

202. Was sind Elektronen?

von H. Primas

(29. VII. 64)

There is always the danger in scientific work that some word or phrase will be used by different authors to express so many ideas and surmises that, unless redefined, it loses all real significance.

GILBERT NEWTON LEWIS [1]¹⁾

1. *Problematik und Aufgabe der Quantenchemie.* Trotz den ausserordentlichen Erfolgen der phänomenologischen Modelle, die zur Beschreibung chemischer Phänomene tagtäglich benutzt werden, kann man kaum behaupten, dass wir ein klares Verständnis selbst nur der einfachsten Phänomene erreicht hätten. Ein Hinweis auf die seit 1962 existierende Xenonchemie charakterisiert den heutigen Stand der semiempirischen Quantenchemie treffend. Diese Methoden sind zweifelsohne geeignet, eine *post-facto*-Beschreibung und eine Rationalisierung der Messresultate zu geben. Eine gute Beschreibung der Fakten ist aber noch lange nicht ihre *Erklärung*, und in diesem Sinne müssen wir zugeben, dass wir heute noch recht wenig von der Natur der chemischen Bindung verstehen.

Der ausserordentliche Wert der semiempirischen Methoden der Quantenchemie ist unbestritten, jedoch konnten diese Methoden niemals in einer logisch einwandfreien Weise aus der Quantenmechanik deduziert werden. In dem strengen Sinn der Definition von POPPER [2] können diese semiempirischen Methoden nicht als naturwissenschaftliche Theorien akzeptiert werden. Diese Situation wurde oft als komplementär beschrieben in dem Sinne, dass eine vom Chemiker aus gesehen anschauliche Theorie nicht verträglich sein soll mit einer genauen quantenmechanischen Beschreibung [3]. *Es ist aber festzuhalten, dass es keinerlei logisch fundierte Anhaltspunkte für eine solche Auffassung gibt.* Es ist durchaus denkbar, dass man durch abstrakte Methoden aus der Quantenmechanik qualitative Folgerungen ziehen kann, die streng gültig sind und die den Chemiker interessierende Fragen eindeutig beantworten. Der vielzitierte Anspruch von DIRAC [4], dass mit der Quantenmechanik alle theoretisch-chemischen Fragen auf mathematische Probleme reduziert seien, geht am Wesentlichen unseres Problems vorbei. Die mathematischen Probleme sind wichtig und schwierig; das Hauptproblem liegt aber zunächst darin, abzuklären, welche quantenmechanischen Informationen über molekulare Systeme für den Chemiker signifikant sind. Man könnte versucht sein zu fordern, eine gute Theorie müsse nichts mehr und nichts weniger können, als die in der Chemie wichtigen messbaren Grössen mit hinreichender Genauigkeit vorauszuberechnen. Bei aller Achtung vor einer solchen Leistung möchte aber der Chemiker wohl mehr. Ich halte es für eine Hauptaufgabe der zukünftigen Quantenchemie, das quantenmechanische N-Elektronenproblem in einer solchen Weise zu entwickeln, dass die chemischen Invarianten in Evidenz gesetzt sind. Kurz, die Theorie sollte *richtig* und *anschaulich* sein.

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1851.

«Richtig» soll nicht heissen, dass die Theorie die absolute Wahrheit darstellen soll. Das wäre nicht nur überheblich und unwissenschaftlich, sondern auch enorm unpraktisch. Es soll nur heissen, dass wir die genauen Gültigkeitsgrenzen der Theorie kennen müssen und dass in diesem von uns willkürlich gewählten Rahmen die Theorie immer korrekte Resultate zu liefern hat. Diese Einschränkungen sind von wesentlich anderer Natur als diejenigen der Modelle der semiempirischen Quantenchemie. Ein Ingenieur, der für die Theorie des Brückenbaus die Newtonsche Mechanik benutzt, handelt in klarer Erkenntnis der wesentlichen physikalischen Zusammenhänge, und wir würden ihn mit Recht für dumm halten, benutzte er dazu die relativistische Mechanik, nur weil diese «genauer» ist. Leider ist in der Quantenchemie die Situation nicht ganz so offensichtlich, und wir haben die signifikanten Approximationen erst noch zu erarbeiten. Oft ist z. B. die nichtrelativistische Quantenmechanik in der Born-Oppenheimer-Approximation eine genügende Näherung, doch besteht durchaus die Hoffnung, dass wir in Zukunft weitere, ebensogute Vereinfachungen finden können. In diesem Zusammenhang sind etwa die neuesten Arbeiten zur Theorie der Supraleitung auch für die Quantenchemie interessant, denn sie liefern die genauen Bedingungen, unter denen solche «long-range»-Effekte (wie Supraleitung usw.) auftreten. Möglicherweise sind wir nun an diesen Phänomenen gar nicht interessiert, und dann bedeutet es eine ausserordentliche mathematische Vereinfachung, wenn wir sie aus klarer physikalischer Einsicht von vorneherein aus der Quantenchemie ausschliessen.

Wann eine Theorie «anschaulich» genannt werden soll, ist schon schwieriger zu entscheiden, und die Meinungen darüber werden wohl immer schwanken. Wir haben die Tatsache zu berücksichtigen, dass man sich an eine gute Theorie rasch recht gut gewöhnen kann und mit ihren Begriffsbildungen endlich so vertraut wird, dass man sie als anschaulich empfindet, auch wenn sie nicht aus der Alltagserfahrung stammen. Wichtiger als der Anschluss an die Phänomene des Alltagslebens ist die Kompaktheit der Theorie. Theorien mit einer Unzahl von Begriffen und Prinzipien sind schwierig zu assimilieren, unübersichtlich und damit auch unanschaulich. Begriffsbildungen wie die der «chemischen Bindung» oder des « π -Elektrons einer Doppelbindung» sind heute für den Chemiker sicherlich als anschaulich zu werten; selbst dann, wenn wir nicht genau definieren können, was wir damit meinen²⁾. Diese Begriffe repräsentieren eine Unmenge von Erfahrung und sollten nicht leichtfertig eliminiert werden, nur weil es die Theoretiker schwer haben, ihnen einen rechtmässigen Platz in der mathematischen Formulierung der Theorie zuzuweisen. Der Quantentheoretiker darf nicht vergessen, dass die Intuition des Chemikers grösser ist als seine rationale Erkenntnis.

An der scheinbar paradoxen Situation des anschaulichen, im Raume lokalisierten «Elektrons des Chemikers» im Gegensatz zu dem nichtindividuellen, nichtlokalisierten und substanzlosen «Elektron des Physikers» soll beispielhaft gezeigt werden, dass eine anschauliche Begriffsbildung der Chemie durchaus ihren Platz in einer «richtigen» Theorie haben kann.

2. *Ist die Quantenmechanik zuständig für alle chemischen Phänomene?* Man sagt oft, die Quantenmechanik beschreibe alle Phänomene der Chemie richtig. Diese Aussage bedarf einer Qualifikation. Die statistische Interpretation der Quantenmechanik wird

²⁾ "There are things that we know but cannot tell", M. POLANYI [5].

heute von der überwiegenden Mehrzahl der Physiker³⁾ als vollständig angesehen, und es wird nicht erwartet, dass Fortschritte im Bereich hoher Energien und in der noch sehr mangelhaften Theorie der Elementarteilchen irgendeinen signifikanten Einfluss auf die Quantenmechanik von Systemen kleiner Energie (wie Atome und Molekeln) haben können. Akzeptiert man diese Einstellung, so darf man aber noch nicht ohne weiteres den Schluss ziehen, alle Phänomene der Chemie und der Biologie würden durch die Quantenmechanik erklärt. Es erhebt sich nämlich die Schwierigkeit, dass es keine allgemein anerkannte Interpretation des Messprozesses gibt [8], und es ist logisch durchaus möglich, dass an dieser Stelle «biotonische» Naturgesetze eingreifen [9], die nicht aus der Quantenmechanik deduzierbar sind. LUDWIG [10] kommt bei der Diskussion des quantenmechanischen Messprozesses zum Schluss, die Quantenmechanik könne nicht unbeschränkte Gültigkeit haben, und er weist auf die Möglichkeit hin, dass in der Chemie der Eiweissmolekeln bereits eine strengere Korrelation realisiert sein könnte. WIGNER bemerkt [11]: «It is ... likely that the present laws and concepts of quantum mechanics will have to undergo modifications before they can be applied to the problem of life», und spekuliert [12] über Phänomene «in which the consciousness modifies the usual laws of physics». Über die Anwendbarkeit der orthodoxen Quantenmechanik auf kleinere Molekel bestehen aber nicht die geringsten Zweifel, obwohl dies, wie LÖWDIN [13] bemerkt, eine drastische Extrapolation ist, geht doch die exakte experimentelle Bestätigung kaum über die einfachsten zweiatomigen Molekeln hinaus. Die allgemein anerkannte Zuständigkeit der Quantenmechanik für chemische Probleme ist somit keineswegs eine empirische Tatsache, sondern sie beruht auf unserem Glauben an die innere Harmonie und an die abstrakte Schönheit des Formalismus der Quantenmechanik.

3. *Die Ununterscheidbarkeit der Elektronen.* Akzeptieren wir die Zuständigkeit der Quantenmechanik für die Chemie, so müssen wir auch die Aussagen der Quantenmechanik über die Natur der Elektronen annehmen. In der Quantenmechanik sind die Elektronen ununterscheidbar. SCHRÖDINGER [14] drückt dies sehr plastisch aus: «Man kann die Elektronen nicht kennzeichnen, nicht „rot anstreichen“, und nicht nur das, man darf sie sich nicht einmal gekennzeichnet *denken*, sonst erhält man durch falsche „Abzählung“ auf Schritt und Tritt falsche Ergebnisse». Wie bereits LEIBNIZ klar erkannt hat, widerspricht dieser Sachverhalt dem Individualitätsprinzip («*principium identitatis indiscernibilium*»⁴⁾); in der modernen Sprechweise würden wir etwa sagen, das gleichzeitige Vorhandensein gleichartiger Teilchen in Wechselwirkungen stelle die Bedingung für den Verlust der Individualität dar [17]. In der mathematischen Formulierung ist dieser Identitätsverlust in der Forderung der Antisymmetrie von Elektronen-Wellenfunktionen enthalten, was einfach die exakte Formulierung des PAULI-Prinzipes ist («Elektronen genügen der FERMI-DIRAC-Statistik»). Es fällt nun keineswegs leicht, sich die Folgen des PAULI-Prinzipes zu veranschaulichen. Elektronen sind keine Individuen, keine substantiellen Körperchen; das Elektron ist kein

³⁾ Es muss jedoch auf die berühmten Aussenseiter EINSTEIN [6] und SCHRÖDINGER [7] aufmerksam gemacht werden.

⁴⁾ «Es gibt in der Natur niemals zwei Wesen, von welchen das eine vollkommen so wie das andere, und wo es nicht möglich wäre, einen inneren oder auf eine innere Bestimmung gegründeten Unterschied aufzufinden» [15], und «The vulgar philosophers were mistaken when they believed that there are things different *solo numero*, or only because there are two» [16].

Ding, sondern eine Form⁵⁾). Diese Situation haben wir zu akzeptieren, wenn wir im Rahmen der Quantenmechanik von Elektronen sprechen. Soll man nun ein Elektron unter diesen Umständen noch ein Teilchen nennen? Das ist kaum eine physikalische Frage, doch haben die Physiker gute Gründe, von diesem Sprachgebrauch nicht abzuweichen [19].

4. «Die Elektronen der Chemiker». ARTHUR MARCH schreibt in einem lesenswerten Büchlein [20]: «Wir haben es mit Elektronen zu tun, wenn Erscheinungen vorliegen, deren nach bestimmten Verfahren vorgenommene Ausmessung zu den für das Elektron charakteristischen Funktionen Ψ führt. Alles, was diesen Funktionen zugefügt wird, ist eine willkürliche Ausschmückung der Tatsachen. Das heisst aber, das Wort Elektron ist nichts als eine stenographische Bezeichnung für eine Struktur. Gehen wir über diese hinaus, so beginnen wir zu dichten. Insbesondere ist es Dichtung, wenn wir die Struktur, um sie unserer Anschauung näher zu bringen, an einen substantiellen Träger heften, der in jedem Augenblick lokalisierbar ist und sich im Wechsel der Erscheinungen immer gleich bleibt.» Diese offizielle Version der Quantenmechanik steht in schroffem Gegensatz zu den Anschauungen der Chemiker. Es möge im Moment genügen, auf einige augenfällige Ähnlichkeiten und Diskrepanzen zwischen den «Elektronen der Quantenmechaniker» und den «Elektronen der klassischen Chemiker» hinzuweisen:

a) Im Gegensatz zu den Forderungen der Quantenmechanik werden in der klassischen Chemie die Elektronen als Individuen behandelt, das heisst als unterscheidbar und numerierbar.

b) Dank dieser Individualität kann der Chemiker seine Elektronen auf «innere Schalen», auf Bindungen, auf aromatische Ringsysteme usw. lokalisieren⁶⁾.

c) Zwischen Quantenmechanikern und Chemikern besteht Einigkeit über die Anzahl der Elektronen eines isolierten Systems und über die messbaren Grössen wie Ladungsdichte usw.

Es ist wesentlich zu sehen, dass über alle messbaren Grössen keinerlei Diskrepanzen bestehen. Wie gross z. B. die Ladungsdichte der Elektronen an einem bestimmten Punkt einer Molekel ist, das ist eine in der Konzeption sinnvolle Frage sowohl in der Quantenmechanik als auch in der klassischen Chemie. Die Chemiker beschränken sich aber nicht auf solche in der Konzeption einfachen Fragen, sondern alle Argumente benützen wesentlich (und nicht nur als eliminierbare Vereinfachung) die Idee der Individualität und Lokalisierbarkeit der einzelnen «Elektronen». Somit sind die Elektronen der Quantenmechanik verschieden von den «Elektronen der Chemiker». Die Situation der Quantenmechanik ist logisch einwandfrei festgelegt und klar, wenn vielleicht auch unanschaulich. In der Chemie scheint es gerade umgekehrt zu sein: für den Chemiker ist anschaulich alles recht klar, nur fehlen die logischen Definitionen. Eine in der Chemie brauchbare Theorie der chemischen Bindung wird diesem Umstand Rechnung

⁵⁾ In der Formulierung von HEISENBERG [18]: «Die kleinsten Teilchen der Materie sind also nicht primär existierende Dinge wie in der Philosophie des DEMOKRIT, sondern sie sind mathematische Formen.»

⁶⁾ Paradoxerweise werden zwar in der Chemie, z. B. die auf den Sechsring des Benzols lokalisierten « π -Elektronen» als «delokalisiert» bezeichnet. Hier meinen wir aber immer die Lokalisierung der Elektronen im Gegensatz zu der durch die Ununterscheidbarkeit der Elektronen der Quantenmechanik bedingten Unmöglichkeit einer Lokalisierung.

tragen müssen und sollte sowohl begrifflich als auch mathematisch eindeutig erklären können, was die «Elektronen der Chemiker» sind.

5. *Die Schwierigkeiten der Einelektronentheorien.* Die Problematik des Elektronenbegriffes in der Chemie ist also wesentlich verknüpft mit der vom Chemiker supponierten Individualität seiner «Elektronen». Da in der Quantenmechanik der Verlust der Individualität einzelner Teilchen eine Folge der Wechselwirkung zwischen den Teilchen ist⁷⁾, so liegt es nahe, diese Wechselwirkung eben zu vernachlässigen. Das ist die Methode, die die semiempirische Quantenchemie benützt; als typisches Beispiel einer solchen «Einelektronentheorie» sei etwa die HÜCKEL-Theorie angeführt. Die phänomenologischen Erfolge solch einfacher Einelektronentheorien ändern nichts an der Tatsache, dass die Wechselwirkung zwischen den Elektronen in einer Molekel alles andere als klein ist und keinesfalls vernachlässigt werden kann. Die theoretische Basis für die einfachsten Einelektronentheorien ist falsch, und die in den vielfach versuchten Verbesserungen (wie etwa der PARISER-PARR-Methode) benützten mathematischen Methoden sind unzulässig. Es ist eine unerquickliche Aufgabe, die praktisch so erfolgreichen semiempirischen Methoden mit den herkömmlichen Methoden der Quantenchemie rechtfertigen zu wollen; die dabei üblichen mathematischen Hilfsmittel sind dem Problem offensichtlich nicht angemessen. Wir sollten uns wohl nicht so sehr den Kopf darüber zerbrechen, was an den semiempirischen Methoden alles falsch ist, sondern eher darüber, *was daran richtig sein* könnte. Die modernen formalen Methoden der Quantenmechanik vermögen diesbezüglich wichtige Hinweise zu geben.

6. *Die modernen Methoden der Quantenmechanik.* Die mathematischen Methoden der Quantenmechanik haben in den letzten Jahren eine stürmische Entwicklung durchgemacht; die wichtigsten Impulse kamen von der Quantenfeldtheorie, der Theorie der Atomkerne und der Festkörperphysik. Diese etwa gleichzeitig, aber unabhängig voneinander entwickelten Methoden zeigten zunächst eine bizarre Vielfalt, konnten aber in jüngster Zeit sehr schön von einem einheitlichen und natürlichen Standpunkt aus dargestellt werden. Die heute wohl einfachste und zugleich beste Formulierung bedient sich der Methode der zweiten Quantisierung⁸⁾ sowie der 1-GREEN-Funktion und der 2-GREEN-Funktion⁹⁾. Eine spezielle Variante dieser allgemeinen Theorie wurde von den Quantenchemikern unabhängig davon wiederentdeckt und heisst bei ihnen die Methode der *reduzierten Dichtematrizen*. Diese Methode geht auf den Wunsch zurück, die Wellenfunktion aus der Quantenchemie zu eliminieren. Die SCHRÖDINGER'sche Wellenfunktion ist ein Musterbeispiel für eine abstrakte, der Anschauung nicht direkt zugängliche mathematische Hilfsgrösse; unanschaulich ist sie u. a. auch deswegen, weil sie eine Funktion von einer im allgemeinen sehr grossen Zahl von Variablen ist

⁷⁾ Genauer: wenn zwei gleichartige Teilchen nur eine vernachlässigbar kleine Wechselwirkung haben, so führt eine konsequente quantenmechanische Rechnung mit, bzw. ohne die Berücksichtigung dieser Wechselwirkung zum gleichen Resultat. In diesem Sinne ist es dann zulässig, einem Teilchen ohne Wechselwirkung eine Individualität zuzuschreiben.

⁸⁾ Eine den Quantenmechaniker ansprechende Darstellung dieser wichtigen Methode findet sich beispielsweise bei BLATT [21] oder FALKOFF [22]. Der Name «zweite Quantisierung» ist unglücklich und impliziert falsche Vorstellungen; es handelt sich lediglich um mathematische Reformulierungen, die mit irgendeiner «Quantisierung» nichts zu tun haben [23].

⁹⁾ Die meisten Einführungen (vgl. etwa [24]) beschränken sich auf homogene Systeme. Die Verallgemeinerung auf die in der Quantenchemie interessanten nicht-homogenen Systeme ist aber nicht schwierig, vgl. [25], [26].

(nämlich von 3 N Ortskoordinaten und N Spinkoordinaten, wobei N die Zahl der Elektronen der Molekel ist). Es würde natürlich der Anschauung wesentlich besser entsprechen, wenn man die quantenmechanischen Probleme direkt im dreidimensionalen Anschauungsraum formulieren könnte. Ein solches Vorgehen ist tatsächlich möglich; die Methoden der zweiten Quantisierung, der GREEN'schen Funktionen und der reduzierten Dichtematrizen leisten die entsprechenden mathematischen Neuformulierungen der Quantenmechanik.

Beispielsweise ist der Kern $\gamma(x, x')$ des 1-Dichteoperators definiert als

$$\gamma(x_1, x_1') = N \int \dots \int \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi^*(x_1', x_2, \dots, x_N) d(x_2) \dots d(x_N),$$

wobei Ψ die Wellenfunktion der Molekel ist. Der 1-Dichtekern $\gamma(x, x')$ ist viel einfacher und damit relativ viel anschaulicher als die Wellenfunktion Ψ , enthält aber durch diese Reduktion auch viel weniger Information. Wesentlich ist nun aber, dass wir gar nie die ganze in der Wellenfunktion enthaltene Information benötigen; man kann streng zeigen, dass man jede Frage über eine Molekel in einem bestimmten Zustand allein mit der in dem 1- bzw. 2-Dichteoperator enthaltenen Information exakt beantworten kann. Durch diese Reformulierung erhält man eine grosse Ökonomie und Anschaulichkeit. Ist der Kern $\gamma(x, x')$ des 1-Dichteoperators bekannt, so können viele Eigenschaften einer kräftefreien Molekel sofort berechnet werden, wie z. B.:

die elektrische Ladungsdichte $\varrho(x) = e \gamma(x, x)$,

das elektrische Dipolmoment $\vec{\mu} = e \int \vec{x} \gamma(x, x) d(x)$,

die Gesamtenergie $E = -T = -\frac{1}{2m} \int \hat{p}^2 \gamma(x, x') d(x)$

und analog Grössen wie die chemische Verschiebung von Kernresonanzlinien, die geometrische Konfiguration von Molekeln, usw. Es wird also sicherlich viel bequemer sein, empirische Korrelationen mit Hilfe der 1-Dichtematrix zu beschreiben als mit Hilfe der komplizierten und sehr unanschaulichen Wellenfunktion. Gemäss ihrer Definition kann man den 1-Dichteoperator durch Integration aus der Wellenfunktion erhalten; aber natürlich besteht der Wunsch, die Wellenfunktion ganz zu vermeiden und den 1-Dichteoperator direkt zu erhalten. Dieses Problem ist im Prinzip durch die 1-GREEN-Funktion gelöst, für die eine der SCHRÖDINGER-Gleichung äquivalente Integrodifferentialgleichung besteht [24] [25] [26].

7. *Quasielektronen und natürliche Orbitale.* Die empirische Erfahrung hat uns zu einem radikalen Entmythologisierungsprozess gezwungen: Elektronen sind keine substantiellen, individuellen Teilchen. Damit ist aber nicht gesagt, dass das alte Modell eines individuellen und lokalisierten Teilchens sinnlos sei; die hinweisende Kraft des Modells eines individuellen und lokalisierten «Elektrons» hat sich in einer einzigartigen Weise bewährt; die Erfolge der Chemie legen dafür ein beredtes Zeugnis ab, und wir möchten sicherlich auf die Resonanz dieses Modelldenkens nicht verzichten. Um die Begriffe nicht zu verwirren, werden wir im folgenden das nichtindividuelle Elektron der Quantenmechanik kurz als «Elektron» und die Modellvorstellung eines individuellen und lokalisierten Teilchens als «Quasielektron» bezeichnen.

In der Theorie der 1-GREEN-Funktion hat nun der Begriff des Quasiteilchens einen exakt definierten Sinn¹⁰⁾, und zwar unabhängig von jeder Approximation.

¹⁰⁾ Der Begriff des Quasiteilchens wurde in einem anderen Zusammenhang erstmals eingeführt von LANDAU [27].

Die 1-GREEN-Funktion kann für jedes N-Elektronensystem mit beliebiger Wechselwirkung, also auch für alle Molekeln, exakt definiert werden und ist durch die Pole ihrer Spektralfunktion eindeutig charakterisiert. Hat das N-Elektronensystem keine Wechselwirkung, so gibt es genau N Pole auf der reellen Achse, die genau den N Elektronen entsprechen. Hat das System Wechselwirkung, so verschieben sich diese N Pole etwas von der reellen Achse weg in die komplexe Ebene, und es ist üblich, diesen N Polen N Quasiteilchen zuzuordnen. Diese Quasiteilchen haben ähnliche Eigenschaften wie Elektronen *ohne Wechselwirkung*, aber im Unterschied zu diesen eine nur endliche Lebensdauer. Quasielektronen kann man nicht mit physikalischen Objekten identifizieren; dennoch ist ihre Definition mathematisch exakt. Die Quasielektronen sind nicht unabhängig von der Wechselwirkung zwischen den Elektronen; gerade durch die Art der Wechselwirkung ergibt sich ihr Charakter und ihre Individualität. In der Quantenfeldtheorie ist es üblich, die Quasiteilchen als «dressed particles» zu bezeichnen, im Gegensatz zu den «bare particles», d. h. den Elektronen ohne Wechselwirkung. Die Quasielektronen stellen gewissermassen den korpuskularen Aspekt der wechselwirkenden Elektronen dar; sie sind eine Aktualisierung der abstrakten Struktur, und es gibt sie nur solange, als das molekulare System mit den wechselwirkenden Elektronen existiert.

Die Methode der Quasiteilchen im Sinne der 1-GREEN-Funktion ist im wesentlichen identisch mit der verallgemeinerten SCF-Methode nach BRÜCKNER (SCF = self-consistent field). Das gemeinsame Merkmal aller SCF-Methoden ist die Mitberücksichtigung eines mehr oder weniger grossen Teils der Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Es ist aber von entscheidender Wichtigkeit, zu sehen, dass die Quasipartikel-Methode (oder die damit identische Methode des exact self-consistent field) grundverschieden ist von den einfachen Einelektronen-Approximationen und nur unter ganz speziellen Voraussetzungen ähnliche Resultate liefert wie die HARTREE-FOCK-SCF-Methode.

Die Theorie der 1-GREEN-Funktion enthält die dem Quantenchemiker viel vertrautere Methode des 1-Dichteoperators als Spezialfall, und es ist deshalb zu erwarten, dass die Quasiteilchen auch in der Theorie der reduzierten Dichteoperatoren einen natürlichen Platz haben. In der Tat kann man zeigen, dass die N Quasielektronen einer Molekel im wesentlichen durch die N ersten natürlichen Einelektronenfunktionen, die «natural orbitals», beschrieben werden. Natürliche Orbitale φ_n sind Eigenfunktionen des 1-Dichteoperators, d. h.

$$\int \gamma(x, x') \varphi_n(x') d(x) = \lambda_n \varphi_n(x),$$

wobei die ersten N natürlichen Orbitale zu den N grössten Eigenwerten λ_n gehören.

8. *Ist es zweckmässig, von Quasielektronen zu sprechen?* Quasielektronen sind für beliebige N-Elektronensysteme mathematisch eindeutig definierte Grössen; ob es sich dabei um einen sinnvollen und nützlichen Begriff handelt, ist eine ganz andere Frage. Dass der Quasiteilchenbegriff zweckmässig ist, wenn die Wechselwirkung zwischen den nackten Teilchen nur schwach ist, liegt auf der Hand. Die Tatsache, dass es N-Elektronensysteme mit sehr starker Wechselwirkung gibt, bei denen aber der Quasipartikelbegriff zweckmässig bleibt, ist eines der wichtigsten Resultate der modernen Quantenmechanik von Vielteilchensystemen. Der Quasipartikelbegriff ist immer dann zweckmässig, wenn die Pole nur um einen sehr kleinen Betrag von der reellen Achse

entfernt liegen. Modellmässig könnte man dann sagen, die Lebensdauer eines Quasiteilchens sei sehr gross; d. h. für entsprechend lange Zeiten wird sich das Quasiteilchen wie ein wirkliches und individuelles Teilchen verhalten.

9. *BRÜCKNER-Orbitale*. Der Quasipartikelbegriff ist überraschend oft brauchbar (Elektronentheorie der Metalle, Schalenmodell des Atomkerns, Bogoliubonen in der Supraleitung usw.), wurde aber in der Chemie unseres Wissens noch nie angewandt. Doch ist gerade hier die Situation besonders einfach, da die Quasielektronen auf gewisse optimale Orbitale zurückgeführt werden können. Ein Orbital ist eine Ein-Elektronenfunktion, d. h. eine Funktion der 3 Raumkoordinaten und der Spinkoordinate. Die Ein-Elektronentheorien versuchen, die Wellenfunktion eines N-Elektronenproblems durch eine SLATER-Determinante zu approximieren, d. h. durch eine antisymmetrische Linearkombination von Produkten von N Orbitalen. *Im Gegensatz zu einer vielverbreiteten Meinung möchte ich betonen, dass an den einfachen Einelektronentheorien nicht dieser Ansatz schlecht ist, sondern die Methoden, mit denen die Orbitale bestimmt werden.* Die HARTREE-FOCK-Methode bestimmt die Orbitale durch die optimale Approximation der Energie. Dieses Verfahren ist deswegen populär, weil es eine relativ einfache (!) Methode gibt, um diese HARTREE-FOCK-Orbitale tatsächlich zu berechnen. Andererseits zeichnen wir dadurch die Energie in einer singulären Weise aus. Die von K. A. BRÜCKNER in der Theorie der Atomkerne eingeführte Methode des exakten Eielektronenpotentials («exact self consistent field») erlaubt eine physikalisch signifikante Definition der optimalen Orbitale. Diejenige SLATER-Determinante Φ , die die exakte Wellenfunktion Ψ im Sinne der euklidischen Metrik optimal approximiert, nennen wir BRÜCKNER-Determinante Φ_B . Irgendwelche N Orbitale, die diese BRÜCKNER-Determinante ergeben, sollen BRÜCKNER-Orbitale heissen. Man kann nun streng zeigen, dass immer dann, wenn die Approximation der exakten Wellenfunktion durch die BRÜCKNER-Determinante gut ist, der Quasielektronenbegriff im Sinne der 1-GREEN-Funktion zweckmässig ist. Die wenigen Molekeln, für die genaue Wellenfunktionen bekannt sind, erfüllen dieses Kriterium gut. Z. B. beträgt für die Wasserstoffmolekel das Überlappungsintegral zwischen der exakten Wellenfunktion Ψ und der BRÜCKNER-Determinante Φ_B [28]

$$(\Psi, \Phi_B) = 0,991.$$

Wie dieser sehr nahe bei 1 liegende Wert zeigt, ergeben die zwei ersten Quasielektronen in diesem Falle eine vorzügliche Beschreibung der Wasserstoffmolekel, trotzdem die zwei nackten Elektronen der Molekel in starker Wechselwirkung miteinander stehen.

10. *Quasielektronen und Elektronenpaare*. Die Tatsache, dass für viele Molekeln die Wellenfunktion durch eine optimale SLATER-Determinante gut approximiert wird, ist schon lange bekannt, wurde aber immer wieder unterschätzt. Ein Grund dafür liegt wohl darin, dass die HARTREE-FOCK-Methode nicht fähig ist, die den Chemiker besonders interessierende Bindungsenergie korrekt darzustellen. Dies wurde als besonders gravierend betrachtet, da ja die HARTREE-FOCK-Determinante die energetisch beste Determinantenapproximation darstellt; doch ist das ein völlig unstatthafter Einwand gegen eine mathematische Approximationsmethode. Man kann bei jedem Approximationsverfahren eine Fragestellung finden, für die eine bestimmte Approximation schlecht ist. Wichtig ist lediglich, ob eine Approximation gut konvergiert. Bei vielen

Molekeln liefert eine Approximation der Wellenfunktion durch eine einzige optimale Determinante einen Fehler von wenigen Prozenten, also eine hervorragende erste Näherung, die eine ausgezeichnete Konvergenz verspricht. Dass die oft angewandte Konfigurationswechselwirkung schlecht konvergiert, hat mit der Qualität der ersten Näherung nichts zu tun; es beweist höchstens, wie wenig wir von der Struktur des Problems verstanden haben.

In diesem Zusammenhang wird auch häufig die Bedeutung der sogenannten Elektronenpaare unrichtig eingeschätzt¹¹⁾. Die LEWIS'sche Idee [30] des Elektronenpaares ist im Quasielektronenbild vollständig verwirklicht: in stabilen, nicht-radikalartigen Molekeln kommen Quasielektronen immer paarweise vor, beschrieben durch Orbitale mit gleicher Ortsabhängigkeit und entgegengesetztem Spin. Dieses LEWIS'sche Ordnungsprinzip besagt aber nur, dass gewisse Quasielektronen paarweise an demselben Ort lokalisiert sind, jedoch wird davon weder die Individualität der Quasielektronen berührt noch ist von einer Wechselwirkung zwischen den Quasielektronen die Rede. Grundverschieden davon sind die irreduziblen oder echten Paarbildungseffekte, die über das Quasielektronenbild hinausgehen und etwa mit den Zweierstössen der Gastheorie verglichen werden können. Wären die echten Paarbildungseffekte in Molekeln gross, so hätten die Chemiker kaum je die Bindungsverhältnisse in Molekeln durch individualisierte «Elektronen» beschrieben, weil dieses Bild dann eben unbrauchbar gewesen wäre. Der Erfolg der naiven Betrachtungsweise der klassischen Chemie ist vom Standpunkt der Quantenmechanik gesehen alles andere als selbstverständlich, sondern hat sehr tiefliegende Gründe. Da nun die exakten quantenmechanischen Vielteilchentheorien gezeigt haben, dass unter geeigneten Bedingungen ein stark gekoppeltes System sich so verhalten kann, *als ob* es aus lediglich schwach wechselwirkenden Teilchen bestünde, so liegt die These nahe, *dass die Quasiteilchen der exakten Quantenmechanik genau den individuellen Elektronen der klassischen Chemie entsprechen*. Damit wäre die Kleinheit der echten Paarbildungseffekte geradezu charakteristisch für chemische Phänomene.

Das Gesamtgebiet der Chemie ist derart polymorph, dass eine solche These kaum mathematisch beweisbar sein wird; es ist nicht anzunehmen, dass es keine Ausnahmen gibt. In solchen Fällen ist es nützlicher, eine Klassifikation einzuführen. *Eine Molekel soll normal*¹²⁾ *heissen, wenn das Überlappungsintegral der exakten Wellenfunktion Ψ mit der BRÜCKNER-Determinante Φ_B nahe bei eins liegt, d. h. falls*

$$1 - (\Psi | \Phi_B)^{1/N} \ll 1.$$

Für diesen Fall ist das Quasielektronenbild immer zweckmässig und die Korrespondenz zu den Anschauungen der klassischen Chemie ist evident. Es ist zu vermuten, dass die überwiegende Mehrzahl der stabilen Molekeln zu der Klasse der normalen Molekeln gehören.

11. *Eine «richtige» und «anschauliche» Beschreibung normaler Molekeln*. In der kleinen, doch für die Bindungsenergie entscheidend wichtigen höheren Näherung zum

¹¹⁾ Die Streitfrage um die Wichtigkeit der Elektronenpaare wird auch heute noch viel diskutiert (vgl. z. B. [29]), ist aber im wesentlichen nur eine semantische. Die Diskussion ist offensichtlich durch den Mangel an klaren und eindeutigen Begriffen sehr erschwert.

¹²⁾ Wir beschränken uns hier auf den einfachsten Fall. Beschreibt man die Molekeln allgemeiner durch Dichteoperatoren, so lässt sich die Klasse der «normalen Molekeln» stark erweitern und umfasst dann auch die ausgearteten Fälle [31].

Quasielektronenbild spielen die echten Paarbildungseffekte eine dominante Rolle und können heute in einer transparenten Weise durch eine Clusterentwicklung der Wellenfunktion berücksichtigt werden (Theorien von BREINIG [32], COESTER & KÜMMEL [33] und SINANOĞLU [34]). Dabei können in systematischer und prinzipiell exakter Weise sukzessive Paarwechselwirkungen, Tripelwechselwirkungen usw. berücksichtigt werden, wobei für normale Molekeln bewiesen werden kann, dass die höheren Clusters immer kleiner und unwichtiger werden. Da die echten Paarwechselwirkungen für normale Molekeln bereits recht klein sind, konvergiert das Verfahren (im Gegensatz zur Methode der Konfigurationswechselwirkung) hervorragend. Die Mitberücksichtigung aller $N(N - 1)/2$ Paare bedingt lediglich noch die Lösung von ebensovielen 2-Elektro-nengleichungen, eine verhältnismässig einfache Aufgabe also. Die dann erhaltene Näherung (die sogenannte «linked-pair approximation») dürfte für normale Molekeln auch bei sehr hohen Ansprüchen an numerische Genauigkeit hinreichend sein. Dabei ist jedoch zu beachten, dass in einer echten Clusterentwicklung (d. h. in einer Clusterentwicklung vom URSELL-Typus) nicht etwa HARTREE-FOCK-, sondern BRÜCKNER-Orbitale gewählt werden müssen. Dann treten nämlich in der SINANOĞLU'schen Entwicklung der Wellenfunktion keine Einfachanregungen mehr auf, und die Struktur der Theorie vereinfacht sich gewaltig. Die N BRÜCKNER-Orbitale der BRÜCKNER-Determinante sind noch nicht eindeutig bestimmt, da eine Determinante invariant ist gegenüber unitären Transformationen. Jedoch können wir die N BRÜCKNER-Orbitale eindeutig durch die Forderung festlegen, dass die $N(N - 1)/2$ Paarfunktionen maximal orthogonal sind. Das bedeutet anschaulich eine grösstmögliche Ballung der echten Paare. Die durch diese Vorschrift eindeutig festgelegten BRÜCKNER-Orbitale sind dann maximal ausschliessend und sollen *lokalisierte BRÜCKNER-Orbitale* heissen. Im Rahmen der «linked pair approximation» kann man nun streng beweisen, *dass die lokalisierten BRÜCKNER-Orbitale identisch sind mit den N ersten natürlichen Orbitalen und dass sie daher N Quasielektronen im Sinne der 1-GREEN-Funktion repräsentieren*. Dies ist ein mathematisch wichtiges Resultat, das aber auch der Theorie einen nicht zu unterschätzenden anschaulichen Inhalt gibt. Damit erhalten wir folgende, von jeder Willkür einer Approximation freie, im Prinzip exakte und dennoch anschauliche Beschreibung einer normalen Molekel:

a) Trotz der starken Wechselwirkung zwischen den Elektronen verhält sich eine normale Molekel in erster Näherung so, als ob es aus N individuellen, nichtwechselwirkenden und lokalisierten Elektronen bestünde; wir nennen diese Teilchen Quasielektronen, und sie werden durch die lokalisierten BRÜCKNER-Orbitale (die mit den ersten N natürlichen Orbitalen identisch sind) beschrieben.

b) In der nächsten Näherung sind die echten oder irreduziblen Paareffekte zu berücksichtigen; sie werden durch $N(N - 1)/2$ Paarfunktionen beschrieben. In Analogie zur Gastheorie könnte man diese echten Paareffekte auch durch Stösse zwischen den Quasielektronen beschreiben.

c) Alle Einteilchenobservablen (wie Ladungsdichte, Dipolmoment, chemische Verschiebung usw.) und die Energie setzen sich dann *additiv* aus den N Beiträgen der N Quasielektronen und den $N(N - 1)/2$ Beiträgen der Paarfunktionen zusammen.

Ein einfaches Beispiel möge diese Ausführungen erläutern. Im allgemeinen ist es für die Diskussion von Kernresonanzspektren hinreichend, die chemische Verschiebung auf etwa 1% genau

zu kennen. Für diese relativ bescheidenen Genauigkeitsansprüche darf man die Paarbildungseffekte vernachlässigen. In dieser Näherung kann man dann sagen, dass durch das äussere magnetische Feld in der Molekel ein elektronischer Strom induziert wird, der sich additiv aus den Beiträgen der N Quasielektronen zusammensetzt. Diese «natürlichen Ströme» sind dann durch die Ladungsdichten der ersten N natürlichen Orbitale bestimmt und ergeben am Ort des betreffenden Atomkerns ein zusätzliches Magnetfeld und damit die chemische Verschiebung. Es ist nun durchaus ein sinnvolles naturwissenschaftliches Problem, nach den einzelnen Beiträgen zum Gesamtstrom, d. h. nach den natürlichen Strömen zu fragen, da diese Frage prinzipiell (wenn auch nur mit Schwierigkeiten) experimentell beantwortbar ist. Weiter ist diese Beschreibung willkürfrei und anschaulich und kann, falls nötig, ohne weiteres durch die Beschreibung der Paareffekte ergänzt werden, ohne an Anschaulichkeit oder Klarheit etwas einzubüssen.

Eine auf einer solchen Basis beruhende Molekeltheorie ist «richtig» im eingangs erläuterten Sinn und erfüllt meiner Meinung nach alle wünschbaren Ansprüche an Anschaulichkeit. Die vermeintliche Komplementarität von anschaulicher Quantenchemie und numerischer Exaktheit reflektiert nur unsere mathematische Unbeholfenheit, die den anschaulichen Inhalt verdüstert: die abstrakte Schönheit einer Theorie hat sehr viel zu tun mit ihrer Anschaulichkeit.

12. *Existieren Quasielektronen wirklich?* Die Quasielektronen sind für jede Molekel in invarianter Weise eindeutig definiert und sind nützlich für die Beschreibung chemischer Phänomene; aber sie sind nicht durch Observablen im Sinne der Quantenmechanik beschrieben und damit nicht direkt messbar im strengen Sinne. Wenn PLATT [35] schreibt: «No experiment can measure how far the $2s$ orbital of carbon lies below the $2p_z$ orbital . . . , and controversies about such questions are meaningless», so trifft dies für die konventionelle, semiempirische Quantenchemie durchaus zu. Es ist indessen eine ganz andere Frage, ob man sich nicht ein Experiment ausdenken kann, das eine analoge Frage bezüglich der natürlichen Orbitale zu beantworten vermag. Die Ladungsdichten der einzelnen natürlichen Orbitale sind zwar keine Observablen, aber dennoch aus geeigneten Messresultaten deduzierbar. Somit dürfte es bequem sein, den durch die natürlichen Orbitale repräsentierten Quasielektronen einen gewissen Grad von Realität zuzuschreiben. In diesem Sinne können für den Chemiker wichtige, aber bisher operationell nicht definierte Fragestellungen, wie etwa das Problem der π - σ -Separabilität usw., zu naturwissenschaftlich sinnvollen Fragestellungen erhoben werden. Bisher liegen noch kaum neue Resultate vor, doch sehen wir Möglichkeiten, um in Zukunft die Intuition des Chemikers mit den Methoden der exakten Quantenchemie zu vereinen.

ZUSAMMENFASSUNG

Elektronen sind in der Quantenmechanik nicht-individuelle, substanzlose Strukturen; in der klassischen Chemie sind sie dagegen individuell und lokalisiert. Es wird darauf hingewiesen, dass der mathematisch exakt definierte Begriff des Quasielektrons im Sinne der GREEN-Funktion der modernen Quantenmechanik genau dem vom Chemiker intuitiv postulierten Elektronenbegriff entspricht; damit eröffnet sich die Möglichkeit einer exakten und dennoch anschaulichen Beschreibung der Molekeln. Bisher operationell nicht erklärte Probleme können damit zu echten naturwissenschaftlichen Fragen werden.

Laboratorium für physikalische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. N. LEWIS, *J. Amer. chem. Soc.* **35**, 1448 (1913).
- [2] K. R. POPPER, «Conjectures and Refutations», Routledge and Kegan Paul, London 1963; *Ratio* 1957/58; Heft II.
- [3] H. HARTMANN, *Adv. Chemistry Physics* **5**, 1 (1963), ed. by I. PRIGOGINE, Interscience Publishers.
- [4] P. A. M. DIRAC, *Proc. Roy. Soc. [A]* **123**, 714 (1929).
- [5] M. POLANYI, *Rev. mod. Physics* **34**, 601 (1962).
- [6] A. EINSTEIN, *Dialectica* **2**, 320 (1948). – «Albert Einstein: Philosopher-Scientist», ed. by A. P. SCHILP, Tudor Publishing Company, New York, 2nd ed. 1951, p. 663 ff.
- [7] «Briefe zur Wellenmechanik», hg. v. K. PRZIBRAM, Springer-Verlag, Wien 1963.
- [8] G. LUDWIG, «Die Grundlagen der Quantenmechanik», Springer-Verlag, Berlin 1954; E. P. WIGNER, *Amer. J. Physics* **31**, 6 (1963); H. MARGENAU, *Ann. Physics* **23**, 469 (1963).
- [9] W. M. ELSÄSSER, «The Physical Foundation of Biology», Pergamon Press, London 1958.
- [10] G. LUDWIG, *Physikalische Blätter* **11**, 489 (1955); G. LUDWIG in «Werner Heisenberg und die Physik unserer Zeit», hg. v. F. BOPP, Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1961.
- [11] E. P. WIGNER in «The Logic of Personal Knowledge», Essays presented to Michael Polanyi, Routledge and Kegan Paul, London 1961.
- [12] E. P. WIGNER in «The Scientist Speculates», ed. by I. J. GOOD, Heinemann, London 1962.
- [13] PER OLOV LÖWDIN, *J. physic. Chemistry* **61**, 55 (1957).
- [14] E. SCHRÖDINGER, «Was ist ein Naturgesetz?», R. Oldenburg, München 1962, S. 118.
- [15] G. W. LEIBNIZ, «Monadologie», Reclam Universal Bibliothek Nr. 7853, P. Reclam, Stuttgart, 2. Aufl. 1954.
- [16] «The Leibniz-Clarke Correspondence», ed. by H. G. ALEXANDER, Manchester University Press 1956, p. 62.
- [17] L. DE BROGLIE, «Die Elementarteilchen», Claassen Verlag, Hamburg 1953, S. 128.
- [18] W. HEISENBERG, «Physik und Philosophie», S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1959, S. 53.
- [19] M. BORN, *Philosophical Quarterly* **3**, 134 (1953).
- [20] A. MARCH, «Die physikalische Erkenntnis und ihre Grenzen», F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1960, S. 4.
- [21] J. M. BLATT, «Theory of Superconductivity», Academic Press, 1964.
- [22] D. FALKOFF in «Lecture Notes on the Many Body Problem», ed. by C. FRONSDAL, W. A. Benjamin, Inc. Publishers, New York 1962.
- [23] L. ROSENFELD, *Nuclear Physics* **40**, 353 (1963).
- [24] L. P. KADANOFF & G. BAYM, «Quantum Statistical Mechanics», W. A. Benjamin, Inc., New York 1962.
- [25] A. J. LAYZER, *Physical Review* **129**, 897 (1963).
- [26] A. B. MIGDAL & A. I. LARKIN, *Nuclear Physics* **57**, 561 (1964).
- [27] L. LANDAU, *Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz. (USSR)* **30**, 1058 (1956).
- [28] E. R. DAVIDSON & L. L. JONES, *J. chem. Physics* **37**, 2966 (1962).
- [29] H. SHULL, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1469 (1964); J. W. LINNETT, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2519 (1964).
- [30] G. N. LEWIS, «Valence and the Structure of Atoms and Molecules», Reinhold, New York 1923.
- [31] H. PRIMAS, «Localized Many Electron Theories of Normal Molecules» [Istanbul International Summer School of Quantum Chemistry, Aug. 1954] (im Druck).
- [32] W. BREINIG, *Nuclear Physics* **4**, 363 (1957).
- [33] F. COESTER & H. KÜMMEL, *Nuclear Physics* **17**, 477 (1950).
- [34] O. SINANOĞLU in «Advances of Chemical Physics» **6**, 315, ed. by I. PRIGOGINE, Interscience Publishers, 1964.
- [35] J. R. PLATT in «Handbuch der Physik», hg. v. S. FLÜGGE, Springer-Verlag, Berlin 1961, S. 176.