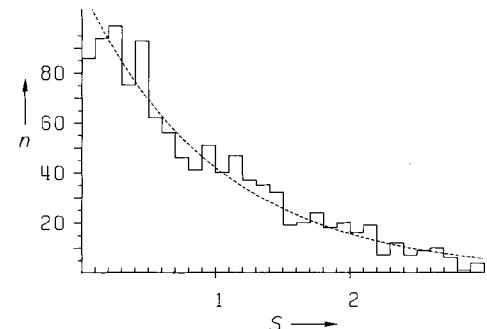


Abb. 4. Verteilung der Energieniveauabstände  $S$  für zwei ungetkoppelte quartische Oszillatoren [durchgezogene Linie = Poisson-Verteilung gemäß Gl. (c)].  $n$  = Zahl der Fälle mit dem Abstand  $S$ .

Wendet man dieses Verfahren auf „einfache“ Spektren, also Spektren mit Quantenzahlcharakterisierung der Niveaus, an, so erhält man ebenfalls eine Poisson-Verteilung der Abstände zu den nächsten Nachbarn, es sind also auch hier kleinste Abstände und Clusterbildung zugelassen. Dagegen lässt sich bei Spektren von hochangeregten, gekoppelten Zuständen die Poisson-Verteilung nicht mehr an die Verteilung der Abstände zu den jeweils benachbarten Energieniveaus anpassen, da sehr kleine Abstände nicht mehr vorkommen. Unter der Annahme linearer Abstoßung der Energieniveaus (z. B. <sup>[27]</sup>) erhält man eine andere Verteilungsfunktion, die Wigner-Verteilung<sup>[28]</sup> [Gl. (d)], die in vielen Fällen die gefundene Abstandsverteilung gut wiedergibt (Abb. 5).

$$P_w(S) = (\pi S^2 / 2 D^2) \exp[-\pi S^2 / 4 D^2] \quad S \geq 0 \quad (d)$$

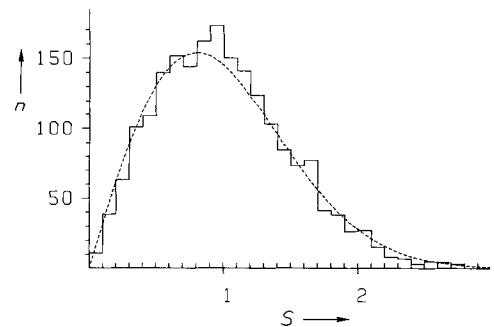


Abb. 5. Verteilung der Energieniveauabstände  $S$  für zwei stark gekoppelte quartische Oszillatoren [durchgezogene Linie = Wigner-Verteilung gemäß Gl. (d)].

Zwischen den Extremfällen von Abbildung 4 und 5 gibt es einen weiten Bereich des Übergangs, der für Spektroskopiker und Theoretiker von großem Interesse sein wird, denn man möchte aus den Spektren natürlich auch Informationen über die Dynamik der betrachteten Systeme gewinnen.

In der klassischen Mechanik sind die einfachsten Systeme integrierbare Systeme, bei denen die Zahl der Konstanten der Bewegung gleich der Zahl der Freiheitsgrade ist. Addiert man jedoch zur Hamilton-Funktion einen nicht integrierbaren Teil (einfaches Beispiel: der periodisch mit einer bestimmten Kraft gestoßene Rotator), so existieren keine Konstanten der Bewegung mehr (in manchen Systemen höchstens noch die konstante Energie). Integrierbare Systeme zeichnen sich nicht immer durch periodische, in sich geschlossene Bahnen im Phasenraum aus, auch hier kann im Lauf der Zeit eine Trajektorie fast (im Sinne der Maßtheorie) den gesamten Phasenraum ausfüllen (ergodisches Verhalten). Trotzdem bleiben Trajektorien mit benachbarten Anfangsbedingungen auch für große Zeiten nahe beieinander; eine solche Bewegung heißt regulär. Hingegen können nicht integrierbare Systeme chaotisches Verhalten zeigen, das heißt, daß ursprünglich nahe beieinander liegende Trajektorien exponentiell auseinanderstreben; kleine Änderungen der Anfangsbedingungen führen dann zu einem völlig anderen Verhalten des Systems; eine derartige Bewegung heißt chaotisch oder irregulär<sup>[29-31]</sup>.

Reguläre und irreguläre Systeme unterscheiden sich aber nicht nur in ihrem dynamischen Verhalten, sondern auch in ihrem Verhältnis zur Quantenmechanik. Integrierbare Systeme können semiklassisch quantisiert werden<sup>[32]</sup>, die Energieniveaus des entsprechenden Quantensystems lassen sich durch Quantenzahlen charakterisieren, und für die Spektren ist die Poisson-Statistik maßgebend. Modellstudien mit gekoppelten harmonischen oder quartischen Oszillatoren haben gezeigt<sup>[33]</sup>, daß bei starker Kopplung in einer approximativen Quantenbehandlung die Energieniveaus sich gegenseitig abstoßen und somit zur Beschreibung des Spektrums die Wigner-Statistik angemessen ist (es können übrigens auch fraktale Konzepte verwendet werden<sup>[34]</sup>). Bei Systemen mit diesem Typ von Spektren gelangt man im semiklassischen Limes  $\hbar \rightarrow 0$  zu einem chaotischen klassischen System. Das heißt nicht, daß man ohne weiteres von „Quantenchaos“ sprechen kann, denn für Quantensysteme fehlt ein Kriterium, wie es im klassischen Fall etwa der Unterschied zwischen regulären und chaotischen Trajektorien ist. Dennoch hat man sich daran gewöhnt, in Analogie zur Dynamik der entsprechenden klassischen Systeme von regulären bzw. irregulären Spektren zu sprechen.

Als Maß für das chaotische Verhalten von Quantensystemen kann also der Unterschied zwischen Poisson- und Wigner-Verteilung der Abstände zwischen benachbarten Energieniveaus nicht dienen. Für klassische dynamische Systeme haben Kolmogorov und Sinai<sup>[35]</sup> eine Entropie, die Kolmogorov-Sinai(KS)-Entropie, als charakterisierende Invariante eingeführt, die für reguläre Bewegungen strikt 0 ist, für chaotische Bewegungen Werte  $> 0$  annimmt und in völlig zufälligen Systemen ohne deterministischen Anteil den Wert  $\infty$  hat. Bei früheren Versuchen, dieses Konzept auf dynamische Systeme der Quantenmechanik, gerade im Zusammenhang mit den irregulären Spektren, zu übertragen<sup>[36, 37]</sup>, traten jedoch wegen der intrinsischen Nichtkommutativität der quantenmechanischen Observablenalgebra immer wieder Schwierigkeiten auf. Ein vielversprechender Ansatz, die KS-Entropie auf den nichtkommutativen, also quantenmechanischen Fall zu erweitern, stammt von

Connes, Narnhofer und Thirring<sup>[38]</sup>. Dabei zeigte sich, daß die KS-Entropie einer durch einen Hamilton-Operator mit diskretem Spektrum implementierten Dynamik 0 ist; Hamiltonsche Systeme mit diskretem Spektrum sind von diesem Standpunkt aus also nicht chaotisch. Eine KS-Entropie  $\neq 0$  tritt z. B. bei Dynamiken auf Algebren auf, denen man in der algebraischen statistischen Mechanik begegnet. Diese Algebren sind ebenfalls nichtkommutativ, haben aber z. B. keine kleinsten (eindimensionalen) Projektoren wie die Observablenalgebra der herkömmlichen Quantenmechanik; sie werden Typ-III-W\*-Algebren genannt<sup>[39]</sup>.

### 3.3. Quasikristalle

Translationsinvarianz bei ebenen und räumlichen Strukturen impliziert, daß gewisse Symmetrieelemente ausgeschlossen sind. So kommen beispielsweise in den kristallographischen Gruppen des dreidimensionalen Raumes keine fünfzähligen Drehachsen vor. Um so größer war die Sensation, als Shechtman et al. 1984<sup>[40]</sup> fünf- und zehnzählige Symmetrieachsen in Beugungsdiagrammen von Aluminium-Mangan-Legierungen fanden. Wie häufig in den Naturwissenschaften hatten die Mathematiker schon vorgesorgt. R. Penrose<sup>[41]</sup>, N. G. de Bruijn<sup>[42]</sup> und andere hatten sich seit den siebziger Jahren mit quasiperiodischen Gittern beschäftigt. Das sind Gitter ohne Translationssymmetrie, die aber dennoch keine völlig ungeordneten Muster ergeben. Abbildung 6 zeigt ein ebenes Penrose-Muster, das aus zwei verschiedenen Rauten aufgebaut ist. Die gleichlangen Teilstrecken sind sämtlich parallel zu den Seiten eines regelmäßigen Fünfecks. Wie erwähnt, entfällt bei diesen Mustern die Translationsinvarianz, jedoch ist das Muster selbstähnlich: Ein Gebiet, z. B. ein Fünfeck mit seiner Umgebung, mit dem Durchmesser  $D$  tritt in derselben Anordnung und mit einem Durchmesser etwas größer als  $2D$  wieder auf<sup>[41]</sup>.

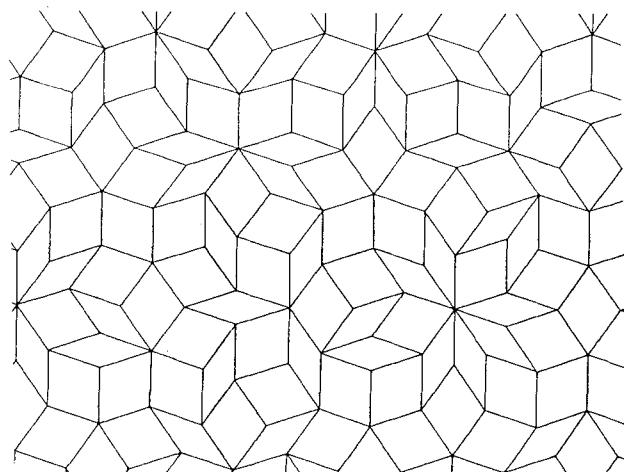


Abb. 6. Ebenes Penrose-Muster, aufgebaut aus zwei Typen von Rauten.

Quasikristalline Strukturen sind nichttranslationsinvariante Bilder von translationsinvarianten Strukturen in Räumen höherer euklidischer Dimension als drei. Sie lassen sich durch Projektion eines translationsinvarianten regulären Gitters in einem höherdimensionalen Raum gewinnen.

So legt man zur Konstruktion eines dreidimensionalen Quasikristalls eine dreidimensionale (Hyper-)Ebene in ein höherdimensionales (z. B. sechsdimensionales) Gitter und projiziert alle Gitterpunkte, die sich in einem gewissen Abstand  $T$  ( $T$  ist zum Beispiel die Länge der Elementarzelle des regulären Gitters) von der Ebene befinden, auf diese Ebene. Je nach Lage der Ebene (rationale oder irrationale Steigung) im höherdimensionalen Raum erhält man ein reguläres oder quasiperiodisches Gitter in drei Dimensionen. Entscheidend für das Auftreten von fünfzähligen Punktsymmetrien im Quasikristall ist die Verträglichkeit der fünfzähligen Symmetrie mit der Symmetrie des höherdimensionalen Gitters. Höher als dreidimensionale Darstellungen  $\Delta$  von Punktgruppen  $G$ , die mit der Translationssymmetrie von dreidimensionalen Gittern nicht verträglich sind, lassen sich durch Untergruppen von  $G$  nach dem bekannten Verfahren von *Frobenius* induzieren<sup>[43]</sup>. Die Hyperebene (also der dreidimensionale Raum) muß genau so in das höherdimensionale Gitter gelegt werden, daß sie unter der Darstellung  $\Delta$  invariant ist<sup>[44]</sup>.

Im Legierungssystem Al-Mn-Si existiert eine normalkristalline Phase, die durch eine geringe Deformation in eine quasikristalline Phase übergeführt werden kann. Dieser Phasenübergang entspricht einer Lageänderung der Hyperebene im höherdimensionalen Raum.

### 3.4. Knotentheorie

Zum Schluß ein Thema, das nicht so direkt mit der Physikalischen Chemie verbunden ist wie die drei vorangegangenen, das aber die Biochemiker mit den Mathematikern ins Gespräch gebracht hat: die Knotentheorie. Einige ihrer Aspekte machen sie auch für die Theoretische Chemie interessant.

DNA-Moleküle können unter der Wirkung von Topoisomerasen und durch Rekombination verknotet werden. Daß es mehrere Knotentypen geben muß, konnte erstmals durch Elektrophorese nachgewiesen werden: Unterschiedlich verknotete DNA-Moleküle mit derselben Nucleotidsequenz wandern unterschiedlich schnell. Neuerdings kann man auch ausgezeichnete elektronenmikroskopische Aufnahmen von verknoteten DNA-Molekülen erhalten. Zu diesem Zweck hüllt man den DNA-Strang in eine Schicht von RecA-Protein<sup>[45]</sup>; dadurch wird der Strang von 10 auf 100 Å verdickt, und man kann eindeutig die Art der Kreuzung der Stränge bestimmen (siehe Abb. 7).

In der Mathematik ist die Knotentheorie ein Teil der Topologie, d. h. man kann Knoten verformen, ohne daß sie sich „wesentlich“ ändern (vgl. Abb. 8). Als erster beschäftigte sich der Physiker P. G. Tait mit dem Studium der Knoten<sup>[46]</sup>; er interessierte sich für Rauchringe und die Thomsonsche (Kelvinsche) Atomtheorie. Die mathematische Hauptaufgabe besteht darin, für Knoten die charakterisierenden topologischen Invarianten zu finden und angesichts der Vielzahl von Gestalten, die ein Knoten annehmen kann, einen Äquivalenzbegriff zu definieren. Zwei Knoten, die sich durch eine (die Orientierung des Raumes invariant lassende) umkehrbare, differenzierbare Abbildung ineinander überführen lassen, heißen äquivalent („ambient isotopic“)<sup>[47]</sup>. Die beiden Knoten in Abbildung 8 sind beispielsweise äquivalent. Die Frage der Äquivalenz

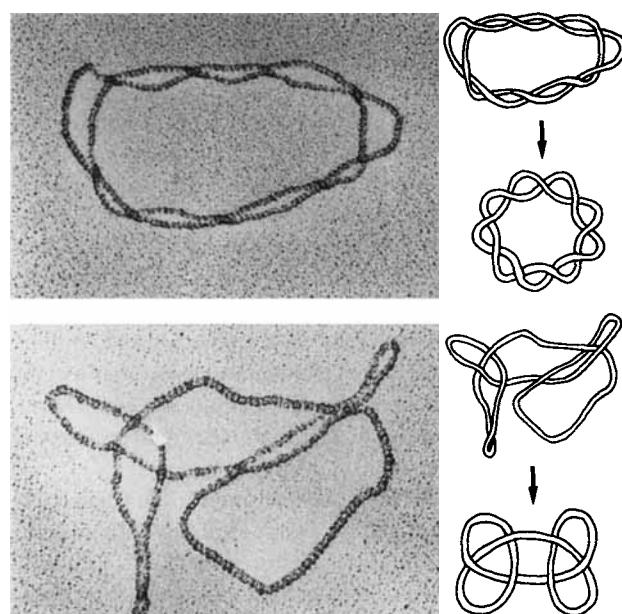


Abb. 7. Links: Elektronenmikroskopische Aufnahmen verknoteter DNA-Strände; rechts: schematische Darstellungen der realen und der zugehörigen idealen Knoten.

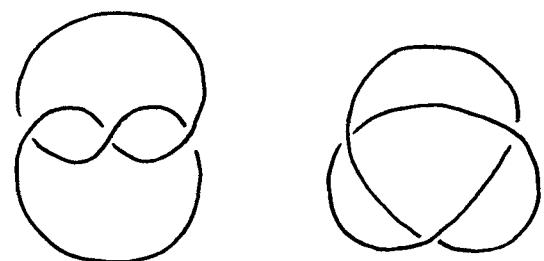


Abb. 8. Zwei unterschiedliche Darstellungen des ‚Kleeblatt‘-Knotens [55]

wird allerdings mit der Anzahl der Kreuzungen im Knoten zunehmend schwieriger zu beantworten.

Im Jahr 1928 wurde eine Invariante für Knoten eingeführt, das Alexander-Conway-Polynom  $\Delta_K$ ; jedem orientierten Knoten wird ein endliches Polynom mit ganzzahligen Koeffizienten in den Variablen  $t^{1/2}$  und  $t^{-1/2}$  zugeordnet, äquivalente Knoten führen zu demselben Polynom. Zum Kleeblattknoten von Abbildung 8 gehört das Polynom von Gleichung (e). Jedoch weisen die Alexander-

$$\Delta_K(t) = t - 1 + t^{-1} \quad t \in \mathbb{R} \quad (e)$$

Conway-Polynome sehr oft auch inäquivalenten Knoten, z. B. Bild und Spiegelbild des chiralen Kleeblattknotens, dieselbe Invariante zu. Dieses Problem wurde erst vor wenigen Jahren durch V. F. R. Jones<sup>[48]</sup> gelöst, der neue Polynome als Invarianten einführte, die die „Antipoden“ chiraler Knoten unterscheiden können. *Merkwürdigerweise wurden die Jones-Polynome beim Studium eines bestimmten Typs von Operatorenenalgebren, wie sie auch in der algebraischen Quantenmechanik auftreten, gefunden.* Außerdem ergab sich eine direkte Verwandtschaft der Knotentheorie mit mathematischen Strukturen bei Gittermodellen der algebraischen statistischen Mechanik (Ising-artige Modelle, Yang-Baxter-Gleichung, vgl. z. B. <sup>[49]</sup>) und mit der Gruppentheorie (Zopfgruppen).

Zur heutigen Rolle der Knotentheorie in der Chemie gibt es mehrere lesewerte Übersichten: D. M. Walba<sup>[50]</sup>, S. A. Wasserman und N. R. Cozzarelli<sup>[51]</sup>, D. W. Sumners<sup>[52]</sup> und die entsprechenden Beiträge in<sup>[11]</sup>. Enzyme können danach klassifiziert werden, welche Art und welche Chiralität von Knoten sie aus unverknoteten, zirkulären Molekülen produzieren. Es zeigte sich darüber hinaus, daß die Reaktionsweisen von verschiedenen verknoteten DNA-Molekülen unterschiedlich sind. Der Knotentypus eines Moleküls ist eine klassische Observable im Sinne von Abschnitt 2; wie oben angedeutet, gibt es sehr wohl mathematische Verbindungen zu Strukturen der Quantenmechanik, aber es gibt derzeit keinen konkreten Hinweis darauf, wie eine Observable „Knotentypus“ im Zentrum einer Observablenalgebra zu erhalten wäre.

Alle hier vorgestellten Konzepte sind für die Chemie relevant; der Zusammenhang zwischen ihnen läßt sich an der Bedeutung der Begriffe „Selbstähnlichkeit“, „Zufallsprozesse“ und „operatorenalgebraische Methoden“ ablesen, und sehr häufig werden „große“ Systeme studiert. Die numerische Quantenchemie wendet sich nun Clustern, Defektkristallen und Polymeren zu, da die rechnerischen Möglichkeiten dank der neuen Computergeneration jetzt gegeben sind. Die Theoretische Chemie ist jedoch nicht an das molekulare Bild gebunden, sie muß vielmehr in Zukunft weit stärker ganz unterschiedliche Beschreibungsebenen berücksichtigen, denn ernstzunehmen sind sowohl die Sprache der Chemiker als auch der durch die Quantenmechanik gegebene theoretische Unterbau. Im folgenden Abschnitt soll das Verhältnis einer rein molekularen Betrachtungsweise zu anderen, ebenso legitimen Sichtweisen dargestellt werden.

#### 4. Gibt es Moleküle?

Die molekulare Betrachtungsweise, wie sie heute in der Chemie vorherrscht, hat ihre Wurzeln in der Zeit zu Beginn dieses Jahrhunderts, als sich zum Beispiel *Wilhelm Ostwald* zum Atomismus und damit auch zum molekularen Bild „bekehrte“. Daß man alle Phänomene der Chemie auf elementare Entitäten zurückführen kann und muß, ist eine weitverbreitete Vorstellung unter den Naturwissenschaftlern; diese Denkweise hat große Erfolge und damit viele praktische Erkenntnisse gezeitigt, und zudem ist der Beitrag der Quantenchemie zur Bestätigung der „Richtigkeit“ der Quantenmechanik nicht zu unterschätzen (z. B. die exakte Berechnung der Dissoziationsenergie des H<sub>2</sub>-Moleküls<sup>[53]</sup>). Jedoch legen gerade die Quantenmechanik einerseits und die chemische Phänomenologie andererseits nahe, daß die molekulare Betrachtungsweise nicht die einzige mögliche ist:

- Die Quantenmechanik ist eine holistische Theorie; daher bilden gekoppelte Systeme (z. B. Elektronen und Kerne in einem Molekül) ein untrennbares Ganzes. Der Zustand des Gesamtsystems kann nicht aus den Zuständen der Teilsysteme rekonstruiert werden. So resultiert in der Diskussion makroskopischer Systeme, die aus vielen Molekülen bestehen, bei Einschränkung des globalen Zustandes auf ein einziges Molekül kein reiner Zustand mehr, sondern ein Gemisch von reinen

Zuständen, beschrieben durch einen Dichteoperator. Da aber nur reine Zustände Einzelmoleküle beschreiben, verschwindet in diesem Fall der herkömmliche Molekülbegriff. Zudem sind „Moleküle“ in einem makroskopischen System über Einstein-Podolsky-Rosen-Korrelationen<sup>[9, 54]</sup> so stark aneinander gekoppelt, daß auch aus diesem Grund von eigenständigen Molekülen nicht mehr gesprochen werden kann.

- Gemäß chemischer Intuition haben Moleküle ein Kerngerüst, d. h. die Positionen der Kerne sind relativ zueinander fixiert. Dieser Intuition kommt die Quantenchemie mit der Born-Oppenheimer-Approximation entgegen. Für Moleküle mit unterschiedlichem Kerngerüst gilt eine Superauswahlregel im Sinne von Abschnitt 2 (mit der klassischen Observablen „Kerngerüst“); diese ist bei weitem nicht so streng wie etwa die Superauswahlregeln Ladung und Chiralität: Das Born-Oppenheimer-Bild eines Moleküls ist zwar für die Zwecke des Chemikers häufig hinreichend, läßt sich aber in der Präzisionsspektroskopie nicht aufrechterhalten.

Für ein Molekül wie Ammoniak bricht die Fiktion des Kerngerüsts zusammen<sup>[5, 6]</sup>. Experiment (Mikrowellenspektroskopie) und Quantenchemie ergeben für NH<sub>3</sub> übereinstimmend einen totalsymmetrischen Grundzustand. Die gängige Erklärung dieser Befunde argumentiert mit zwei pyramidalen Formen des Moleküls, die durch „Tunneln“ ineinander übergehen. Weder Theorie noch Experiment stützen diese Argumentation: Grundzustände der Quantenmechanik sind stationär, sie ändern sich zeitlich nicht. Pyramidale Zustände von NH<sub>3</sub> können experimentell präpariert werden, sie sind aber keine Eigenzustände des Hamilton-Operators und daher auch nicht stationär.

- Beschreibt man ein Objekt, z. B. die Oberfläche eines heterogenen Katalysators oder einen ungeordneten Festkörper, als Fraktal, so hat man das molekulare Bild verlassen, denn Moleküle sind nicht selbstähnlich oder skaleninvariant. Geordnete Kristallstrukturen weisen immer noch eine kleinste Einheit, die Elementarzelle, auf, aus der man durch Translation den Kristall erhält. Die Skaleninvarianz von fraktalen Strukturen dagegen läßt solche kleinsten Einheiten nicht zu. Daß beide Beschreibungen, die fraktale und die molekulare, einander ausschließen, aber komplementär sind, ist also nicht nur eine Frage der Größenordnung, sondern wird evident durch völlig unterschiedliche Symmetriegesetze der beiden Betrachtungsweisen.

„Materie besteht aus Molekülen, und Moleküle bestehen aus Kerngerüst und Elektronen“ – diese Idee ist für die Chemie von großem Nutzen, aber sie ist nicht universell anwendbar. Es gibt Situationen, in denen ganz andere theoretische Konzepte und Ansätze zum Zug kommen müssen.

#### 5. Was ist und was soll die Theoretische Chemie?

Die wichtigsten Aspekte der Theoretischen Chemie, wie sie hier präsentiert wurde, lassen sich in folgende Thesen zusammenfassen:

- Eine Theorie der Chemie muß wesentlich mehr sein als eine Ansammlung von Modellen. Modelle sind nützlich oder wertlos, je nach Situation, nie aber falsch oder richtig.
- Die Theoretische Chemie bezieht ihre Konzepte aus vielen Quellen. Der Beitrag der Quantenchemie ist groß, aber bei weitem nicht der einzige.
- Theoretische Forschung kann sich *nicht allein* am molekularen Bild der Chemie orientieren. Dazu komplementäre Betrachtungsweisen existieren zum Beispiel bei skaleninvarianten fraktalen Strukturen oder in der algebraischen Quantenmechanik großer Systeme.
- Die Theoretische Chemie hat selbstverständlich guten Kontakt zu Anwendungen. Die eigentliche Aufgabe der Theorie ist jedoch, Phänomene und Zusammenhänge *qualitativ* zu verstehen. Dieses qualitative Verständnis ist genauso „exakt“, wie es quantitative (numerische) Aussagen sind.

Eine Theorie, die helfen will, die an Phänomenologie so reiche Chemie zu verstehen, muß auf mehreren Ebenen der Erkenntnis weitergeführt werden. Sie muß dazu klare, allgemeingültige Konzepte bereitstellen, die von genügender Anschaulichkeit und Lebensdauer sind, damit auch die Chemiker im Laboratorium davon profitieren können.

*Für die uns freundlicherweise zur Verfügung gestellten Abbildungen danken wir den Herren A. Blumen, J. Klafter, G. Zumofen (Abb. 1, 2, 3), T. Zimmermann (Abb. 4, 5), P. Kramer (Abb. 6) und A. Stasiak (Abb. 7). Besonderer Dank gebührt Herrn K. Lendi für sein kritisches Auge beim Lesen des Manuskripts.*

Eingegangen am 12. April 1988 [A 710]

- 
- [1] A. Amann, L. S. Cederbaum, W. Gans (Hrsg.): *Fractals, Quasicrystals, Chaos, Knots and Algebraic Quantum Mechanics (Proc. NATO Adv. Res. Workshop New Theor. Concepts Phys. Chem. 1987)* (1988).
  - [2] J. von Neumann: *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik*, Springer, Berlin 1932.
  - [3] B. O. Koopman, *Proc. Symp. Appl. Math. Vol. 7* 1957, 97.
  - [4] M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* 132 (1986) 147.
  - [5] P. Pfeifer, *Dissertation*, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich 1980 (Nr. 6551).
  - [6] A. Amann in [1].
  - [7] M. Takesaki, *Commun. Math. Phys.* 17 (1970) 33.
  - [8] J. M. Jauch: *Foundations of Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, Reading, MA, USA 1968.
  - [9] H. Primas: *Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism*, Springer, Berlin 1983.
  - [10] A. Amann, *Fortschr. Phys.* 34 (1986) 167.
  - [11] A. Amann, U. Müller-Herold, *Helv. Phys. Acta* 59 (1986) 1311.
  - [12] A. Amann, *Helv. Phys. Acta* 60 (1987) 384.

- [13] G. L. Sewell: *Quantum Theory of Collective Phenomena*, Clarendon, Oxford 1986.
- [14] F. Hausdorff, *Math. Ann.* 79 (1919) 157.
- [15] B. B. Mandelbrot: *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, San Francisco, USA 1982.
- [16] P. Pfeifer, *Chimia* 39 (1985) 120.
- [17] G. Zumofen in [1].
- [18] R. Rammal, G. Toulouse, *J. Phys. Lett. (Orsay, Fr.)* 44 (1983) L 13.
- [19] R. Jullien, *Contemp. Phys.* 28 (1987) 477.
- [20] D. Stauffer: *Introduction to Percolation Theory*, Taylor & Francis, London 1985.
- [21] D. Avnir, P. Pfeifer, *Nouv. J. Chim.* 7 (1983) 71.
- [22] A. Blumen, J. Klafter, G. Zumofen in I. Zschokke (Hrsg.): *Optical Spectroscopy of Glasses*, Reidel, Dordrecht 1986, S. 199.
- [23] P. G. de Gennes: *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University, Ithaca, NY, USA 1985.
- [24] R. Zallen in G. Deutscher, R. Zallen, J. Adler (Hrsg.): *Percolation Structures and Processes (Ann. Isr. Phys. Soc.)* 5 (1983), S. 3.
- [25] D. Avnir, D. Farin, P. Pfeifer, *Nature (London)* 308 (1984) 261.
- [26] A. Blumen in [1].
- [27] M. Carmeli: *Statistical Theory and Random Matrices*, Dekker, New York 1983.
- [28] E. P. Wigner, *Oak Ridge Nat. Lab. Rep. ORNL (US)* 2309 (1957) 59.
- [29] A. J. Lichtenberg, M. A. Liebermann: *Regular and Stochastic Motion*, Springer, New York 1983.
- [30] H. G. Schuster: *Deterministic Chaos*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.
- [31] A. Kunick, W. H. Steeb: *Chaos in dynamischen Systemen*, Bibliographisches Institut, Zürich 1986.
- [32] I. C. Percival, *Adv. Chem. Phys.* 36 (1977) 1.
- [33] T. Zimmermann, L. S. Cederbaum, H.-D. Meyer, H. Köppel, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4446.
- [34] L. S. Cederbaum, E. Haller, P. Pfeifer, *Phys. Rev. A* 31 (1985) 1869.
- [35] a) A. N. Kolmogorov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 119 (1958) 861; b) Ya. G. Sinai, *ibid.* 124 (1959) 768.
- [36] P. Pechukas, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 2239.
- [37] J. W. Helton, M. Tabor, *J. Phys. A* 18 (1985) 2743.
- [38] A. Connes, H. Narhofer, W. Thirring, *Commun. Math. Phys.* 112 (1987) 691.
- [39] O. Bratteli, P. W. Robinson: *Operator Algebras and Quantum Statistical Mechanics 1*, Springer, New York 1979.
- [40] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 1951.
- [41] R. Penrose, *The Mathematical Intelligencer* 2 (1979) 32.
- [42] N. G. de Bruijn, *Proc. K. Ned. Akad. Wet. Ser. A* 84 (1981) 38, 53.
- [43] J. P. Serre: *Représentations Linéaires des Groupes Finis*, Hermann, Paris 1967.
- [44] a) P. Kramer in [1]; b) A. Janner in [1]; c) D. Gratias in [1].
- [45] M. A. Krasnow, A. Stasiak, S. J. Spangler, F. Dean, T. Koller, N. R. Cozzarelli, *Nature (London)* 304 (1983) 559.
- [46] P. G. Tait, *Sci. Pap.* 1 (1898) 273.
- [47] P. de la Harpe in [1].
- [48] V. F. R. Jones, *Bull. Am. Math. Soc.* 12 (1985) 239.
- [49] R. J. Baxter: *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics*, Academic Press, London 1982.
- [50] D. M. Walba, *Tetrahedron* 41 (1985) 3161.
- [51] S. A. Wasserman, N. R. Cozzarelli, *Science (Washington)* 232 (1986) 951.
- [52] D. W. Sumners, *J. Math. Chem.* 1 (1987) 1.
- [53] W. Kotos, L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 404.
- [54] A. Einstein, B. Podolsky, N. Rosen, *Phys. Rev.* 47 (1935) 777.
- [55] Anmerkung der Redaktion: Kürzlich wurde die Synthese eines Moleküls mit Kleeblattknoten-Struktur beschrieben: C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* 101 (1989) 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 189.