

116. Zur Theorie grosser Molekeln I. Revision der Grundlagen der Quantenchemie¹⁾

von **H. Primas**

Laboratorium für physikalische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

(2. V. 68)

Summary. The present day quantum chemistry is mathematically based on von NEUMANN's formulation of quantum mechanics and therefore not able to deal correctly with anomal quantum states. A general theory of large molecules and large molecular systems has to be founded on quantum field theory allowing for inequivalent irreducible representations. It is proposed to formulate quantum chemistry in the framework of the B^* -algebra of the observables. The paradox of molecular systems having an infinite number of degrees of freedom is discussed, and the possible significance of anomal molecular quantum states for molecular biology is pointed out.

1. Einleitung. – Der Zweck der Arbeiten dieser Reihe ist die Diskussion der prinzipiellen Grundlagen zu einer Theorie sehr grosser Molekeln²⁾; es soll aus der Sicht des Theoretikers auf neuartige Phänomene im chemischen und biologischen Bereich aufmerksam gemacht werden.

Die moderne Quantenmechanik kann heute die streng fundierte Voraussage machen, dass bei *sehr grossen molekularen Systemen anomale Quantenzustände mit ungewöhnlichen Eigenschaften auftreten können*. Nach der heute sich immer mehr durchsetzenden Auffassung handelt es sich bei diesen anomalen Zuständen keineswegs um physikalische Pathologien (lediglich die konventionelle, mathematische Beschreibung wird divergent), sondern um ein fundamentales und universelles Phänomen, das mit den ersten Prinzipien der Quantenmechanik erklärt werden kann. Es wird oft angenommen, dass alle Substanzen bei hinreichend tiefen Temperaturen in einen anomalen Quantenzustand übergehen [2]. Die einzigen heute bekannten anomalen Quantenzustände betreffen die Suprafluida, die Supraleitfähigkeit und die kohärente Laserstrahlung. Die Mannigfaltigkeit dieser «*ungewöhnlichen Zustände*» ist wahrscheinlich sehr gross, heute noch nicht überschaubar und der empirischen Forschung vermutlich noch kaum bekannt. Alle heute bekannten Beispiele können durch eine Symmetrieverletzung charakterisiert werden («*broken symmetry*»); die für den Chemiker interessantesten betreffen makroskopisch kohärente Quantenzustände und chemische Instabilitäten in autokatalytischen oder rückgekoppelten, nichtlinearen kinetischen Systemen. Eine genaue Abgrenzung dessen, was unter «*grossen*» Molekeln oder molekularen Systemen verstanden werden soll, ist heute noch ausserordentlich schwierig; vielleicht sind 10^5 oder 10^6 Elektronen etwa die untere Grenze.

Wir wissen, dass es nur eine einzige, kompetente und vollständige Theorie der Molekeln gibt: die Quantenmechanik. Es ist unbestritten, dass die molekulare Quantenmechanik in der Lage ist, grosse Teile der Erfahrungen im molekularen und chemi-

¹⁾ Vorgetragen am 4. Symposium über theoretische Chemie, Elmau, April 1968.

²⁾ Die technischen und mathematischen Detailuntersuchungen werden an anderer Stelle publiziert werden; vgl. auch [1].

schen Bereich zu erfassen. Andererseits repräsentiert die heute praktizierte Quantenchemie keineswegs die allgemeinste quantenmechanische Theorie molekularer Systeme. Für unsere Betrachtungen wird die sogenannte semiempirische Quantenchemie keinerlei Rolle spielen; wir werden im folgenden die heute übliche, *ab-initio*-Quantenchemie die «traditionelle Quantenchemie» nennen. Charakteristisch für diese traditionelle Quantenchemie sind folgende zwei Annahmen: a) der Darstellungsraum der traditionellen Quantenchemie ist der FOCK-HILBERT-Raum, b) der quantenmechanische Messprozess ist für die traditionelle Quantenchemie nur von untergeordneter Bedeutung, d. h. es werden nur diejenigen (vom Standpunkt der Theorie der quantenmechanischen Messung aus gesehen) trivialen Fälle betrachtet, die mit Hilfe der aristotelischen Logik akzeptabel diskutiert werden können.

Betrachtet man die vollständige Hierarchie molekularer Systeme, beginnend bei Atomen und kleinen Molekeln, fortschreitend über immer grössere Molekeln zu DNA/RNA, zu Enzymsystemen und Zellsystemen, zum zentralen Nervensystem und schlussendlich zu Lebewesen mit Bewusstsein, betrachtet man eine solche Hierarchie, so ist es klar, dass irgendwo in dieser Hierarchie die Kompetenz und Signifikanz der molekularen Quantenmechanik fraglich wird und empirisch nicht mehr gesichert ist. Andererseits ist es sinnlos, auf der Basis einer restriktiven Theorie wie etwa der traditionellen Quantenchemie Grenzen für eine physikalisch fundierte Naturbeschreibung ziehen zu wollen. Bei einer physikalischen Beschreibung molekularbiologischer Probleme ist der quantenmechanische Messprozess nicht mehr trivial, die Diskussion hat auf Grund der Quantenlogik zu erfolgen. Es besteht weiterhin die Möglichkeit anomaler Quantenzustände im biologischen Bereich. Solange diese Fragen nicht einigermaßen geklärt sind, ist eine Abgrenzung der Zulässigkeit einer quantenmechanischen Beschreibung biologischer Phänomene verfrüht. Die Polemik zwischen einigen Molekularbiologen (ein extrem naiver Standpunkt wird etwa von CRICK [3] vertreten) und einigen Physikern (vergl. etwa die kritischen Stellungnahmen von ELSÄSSER [4] und WIGNER [5]) ist weitgehend gegenstandslos, sie betrifft ein völlig unerforschtes Gebiet. Die Tatsache, dass auf höherer Entwicklungsebene immer auch ganz neue Eigenschaften auftreten, ist heute für die Molekularbiologie nicht erklärt, ja kaum angegangen. Jedoch ist es unrichtig anzunehmen, solche Phänomene seien rein physikalisch unmöglich zu erklären. Die Quantenmechanik kennt das Phänomen der Symmetrieverletzung, der «broken symmetry», ein Phänomen, das eine entscheidende Bedeutung für die Erklärung ganzheitlicher Aspekte biologischer Phänomene auf quantenmechanischer Grundlage haben dürfte³⁾ 4) 5).

In diesem ersten Teil werden wir die prinzipiellen Grundlagen einer quantenmechanischen Theorie grosser molekularer Systeme diskutieren, die die traditionelle

³⁾ Die Möglichkeit makroskopisch kohärenter Quantenzustände im biologischen Bereich haben wir erstmals im Rahmen der LAUDERMAN Lectures (Washington University, St. Louis, March 1967) diskutiert. All den vielen Diskussionspartnern, besonders auch den Herren Prof. DAVID LIPKIN und Prof. ROBERT YARIS, möchten wir herzlich danken – sie alle haben Wesentliches beigetragen, kritisiert und korrigiert.

⁴⁾ Neuerdings haben RICCIARDI und UMEZAWA [6] ein Modell der Gehirnfunktionen gegeben, das entscheidend auf den Eigenschaften anomaler Quantenzustände beruht.

⁵⁾ In einer interessanten Studie korreliert PRIGOGINE [7] lebende Systeme mit offenen Systemen, die eine dissipative Struktur aufweisen, verursacht durch chemische Instabilitäten. Es handelt sich hier um eine Symmetrieverletzung im Bereich der chemischen Kinetik.

Quantenchemie als Spezialfall enthält. Diese Theorie basiert auf der modernen Formulierung der Quantenmechanik und Quantenfeldtheorie auf Grund der Algebra der mikroskopischen Messungen und ist charakterisiert durch einen verallgemeinerten Zustandsbegriff und einen erweiterten Darstellungsraum. Diese Erweiterung erlaubt die sinnvolle Beschreibung unsymmetrischer Grundzustände, kohärenter Zustände und biologisch relevanter Observablen.

2. Die traditionelle Quantenchemie. – Die traditionelle Quantenchemie basiert auf dem HILBERT-Raum-Kalkül von J. v. NEUMANN [8], der die Quantenmechanik von HEISENBERG und die Wellenmechanik von SCHRÖDINGER einheitlich in einen separablen HILBERT-Raum \mathcal{H} einbettete. Dabei sind die reinen Zustände Ψ_k eines quantenmechanischen Systems repräsentiert durch die Vektoren des HILBERT-Raumes \mathcal{H} , und die Observablen sind die linearen, selbstadjungierten Operatoren dieses HILBERT-Raumes. Die allgemeinsten physikalischen Zustände im v. NEUMANN-Formalismus sind durch die *Dichteoperatoren* gegeben. Dichteoperatoren sind selbstadjungierte, positiv definite nukleare Operatoren; durch Dichteoperatoren repräsentierte Zustände heissen *normale* Zustände. Nach einer Jahrzehnte dauernden Entwicklung ist die auf diesem Kalkül fundierte molekulare SCHRÖDINGER-Gleichung (in der adiabatischen, nichtrelativistischen Approximation) heute mathematisch streng begründet⁶⁾, und dank diesen Pionierarbeiten stehen die von den Chemikern gebrauchten mathematischen Methoden auf sicherem Boden⁷⁾. Das heisst nun aber nicht, dass die Quantenchemie ein überschaubares, gesichertes und unproblematisches Fundament erhalten hat. Die traditionelle Quantenchemie hat sich an *kleinen* molekularen Systemen entwickelt und ist heute in diesem Bereich empirisch glänzend verifiziert. Trotzdem gilt die molekulare SCHRÖDINGER-Gleichung nur für gewisse, spezielle Situationen; beispielsweise ist eine einfache Beschreibung anomaler Quantenzustände mit der dem Chemiker wohlvertrauten SCHRÖDINGER-Gleichung nicht möglich⁸⁾. Diese Situation ist keineswegs beunruhigend und widerspricht auch nicht den Prinzipien der Quantenmechanik. Im Gegensatz zu einer weit verbreiteten Meinung möchten wir betonen, dass es weder theoretisch noch empirisch richtig ist, die SCHRÖDINGER-Gleichung an die Spitze der Theorie zu stellen. *An die Spitze zu stellen ist die Diskussion des quantenmechanischen Messprozesses*, welche dann zu einer Algebra mikroskopischer Messungen führt. Erst sekundär wird dann der mathematische Darstellungsraum konstruiert. Der v. NEUMANN'sche Messprozess verlangt unvermeidlich die Unterscheidung zwischen dem quantenmechanischen System und einer makroskopischen, den Gesetzen der klassischen Physik gehorchenden Messapparatur. Eine quantenmechanische Be-

⁶⁾ Die für die traditionelle Quantenchemie relevanten mathematischen Existenzsätze findet man in ausgezeichnete Darstellung in den Lehrbüchern von MIKHLIN [9], GLAZMAN [10] und KATO [11].

⁷⁾ Selbstverständlich ist hier nur von den *ab-initio*-Methoden die Rede. Die sogenannten semiempirischen Methoden der Quantenchemie entbehren jeder physikalischen Begründung und können nach unserer Meinung im Rahmen der konventionellen Quantenchemie weder motiviert noch bewiesen werden. Beiläufig sei erwähnt, dass die Möglichkeit einer Fundierung dieser Methoden durch eine B^* -algebraische Formulierung der molekularen Quantenmechanik nicht von vornherein als absurd zu betrachten ist.

⁸⁾ Die Pionierarbeit zur Theorie der Supraleiter von BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER (BCS) [12] hat heuristischen Charakter. Die Originalversion der BCS-Theorie ist mathematisch nicht streng, die BCS-Wellenfunktion existiert nicht im üblichen HILBERT-Raum.

schreibung der ganzen Welt ist im v. NEUMANN-Formalismus eine logische Unmöglichkeit. Also müssen wir das System von seiner Umwelt isolieren. Das ist nicht lediglich als Gedankenexperiment zu verstehen, sondern als Eingriff des Beobachters. *In der Quantenmechanik ist der Zustand eines Systems durch eine Präparationsmethode definiert, ein Zustand ist nicht eine Eigenschaft des «Systems an sich».* Der Isolationsprozess ist bei sehr grossen Systemen nicht mehr trivial, somit muss die korrekte Beschreibung solcher Systeme eine Quantentheorie für Systeme mit unendlich vielen Freiheitsgraden benützen, d. h. eine Quantenfeldtheorie. *Die kompetente Theorie zur Beschreibung von Biosystemen ist die Quantenfeldtheorie und nicht die traditionelle Quantenchemie.* Eine kurze Diskussion der Bedeutung der Quantenfeldtheorie für die Chemie mag angebracht sein. Die etwas mühsamen Rechnungen der traditionellen Quantenchemie mit Determinanten können durch die Einführung von Orbital-Erzeugungoperatoren und Orbital-Vernichtungsoperatoren auf eine einfache GRASSMANN-Algebra zurückgeführt werden, was für viele Probleme der traditionellen Quantenchemie eine ganz erhebliche Vereinfachung bringt (vergl. etwa [13]). Dieser Formalismus wird aus Gründen, die hier nicht von Bedeutung sind, die «Methode der zweiten Quantisierung» genannt und entspricht der «Teilchenzahldarstellung» der Quantenfeldtheorie. Der Äquivalenzbeweis geht auf FOCK [14] zurück, der zur Teilchenzahldarstellung gehörige HILBERT-Raum heisst deshalb FOCK-Raum. Ob man die Methoden der traditionellen Quantentheorie benützt oder ob man die Quantenfeldtheorie in der FOCK-Darstellung benützt, ist lediglich eine Frage der Bequemlichkeit und ohne tiefere physikalische Relevanz. Jedoch ist die FOCK-Darstellung nicht die einzig mögliche Darstellung der Quantenfeldtheorie, es gibt unendlich viele, inäquivalente Darstellungen, von denen *nicht nur* die FOCK-Darstellung physikalische Bedeutung hat; jedoch ist *nur* die FOCK-Darstellung äquivalent zur traditionellen Quantenchemie. Die FOCK-Zustände sind die normalen Quantenzustände, alle anderen Zustände heissen anomale Quantenzustände. Somit sind die allgemeine Quantenfeldtheorie und die traditionelle Quantenchemie nicht äquivalent, jedoch enthält die Quantenfeldtheorie die traditionelle Quantenchemie als Spezialfall.

3. Isolierte Systeme und Stabilität gegen externe Störungen. – Jede physikalische Beschreibung eines Phänomens basiert in fundamentaler Weise auf der Idee einer *Wechselwirkung* zwischen isolierten Systemen. Da die molekulare Quantenmechanik eine Erfahrungswissenschaft ist, können die Eigenschaften molekularer Systeme nur dann physikalisch diskutiert werden, wenn sie in Wechselwirkung mit Beobachtungsmitteln stehen. Die primäre und *keineswegs triviale Voraussetzung* für eine Beobachtung ist eine Separation in Beobachter und beobachtetes System. Ohne Separation haben wir keine Beobachtung, ohne Beobachtung keine physikalische Beschreibung. Die Möglichkeit einer physikalischen Beschreibung durch eine geeignete Separation ist nicht *a priori* garantiert, sondern ist empirisch festzustellen. Eine Isolation eines Systems von seiner Umwelt wird niemals perfekt sein, es bleiben stets kleine Restwechselwirkungen. Naiverweise würde man wohl erwarten, dass ein solches Separationsverfahren immer dann erlaubt und physikalisch signifikant ist, wenn die Restwechselwirkungen sehr klein sind. Eine solche Auffassung wäre aber falsch; *auch bei infinitesimal kleiner Wechselwirkung kann ein Separationsverfahren versagen.* Die Einsicht, dass das Konzept des «isolierten Systems» eine oftmals unzulässige Idealisierung

darstellt, ist entscheidend für das tiefere Verständnis der modernen feldtheoretischen Methoden der Quantenchemie. Die traditionelle Quantenchemie präsumiert die Existenz ideal isolierter Systeme und ist deshalb eine Theorie von Systemen mit nur endlich vielen Freiheitsgraden. Die Anwendung der traditionellen Quantenchemie ist genau dann korrekt, wenn diese Grundvoraussetzung *experimentell erzwungen* wurde. *Durch eine Zerlegung eines Systems in Subsysteme kann man aber unter Umständen Kohärenz- und Ganzheitseigenschaften verlieren*; eine Rekonstruktion dieser Eigenschaften ist nur durch eine raffinierte mathematische Methodik im Rahmen der Quantenfeldtheorie möglich (Methode der Quasimittelwerte von BOGOLJUBOV [15], inäquivalente irreduzible Darstellungen der kanonischen Feldoperatoren). Die allgemeinste Theorie molekularer Systeme, die keine Annahmen über irgendeine Separierbarkeit macht, muss deshalb eine unbeschränkte Anzahl von Freiheitsgraden berücksichtigen. Die Frage nach der Zulässigkeit der Isolierung eines Systems kann damit nur im Rahmen der Quantenfeldtheorie diskutiert werden und ist dann als eine Frage nach der *Stabilität des Isolationsprozesses* zu diskutieren. Die Stabilität des Isolationsprozesses kann folgendermassen untersucht werden: Zunächst ist das Subsystem so zu wählen, dass die Restwechselwirkungen mit der Umgebung klein sind. Für dieses Subsystem kann man in konventioneller Weise einen HAMILTON-Operator H_0 aufstellen, der die präsumierten Symmetrien des Subsystems enthält und der gemäss der konventionellen Quantenchemie dieses Subsystem gut beschreiben sollte. Zur Untersuchung der Stabilität dieses Verfahrens ändern wir den konventionellen HAMILTON-Operator ein wenig ab und schreiben

$$H = H_0 + \varepsilon V,$$

wobei ε eine beliebig kleine positive Zahl und V eine symmetriebrechende Störung ist. Irgend eine physikalische Eigenschaft des Subsystems wird durch eine geeignete Observable A ausgedrückt; der durch eine Beobachtung messbare Erwartungswert von A sei mit $\langle A \rangle$ bezeichnet. Speziell sei $\langle A \rangle_0$ der Erwartungswert bezüglich des HAMILTON-Operators H_0 und $\langle A \rangle_\varepsilon$ der Erwartungswert bezüglich des HAMILTON-Operators $H_0 + \varepsilon V$ mit $\varepsilon > 0$. Falls für alle Observablen A und für alle symmetriebrechenden Störungen V gilt, dass

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \langle A \rangle_\varepsilon = \langle A \rangle_0,$$

dann sagen wir, die Separation in ein Subsystem mit dem HAMILTON-Operator H_0 sei *stabil*. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, so genügt offensichtlich eine infinitesimale, symmetriebrechende Störung, um eine gänzlich andere Situation zu realisieren; d. h. der HAMILTON-Operator H_0 ist für das betrachtete System nicht mehr ohne weiteres relevant. Das System ist dann *instabil* gegenüber externen Störungen. Nun kennen wir die dynamische Natur einer grösseren Umgebung niemals exakt und es wäre sicherlich wünschenswert, dass man gut isolierte Subsysteme auch im Falle einer instabilen Separation im Rahmen einer Subsystemtheorie diskutieren könnte, die keine detaillierten Kenntnisse der weiteren Umgebung voraussetzt. Tatsächlich kann man das im Rahmen der allgemeinen Quantenmechanik mathematisch durchführen, sprengt dabei aber den Rahmen der traditionellen Quantenchemie. *Gut isolierte, aber instabil separierte Subsysteme sind durch anomale Quantenzustände charakterisiert; der Grundzustand oder der kanonische Zustand hat dabei im allgemeinen eine niedrigere*

Symmetrie als der HAMILTON-Operator H_0 («broken symmetry»). Zwei Beispiele mögen diesen Sachverhalt erläutern. Als erstes Beispiel betrachten wir das wohlbekannte Paradoxon, dass reale physikalische Systeme sich irreversibel verhalten, obschon die Gesetze der Dynamik symmetrisch bezüglich der Zeitumkehr sind. Betrachten wir ein vollständig isoliertes, endliches Subsystem mit dem HAMILTON-Operator H_0 . Es hat dann H_0 ein rein diskretes Spektrum und damit sind alle Zustände dieses Systems fast-periodische Funktionen der Zeit; die gesamte Initialinformation über das isolierte System bleibt im Laufe der Zeit erhalten: Das System vergisst niemals seine Vorgeschichte. Ausgehend von einer solchen Diskussion des isolierten Subsystems würde man also naiverweise ein reversibles Verhalten isolierter endlicher Systeme erwarten. Nun wirken aber beliebig kleine⁹⁾ stochastische Wechselwirkungen mit der Umwelt als symmetriebrechende externe Störungen, die bei ergodischen Systemen zu Instabilitäten führen. Der tatsächlich realisierte Zustand ist dann variant gegen eine Zeitumkehr («broken symmetry») und beschreibt ein irreversibles Verhalten. Ist die Restwechselwirkung mit der Umgebung klein, so wird man erwarten, dass das Subsystem allein genügend Information enthält, um den realisierten Zustand vollständig zu charakterisieren. Da aber alle Zustände des ideal isolierten Systems fastperiodisch sind, kann ein ergodischer Zustand nicht aus diesen aufgebaut werden, das heisst, *ergodische Zustände sind anomale Quantenzustände* [17]. Ein anderes, berühmtes und heute exakt untersuchtes Beispiel bietet der supraleitende Zustand. Betrachtet man ein Subsystem mit wohldefinierter Teilchenzahl, so ist der HAMILTON-Operator H_0 vertauschbar mit dem Teilchenzahloperator, und das Subsystem ist invariant gegenüber der Eichgruppe. Man würde dann erwarten, dass der Grundzustand Eigenfunktion des Teilchenzahloperators sei. Bei einem Supraleiter unterhalb der kritischen Temperatur führt aber eine kleine externe Störung, die die Teilchenzahl dieses Subsystems ändert (symmetriebrechende Störung bezüglich der Eichgruppe), zu einer Instabilität. Der realisierte Grundzustand ist dann nicht mehr Eigenfunktion des Teilchenzahloperators und kann im Rahmen der traditionellen Quantenchemie nicht mehr mathematisch zulässig angegeben werden. Der für die Supraleitung charakteristische Zustand ist dann nicht mehr Vektor im FOCK'schen HILBERT-Raum: *der Zustand eines Supraleiters ist anomal*. Ganz analog liegen die Dinge bei den Superfluida.

Alle bisher bekannten Beispiele anomaler Zustände bedingen sehr grosse Teilchenzahlen. Bei kleinen Teilchenzahlen erlauben die zu grossen Schwankungserscheinungen nicht mehr, in sinnvoller Weise von ergodischen Zuständen zu sprechen. Bei Supraleitern und Superfluida treten Teilchenzahlschwankungen in der Grössenordnung eines POISSON-Prozesses (d. h. $\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle \approx \langle N \rangle$) auf, die bei kleinen Teilchenzahlen (z. B. $\langle N \rangle < 10^6$) die makroskopische Kohärenz stören. Es ist eine sehr plausible, aber bisher nicht streng diskutierte Vermutung, dass anomale Quantenzustände überhaupt nur bei Systemen mit sehr grossen Anzahlen elementarer Teilchen

⁹⁾ Es sei hier an das BOREL'sche Beispiel [16] erinnert: Eine Verschiebung einer auf dem Sirius (Distanz $8,3 \cdot 10^{16}$ m) lokalisierten Masse von 1 g um 1 cm ergibt eine relative Änderung des Gravitationsfeldes der Erde von 10^{-100} . Vernachlässigt man eine externe Störung dieser Grössenordnung, so kann man für ein ideales Gas die individuellen Molekelpositionen auf Grund der klassischen Mechanik für maximal 10^{-6} s voraussagen. Für eine Voraussage längerer Dauer ist das System völlig instabil gegenüber Störungen der erwähnten Grössenordnung. Das heisst, die Kleinheit der restlichen Wechselwirkung von System mit Umwelt ist kein zulässiges Argument: die Störung darf nicht vernachlässigt werden.

auftreten können. Anomale molekulare Zustände sind also wohl nur bei Makromolekeln und grossen molekularen Systemen zu erwarten. Andererseits besteht keinerlei Grund zur Annahme, dass wir heute bereits eine verbindliche Übersicht über alle möglichen symmetriestörenden Wechselwirkungen und über die Gesamtheit der möglichen anomalen Quantenzustände haben. Rein logisch sind wesentlich kompliziertere nichtseparable Systeme durchaus denkbar. Ein nichttriviales Beispiel ist die von NIELS BOHR¹⁰⁾ vermutete Komplementarität von «lebendig» und «separabel». Das heisst, BOHR vermutet, dass die Existenz lebender biologischer Systeme in fundamentaler Weise darauf beruht, dass man solche Systeme prinzipiell nicht in wechselwirkende Subsysteme aufteilen darf. Selbstverständlich ist eine solche Separation als *Eingriff* möglich (z. B. im Sinne eines quantenmechanischen Messprozesses), aber gemäss BOHR nur als tödlicher Eingriff.

Quantentheoretisch ist die Voraussage der Existenz anomaler Quantenzustände für ein bestimmtes System eine Frage äusserst subtiler mathematischer Natur. Tatsächlich sind alle heute bekannten Beispiele primär durch die empirische Erfahrung belegt; die korrekte Einordnung in das allgemeine Schema der Quantenmechanik kam für den Theoretiker durchaus als Überraschung *post festum*. Nachdem wir wissen, dass selbst eine infinitesimale Abänderung eines HAMILTON-Operators unter Umständen physikalisch relevant sein kann, ist es zum mindesten kühn, zu behaupten, der Chemiker kenne *a priori* den relevanten HAMILTON-Operator für seine Systeme. Aber auch bei einer supponierten Kenntnis des HAMILTON-Operators kann das Auftreten anomaler Quantenzustände nur durch eine heikle mathematische Konvergenzbetrachtung geklärt werden; gerade hier kann mathematische Strenge nicht durch physikalisch-chemische Intuition ersetzt werden. Insbesondere sei betont, dass die in der Chemie viel angewandte Orbitalbeschreibung bei anomalen Quantenzuständen völlig zusammenbricht. Die übliche Orbitalbeschreibung basiert auf dem Modell unabhängiger Teilchen, einem Modell, bei dem die Idee der Isolierung in wechselwirkende Subsysteme zum Extrem geführt wurde. Wir wissen heute, dass trotz der starken Wechselwirkung zwischen den Elektronen in geeigneten Fällen durch eine Renormalisierung fast unabhängige Teilchen («dressed electrons») eingeführt werden können, die dann eine Orbitalbeschreibung rechtfertigen. Gemäss dem heutigen Stand der *a priori* Quantenchemie ist es allerdings völlig rätselhaft, warum sich ein Grossteil der bekannten chemischen Verbindungen durch ein Modell unabhängiger Teilchen (oder durch eine einfache Modifikation davon) befriedigend beschreiben lässt. Wie das Beispiel der Supraleiter zeigt, ist die Vermutung, dass es sich hier um einen allgemeinen Sachverhalt handeln könnte, falsch. Versucht man, für einen Supraleiter eine Wellenfunktion Ψ aufzuschreiben und diese Wellenfunktion in bestmöglicher Weise durch n SLATER-Determinanten Φ_k zu approximieren

$$\Psi \approx \sum_{k=1}^n c_k \Phi_k,$$

¹⁰⁾ Die tiefgründigen Untersuchungen von NIELS BOHR zum Problem der quantentheoretischen Beschreibung der Lebensprozesse führten im Laufe der Jahre zu einem wesentlichen Wandel seiner Ansichten. Statt auf einzelne Arbeiten von BOHR verweisen wir daher lieber auf die hervorragende Dissertation von KLAUS MICHAEL MEYER-ABICH [18], in der die Literatur vollständig referiert ist.

so findet man, dass man notwendigerweise $|c_k| \approx n^{-1/2}$ und $n \rightarrow \infty$ wählen muss. Damit wird das Überlappungsintegral von Ψ mit irgendeiner SLATER-Determinanten beliebig klein und somit ist das Modell der unabhängigen Teilchen eine maximal absurde Ausgangsbasis. Die genaue Analyse zeigt, dass der obige Ansatz in einem separablen HILBERT-Raum nicht gegen ein Element dieses Raumes konvergiert; der korrekte 1-Dichteoperator ist weder nuklear noch kompakt. Die Kompaktheit des 1-Dichteoperators ist aber die notwendige und hinreichende Voraussetzung für die Approximierbarkeit des exakten 1-Dichteoperators durch einen entarteten Modeloperator. *Keine der gängigen Approximationsmethoden der traditionellen Quantenchemie ist fähig, einen anomalen Quantenzustand zu approximieren.* Man darf nicht sagen, die Methoden der traditionellen Quantenchemie seien falsch, aber unter Umständen approximieren sie nicht den energetisch tiefsten Zustand. Beispielsweise ist für ein kleines Stückchen Blei das Modell der unabhängigen Teilchen bei genügend hohen Temperaturen durchaus die geeignete Ausgangsbasis. Auch unterhalb der Sprungtemperatur von Blei kann der Zustand, den das Modell der unabhängigen Teilchen gibt, physikalisch von Interesse sein. Der Zustand ist aber nicht mehr stabil und kann spontan in den energetisch günstigeren supraleitenden Zustand übergehen.

4. Die allgemeine Quantenchemie als B^* -Algebra. – Die grundlegenden Prinzipien der Quantenmechanik betreffen die Algebra mikrophysikalischer Messungen [19], und daher ist die Quantenmechanik in ihrer fundamentalen Struktur algebraisch [20]. Die berühmte Darstellung von DIRAC [21] basiert weitgehend auf algebraischen Operationen mit symbolischen Observablen und ist aus diesem Grunde physikalisch überaus ansprechend, steht aber ausserhalb eines akzeptablen mathematischen Rahmens¹¹⁾. Die historisch erste mathematische strenge Formulierung der Quantenmechanik im Rahmen des L_2 -HILBERT-Raum-Kalküls durch J. v. NEUMANN [8] muss heute aus physikalischen Gründen als überholt betrachtet werden. Bereits im Jahre 1930 betonte PAULI [25], dass mathematische Hilfsbegriffe, wie etwa der HILBERT-Raum, nicht als Postulate der Quantenmechanik eingeführt werden sollten; die mathematische Struktur der Quantenmechanik hat aus den Postulaten mikrophysikalischer Messungen zu folgen. Dieses Ziel wurde erstmals 1936 durch den quantenlogischen Aussagekalkül von G. BIRKHOFF und J. v. NEUMANN¹²⁾ erreicht. Diese Formulierung ist allerdings eher zur Klärung der logischen Struktur der Quantenmechanik als für praktische Anwendungen im molekularen Bereich geeignet. Ein weiteres, physikalisch akzeptables und mathematisch strenges Axiomensystem wurde 1947 von SEGAL [20] aufgestellt und von SEGAL [27] und HAAG & KASTLER [28] zu der modernen algebraischen

¹¹⁾ Der DIRAC'sche Formalismus wird erst durch den Übergang zu einem GEL'FAND'schen Raumtripel (gestaffelte HILBERT-Räume, «rigged HILBERT spaces») [22] einer mathematisch strengen Behandlung zugänglich (vgl. z. B. ROBERTS [23]). Durch den Übergang von einem L_2 -HILBERT-Raum auf einen grösseren topologischen Vektorraum wird der Darstellungsraum erweitert und dadurch wird eine bequeme und mathematisch legitime Diskussion vieler physikalischer Probleme erst ermöglicht. Die GEL'FAND'schen Raumtripel werden in Zukunft für die Diskussion des Zeitoperators, des Phasenoperators, unbeschränkter Operatoren, von unitär nicht darstellbaren Automorphismen, verallgemeinerten Eigenfunktionen und verallgemeinerten (unendlich grossen) Zahlen entscheidende Bedeutung gewinnen (vgl. dazu auch [24]).

¹²⁾ Eine vorzügliche elementare Darstellung dieser Theorie und ihrer Weiterentwicklung ist im Lehrbuch von JAUCH [26] zu finden.

Formulierung der Quantenmechanik ausgearbeitet. Danach sind die primären, operationell definierten Grössen die *Observablen*, die durch ihre Verknüpfung mit dem Messprozess eine algebraische Struktur erzeugen. *A priori* sind diese Observablen unabhängig von jeder Realisierung in einem HILBERT-Raum; die Postulate der Quantenmechanik ergeben zunächst nur, dass die physikalisch relevanten Observablen eine B^* -Algebra¹³⁾ aufspannen. In der algebraischen Formulierung ist ein *Zustand* eines physikalischen Systems operationell definiert durch die Gesamtheit der Erwartungswerte der Observablen; das heisst, ein Zustand ist ein positives lineares Funktional auf der B^* -Algebra der Observablen. In der v. NEUMANN'schen Quantenmechanik ist der Evolutionsoperator durch $\exp(iHt)$ gegeben, wobei der HAMILTON-Operator H ein selbstadjungierter Operator sein muss. In der algebraischen Formulierung ist H lediglich der Generator der Gruppe von Automorphismen¹⁴⁾, die die zeitliche Evolution der Observablen der B^* -Algebra beschreibt. Diese algebraische Formulierung der Quantenmechanik ist eine echte und sinnvolle Erweiterung des v. NEUMANN'schen HILBERT-Raum-Kalküls; sie umfasst die traditionelle Quantenchemie, die Quantenfeldtheorie, die statistische Mechanik und die anomalen Zustände. Während die mathematische Struktur des in der traditionellen Quantenmechanik postulierten HILBERT-Raumes durchaus nicht unmittelbar durch die Erfahrung anschaulich gegeben ist, liegen die neuen grundlegenden mathematischen Konzepte viel näher bei den empirischen Fakten und können daher eher als unmittelbar einleuchtend akzeptiert werden. Es ist daher von besonderem Interesse, dass diese Konzepte allein eine Konstruktion einer HILBERT-Raum-Darstellung erlauben. Jedoch setzt diese Rekonstruktion des HILBERT-Raumes die Kenntnis des Zustandes des Systems voraus; im allgemeinen gehören zu verschiedenen Zuständen inäquivalente Darstellungen. *Der HILBERT-Raum ist somit nicht mehr a priori gegeben, sondern nur noch a posteriori konstruierbar.* Jeder physikalische Zustand definiert ein normiertes positives lineares Funktional über der B^* -Algebra, und die kanonische Konstruktion von I. M. GEL'FAND, M. A. NEUMARK und I. E. SEGAL erlaubt die Darstellung dieses Erwartungsfunktionals durch einen Dichteoperator in einem geeigneten HILBERT-Raum [29] [22]. Dabei sind die physikalischen Observablen der B^* -Algebra zwar homomorph auf beschränkten Operatoren dieses HILBERT-Raumes abgebildet; jedoch ist wohl zu beachten, dass die spektralen Eigenschaften der zu physikalischen Observablen gehörigen HILBERT-Raum-Operatoren abhängig sind von der Darstellung, sie haben also von Fall zu Fall ganz verschie-

¹³⁾ Eine BANACH-Algebra \mathcal{B} ($A, B \in \mathcal{B}$) über den komplexen Zahlen ($\alpha, \beta =$ komplexe Zahlen) ist eine Algebra mit Einselement $E \in \mathcal{B}$, die zugleich ein BANACH-Raum ist und deren multiplikative Struktur mit der Norm wie folgt verknüpft ist: $\|AB\| \leq \|A\| \cdot \|B\|$, $\|E\| = 1$. Existiert eine Involution, d.h. eine Abbildung $A \rightarrow A^*$ von \mathcal{B} auf sich mit den Eigenschaften $(\alpha A + \beta B)^* = \alpha A^* + \beta B^*$, $(AB)^* = B^* A^*$, $A^{**} = A$, dann heisst \mathcal{B} eine BANACH- $*$ -Algebra. Es ist nützlich, die Involution mit der Norm zu verknüpfen; fordert man $\|A A^*\| = \|A\|^2$, so heisst \mathcal{B} eine B^* -Algebra. Statt B^* -Algebra ist auch der Ausdruck «vollreguläre Algebra» oder «abstrakte C -Algebra» üblich. Die Menge aller beschränkten, selbstadjungierten Operatoren eines separablen HILBERT-Raumes ist ein konkretes Beispiel für eine B^* -Algebra. Andererseits kann jede B^* -Algebra realisiert werden als abgeschlossene Subalgebra der Algebra aller beschränkten Operatoren eines HILBERT-Raumes. Für weitere mathematische Details vergleiche [29]. Die physikalisch relevanten Observablen sind quasi-lokal, d.h. beschränkte Observablen bezüglich eines beschränkten Raum-Zeitbereichs.

¹⁴⁾ Ein Automorphismus einer Algebra ist eine Abbildung $A \rightarrow A'$, welche alle algebraischen Operationen invariant lässt: $(\alpha A + \beta B)' = \alpha A' + \beta B'$, $(AB)' = A' B'$, $(A^*)' = (A')^*$.

denartige Eigenschaften¹⁵⁾. Ebenso sind alle Konvergenzfragen entscheidend abhängig von der speziellen, durch den physikalischen Zustand induzierten Darstellung [31].

Die Tatsache, dass eine B^* -Algebra im allgemeinen viele *nicht äquivalente* Realisierungen durch Operatorenalgebren von separablen HILBERT-Räumen zulässt, steht in engstem Zusammenhang mit der Existenz inäquivalenter irreduzibler Darstellungen der kanonischen Vertauschungsrelationen. In der traditionellen Quantenmechanik von Systemen mit einer endlichen Anzahl von Freiheitsgraden ($f < \infty$) ist die Theorie vollständig bestimmt durch die Vertauschungsrelationen $[q_j, p_k] = i \hbar \delta_{jk}$ ($j, k = 1, 2, \dots, f$). Das heisst, alle irreduziblen Darstellungen der Algebra der Observablen sind unitär äquivalent. Die traditionelle Realisierung der kanonischen Vertauschungsrelationen der Quantenfeldtheorie ($f \rightarrow \infty$) ist die Teilchenzahldarstellung, wobei die Besetzungszahlen die Basisvektoren charakterisieren [32]. Der dadurch realisierte HILBERT-Raum ist der FOCK-COOK-Raum [14], [33]. Früher wurde stillschweigend angenommen, dass dies im wesentlichen die einzige physikalisch interessante Realisierung der kanonischen Feldvariablen sei. Es war daher eine grosse Überraschung, als sich im Jahre 1952 diese fundamentale Annahme als falsch erwies [34]. Tatsächlich gibt es überabzählbar unendlich viele inäquivalente irreduzible Darstellungen der kanonischen Feldvariablen [35]. Die traditionelle Quantenchemie ist äquivalent der Quantenfeldtheorie in der FOCK-Darstellung; die übrigen Darstellungen entsprechen den anomalen Quantenzuständen.

Nun sind sicherlich nicht alle möglichen Darstellungen der B^* -Algebra der Observablen oder der kanonischen Feldvariablen von physikalischem Interesse. Eine gewisse Auswahl kann *a priori* (d.h. ohne Kenntnis des Erwartungswertfunktionals) durch Regularitätsforderungen getroffen werden. So ist etwa zu verlangen, dass in einer physikalisch zulässigen Darstellung der HAMILTON-Operator ein wohldefinierter Operator sei [36], und dass die Invarianztransformationen der dynamischen Variablen unitär dargestellt werden. In den einfachsten Fällen ist damit die Darstellung bereits eindeutig bestimmt (vergl. z. B. [37]). Im allgemeinen dürfen wir aber nicht annehmen, dass wir einen einfachen Modell-HAMILTON-Operator für die korrekte Beschreibung eines grossen molekularen Systems *a priori* kennen¹⁶⁾. Gemäss dem heutigen Stand der Theorie scheint uns daher eine vollständige *a priori* Diskussion von grossen molekularen Systemen nicht im Bereich unserer Möglichkeiten zu liegen, *die korrekte Wahl der Darstellung der B^* -Algebra hat man daher der Erfahrung zu entnehmen*¹⁷⁾.

¹⁵⁾ In der traditionellen Quantenmechanik ist dies nicht so, und das ist die Ursache für viele bemühte Schwierigkeiten mathematischer Art. Beispielsweise ist in der v. NEUMANN'schen Quantenmechanik eine kanonische Transformation im allgemeinen *nicht* durch eine unitäre Transformation, sondern durch eine Isometrie dargestellt [30], die das Spektrum nicht invariant lässt. Dagegen sind in der algebraischen Formulierung Transformationen nicht primär durch Operatoren dargestellt, sondern durch algebraische Automorphismen, wodurch diese Schwierigkeiten entfallen.

¹⁶⁾ Auf dieses wichtige Problem hat bereits TISZA [38] im Zusammenhang mit der BORN-OPPENHEIMER-Approximation und dem dynamischen JAHN-TELLER-Effekt hingewiesen.

¹⁷⁾ Tatsächlich ist dies auch bei der heutigen Theorie der Supraleitung so. Obwohl wir empirisch wissen [39], dass für viele Metalle die Elektronen-Phononen-Wechselwirkung für die Supraleitung entscheidend ist, sind empirisch auch Gegenbeispiele bekannt [40]. In jüngster Zeit wurden auch ganz andere Mechanismen der Supraleitung vorgeschlagen [41]. Obwohl also in vielen Fällen der Mechanismus der Supraleitfähigkeit *a posteriori* gut erklärt ist, ist gemäss dem heutigen Stand der Theorie keine sichere Voraussage *a priori* der Supraleitfähigkeit möglich.

Die algebraische Formulierung der Quantenmechanik entstand historisch im Zusammenhang mit Problemen der relativistischen Quantenfeldtheorie und hat in den letzten Jahren ihre Relevanz bei einigen nichtrelativistischen Vielteilchenproblemen mit glänzendem Erfolg bewiesen. Im Rahmen der algebraischen Formulierung liegen heute mathematisch strenge Lösungen für folgende Probleme vor: BOSE-Gas [42], FERMI-Gas [43], BCS-Modell der Supraleitung [44], HEISENBERG'sches Modell des Ferromagnetismus [45], Phasenübergänge [46], unendliche Systeme harmonischer Oszillatoren [47], ergodische Zustände [17]. Die B^* -algebraische Formulierung ist die einzige heute bekannte Form der Quantenmechanik, die alle diese Probleme in einem mathematisch strengen Rahmen korrekt lösen kann. Alle erwähnten Arbeiten beziehen sich auf unendlich grosse Systeme, deshalb sei betont, dass die B^* -algebraische Formulierung keineswegs lediglich eine Spezialmethode zur Lösung solcher Probleme ist. Der Grund für die Bevorzugung unendlich grosser Systeme ist rein technisch-mathematischer Art; die entsprechenden endlichen Probleme sind enorm viel schwieriger. Falls allerdings das betrachtete, *stabil separierte* System nur endlich viele Freiheitsgrade aufweist, so führt die Konstruktion des HILBERT-Raumes unabhängig vom Zustand immer auf den FOCK'schen HILBERT-Raum, d. h. zur normalen Darstellung, die mit der traditionellen Quantenmechanik äquivalent ist. Systeme, die zwar eine gute Isolation, aber keine stabile Separation zulassen, sind als offene Systeme zu diskutieren, unterscheiden sich daher nicht wesentlich von Systemen mit unendlich vielen Freiheitsgraden und führen zu anomalen Darstellungen, die der FOCK-Darstellung nicht äquivalent sind. Die oben aufgezählten, mathematisch exakten Lösungen sind erfahrungsgemäss relevant für die vom praktischen Standpunkt aus *endlichen* physikalischen Systeme. Somit ist *a priori* grundsätzlich für jedes Problem nur die B^* -algebraische Formulierung der Quantenmechanik korrekt, der passende HILBERT-Raum darf nicht präsumiert werden. Die *a posteriori* durchzuführende Konstruktion des HILBERT-Raumes wird dann zeigen, ob man den FOCK'schen HILBERT-Raum erhält (und damit zur konventionellen Formulierung zurückkehrt) oder ob man eine der unendlich vielen inäquivalenten Darstellungen mit bezüglich dem FOCK-Raum anomalen Quantenzuständen erhält. Empirisch wissen wir, dass die traditionelle Quantenchemie für kleine molekulare Systeme relevant ist. Empirisch wissen wir weiterhin, dass für grosse Systeme die traditionelle Quantenchemie nicht immer die korrekte Beschreibung ergibt. Experimentell ist bekannt, dass anomale Quantenzustände keineswegs nur bei unendlich grossen Systemen auftreten¹⁸). Das heisst, *die traditionelle Quantenchemie ist eine a posteriori Theorie; eine auch für grosse molekulare Systeme signifikante a priori Quantenchemie muss algebraisch formuliert werden.*

5. Das Paradoxon der unendlich vielen Freiheitsgrade. – Ohne Zweifel sind einige Resultate der B^* -algebraischen Formulierung der Quantenmechanik überraschend und merkwürdig. Die erkenntnistheoretischen Schwierigkeiten bei der Diskussion von Systemen mit unendlich vielen Freiheitsgraden sind wohlbekannt, wenn auch in der publizierten Literatur der pragmatische Gesichtspunkt vorherrscht (vergl. beispielsweise [48]). In der Quantenchemie wird das Dilemma allerdings bedenklicher; wir sind gewohnt, Molekeln als Systeme mit nur endlich vielen Freiheitsgraden zu betrachten. Folgende drei Tatsachen scheinen Anlass zu einem Paradoxon zu geben:

¹⁸) Beispielsweise ist experimentell bekannt, dass Partikelchen mit einem Volumen von weniger als 10^6 (Å)³ noch supraleitend sein können.

Tatsache 1: Nur wenn die Zahl der Freiheitsgrade unendlich gross ist, existieren nichtäquivalente Darstellungen und damit anomale Quantenzustände.

Tatsache 2: In unserem Erfahrungsbereich existieren nur Systeme, die in einer naiven Zählweise lediglich eine endliche Anzahl von Freiheitsgraden aufweisen.

Tatsache 3: Die empirisch bekannten makroskopischen Quantenzustände (wie etwa der supraleitende Zustand) werden durch anomale Quantenzustände theoretisch korrekt beschrieben. Nirgends in den Anwendungen der inäquivalenten Darstellungen sind signifikante Widersprüche zutage getreten.

Eine Auflösung dieses Paradoxons ist weder trivial noch uninteressant für die praktische Anwendungen. Wir sehen drei Möglichkeiten, uns mit dieser Situation zu befremden:

Variante 1: Grosse Systeme sind grundsätzlich als offene Systeme zu diskutieren. Das Konzept eines «abgeschlossenen Systems» setzt ein geeignetes Stabilitätsverhalten voraus, das *a priori* nicht gesichert ist. Die naive Abzählung der Freiheitsgrade eines Systems ist nicht notwendigerweise relevant.

Variante 2: Das übliche Konzept des Raum-Zeit-Kontinuums ist nicht unproblematisch. BOPP [49] hat darauf hingewiesen, dass das Kontinuum erst zu *definieren* ist und dass sich die elementaren Gesetze zunächst auf einen Gitterraum beziehen. Die Quantenmechanik im Gitterraum ist endlichdimensional und damit existieren primär keine nichtäquivalenten Darstellungen. Als bequeme, aber an sich unphysikalische Idealisierung wird das Kontinuum durch einen Grenzübergang aus dem Gitterraum definiert. Dieser Grenzübergang ist aber mathematisch präzise zu definieren, man wird aus praktischen Gründen eine *gleichmässige Konvergenz der Lösung* des physikalischen Problems im Gitterraum verlangen. Es ist durchaus möglich, dass verschiedene physikalische Probleme auch verschiedenartige Grenzübergänge verlangen. Nach dieser Vorstellung sind die inäquivalenten Darstellungen durch verschiedene Grenzprozesse erzeugt.

Variante 3: Wir sind *nie* an der *exakten* Lösung eines praktischen physikalisch-chemischen Problems interessiert. Es ist immer nur unser *Ziel*, *einige Aspekte* gut zu beschreiben; wir abstrahieren uns immer und mit Absicht von vielen anderen Aspekten (zum Beispiel abstrahieren wir uns bei der Tabellierung thermodynamischer Daten mit Absicht von den immer auch vorhandenen Oberflächeneffekten). Das heisst, der Experimentator betrachtet mit Absicht nur einen idealisierten Partialzustand; die Aufgabe des Theoretikers ist es, in einem passenden HILBERT-Raum einen Vektor zu finden, der genau diese Partialinformation liefert. Die Auswahl unter den verfügbaren inäquivalenten Darstellungen ist durch die gewollte Idealisierung der Beschreibung erzwungen.

In unserer Darlegung haben wir den Schwerpunkt auf die erste Variante gelegt, möchten aber betonen, dass die drei skizzierten Varianten nicht ausschliessend sind. Die zweite Variante ist vom mathematisch-technischen Standpunkt aus gesehen für die Quantenchemie sehr attraktiv, jedoch ist uns bis heute keine explizite Diskussion bekannt. Unabhängig von der endgültigen Lösung des erkenntnistheoretischen Problems können wir als Pragmatiker die dritte Variante akzeptieren. Wir sehen in der dritten Variante *eine grundsätzlich neue Methode, um mathematisch exakte Modelle von molekularen Phänomenen zu gewinnen*. Die Einsicht, dass es unmöglich ist, ein Natur-

phänomen in jeder Beziehung exakt zu beschreiben, impliziert, dass wir auf eine Beschreibung im Rahmen der traditionellen Quantenchemie verzichten. Wir entscheiden uns für einen bestimmten Aspekt und wählen damit eine gewisse Darstellung der B^* -Algebra, die diesen Aspekt korrekt, konsistent und mathematisch einfach repräsentiert. Die beiden diskutierten Beispiele, das BCS-Modell der Supraleitung und die ergodischen Zustände, passen gut in dieses Schema. Beispielsweise kann man informationstheoretisch das thermodynamische Gleichgewicht definieren als eine Situation, in der nur die Konstanten der Bewegung bekannt sind (vergleiche dazu KATZ [50]: «equilibrium effectively means ignorance»). Auf die Bedeutung inäquivalenter Darstellungen für exakte Modellapproximationen werden wir an anderer Stelle [51] an Hand des GAUSS'schen charakteristischen Funktionalis des Dichtefunktionalformalismus [1] zurückkommen.

6. Schlussfolgerungen. – Aus empirischen Gründen sind wir gezwungen, die traditionelle Quantenchemie zu erweitern. An den physikalisch wesentlichen Prinzipien der Quantenmechanik wird nichts geändert, jedoch ist das Konzept eines *a priori* gegebenen HILBERT-Raumes aufzugeben. Das ist primär ein Eingriff in die mathematische Struktur der Quantenmechanik, der aber direkte und entscheidende Konsequenzen für eine Theorie grosser molekularer Systeme hat. Wir haben ernsthaft damit zu rechnen, dass bei grossen molekularen Systemen ganz neuartige Phänomene auftreten können. Eine wichtige Aufgabe der Quantenchemie wird die Voraussage spezifischer Eigenschaften von anomalen molekularen Quantenzuständen sein. Anomale Quantenzustände haben immer einige ganz aussergewöhnliche Eigenschaften, was aber durchaus nicht heisst, dass diese Systeme dem unvorbereiteten Experimentator sofort auffallen. Wenn wir beispielsweise ein sehr kleines Stückchen eines stark verunreinigten, inhomogenen Supraleiters betrachten, so ist der supraleitende Zustand mit den konventionellen thermodynamischen oder spektroskopischen Methoden kaum mit Sicherheit vom Normalzustand zu unterscheiden; trotzdem sind die extraordinären Phänomene wie elektrische Leitfähigkeit oder Meissnereffekt voll ausgebildet. Das heisst, *im allgemeinen werden anomale Quantenzustände trotz ihren singulären Eigenschaften vom Experimentator nur dann gefunden, wenn er spezifisch nach ihnen sucht.* In der Regel kann es nicht die Aufgabe der Theoretiker sein, die Ergebnisse eines Experimentes *numerisch* vorauszusagen, so wichtig dies auch in einigen Spezialfällen sein mag. Eine viel wichtigere Aufgabe der Theorie ist die Konzeption von prinzipiell neuartigen Experimenten. Der eigentliche Existenzbeweis anomaler molekularer Quantenzustände bleibt dann dem Experimentator überlassen¹⁹⁾. Die bis heute vorliegenden experimentellen Resultate sind mager. Als weitaus wichtigstes Resultat betrachten wir die Messbarkeit der Phase des Materiefeldes. Da zu vermuten ist, dass die von der erweiterten Quantenchemie erlaubten Kohärenzeffekte wegen ihrer hohen Spezifität dem physikalisch-chemisch orientierten Experimentator bisher entgangen sind, ist es naheliegend, im biologischen Bereich nach einer Realisierung makroskopischer Quan-

¹⁹⁾ Es ist naheliegend, bei verschiedenen biologischen Prozessen kohärente Quantenzustände und spezifische Phasenrelationen zu vermuten. Wir haben bereits am Symposium «The Progressive Trends in Modern Quantum Chemistry» (Kutná Hora, August 1967) darauf hingewiesen, dass solche Effekte mit konventionellen experimentellen Hilfsmitteln kaum, durch Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit in inhomogenen Magnetfeldern aber leicht nachgewiesen werden können. Wir werden in einer folgenden Arbeit auf dieses Problem zurückkommen.

tenzustände zu suchen. *Empirisch wissen wir jedoch heute über die Frage überhaupt nichts.*

Diese Arbeit entstand im Rahmen eines vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN unterstützten Forschungsprojektes.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. PRIMAS, Internat. J. Quantum Chemistry *1*, 493 (1967).
- [2] H. B. G. CASIMIR, Z. Physik *171*, 246 (1963); B. T. MATTHIAS, Revs. modern Physics *36*, 156 (1964).
- [3] F. CRICK, «Of Molecules and Men», University of Washington Press, Seattle and London 1966.
- [4] W. M. ELSASSER, «Atom and Organism», Princeton University Press, Princeton 1966.
- [5] E. P. WIGNER, in «The Logic of Personal Knowledge: Essays Presented to MICHAEL POLANYI», Routledge and Kegan Paul Ltd., London 1961.
- [6] L. M. RICCIARDI & H. UMEZAWA, Kybernetik *4*, 44 (1967).
- [7] I. PRIGOGINE, «Structure, Dissipation and Life», Communication présentée à la Conférence Internationale «Physique Théorique et Biologique», organisée par l'Institut de la Vie, du 26 au 30 juin 1967, Versailles, France (preprint); Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belg. *53*, 273 (1967).
- [8] J. VON NEUMANN, «Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik», Springer-Verlag, Berlin 1932.
- [9] S. G. MIKHLIN, «The Problem of the Minimum of a Quadratic Functional» (Moscow 1952, translated by A. FEINSTEIN), Holden-Day, Inc., San Francisco 1965.
- [10] I. M. GLAZMAN, «Direct Methods of Qualitative Spectral Analysis of Singular Differential Operators», Moskva 1963, translated from Russian: Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1965.
- [11] T. KATO, «Perturbation Theory for Linear Operators», Springer-Verlag, Berlin 1966.
- [12] J. BARDEEN, L. N. COOPER & J. R. SCHRIEFFER, Physic. Rev. *108*, 1175 (1957).
- [13] H. PRIMAS in: «Modern Quantum Chemistry», Part II, ed. by O. SINANOĞLU, Academic Press, New York 1965.
- [14] V. FOCK, Z. Physik *75*, 622 (1932).
- [15] N. N. BOGOLJUBOW, Physik. Abhandlungen aus der Sowjetunion *6*, 1, 113, 229 (1962).
- [16] E. BOREL, «Introduction Géométrique», S. 98, Gauthier-Villars, Paris, 1914.
- [17] G. G. EMCH, J. Math. Physics *7*, 1413 (1966).
- [18] KLAUS MICHAEL MEYER-ABICH, «Korrespondenz, Individualität und Komplementarität. Eine Studie zur Geistesgeschichte der Quantentheorie in den Beiträgen NIELS BOHRs», Franz Steiner Verlag, Wiesbaden 1965.
- [19] J. SCHWINGER, Proc. Nat. Acad. Sci. (USA) *45*, 1542 (1959).
- [20] I. E. SEGAL, Annals Mathematics *48*, 930 (1947).
- [21] P. A. M. DIRAC, «The Principles of Quantum Mechanics», Clarendon Press, Oxford, first edition 1930, fourth edition 1958.
- [22] I. M. GEL'FAND & N. YA. VILENKIN, «Generalized Functions», Vol. 4 (translated by A. FEINSTEIN), Academic Press, New York 1964.
- [23] J. E. ROBERTS, J. Math. Physics *7*, 1097 (1966).
- [24] W. GÜTTINGER, Fortschritte Physik *14*, 483 (1966); R. HERMANN, Commun. math. Physics *5*, 157 (1967).
- [25] W. PAULI, Naturwiss. *18*, 602 (1930).
- [26] J. M. JAUCH, «Foundations of Quantum Mechanics», Addison-Wesley Publishing Company, Reading 1968.
- [27] I. E. SEGAL, «Mathematical Problems of Relativistic Physics», American Mathematical Society, Providence, Rhode Island, 1963; Proc. Nat. Acad. Sci. (USA) *57*, 1178 (1967).
- [28] R. HAAG & D. KASTLER, J. Math. Physics *5*, 848 (1964), und in: «Analysis in Function Space», ed. by W. T. MARTIN & I. SEGAL, The M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, 1964.
- [29] M. A. NEUMARK, «Normierte Algebren», VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1959; C. E. RICKART, «General Theory of BANACH Algebras», D. van Nostrand Company, Princeton 1960; R. V. KADISON, «Lectures on Operator Algebras», in «Applications of

- Mathematics to Problems in Theoretical Physics», in «CARGESE Lectures in Theoretical Physics», edited by F. LURCAT, Gordon and Breach, New York 1967.
- [30] M. LANGENBERG & H. STEINWEDEL, *Z. Physik* **202**, 118 (1967).
- [31] I. E. SEGAL, *Mat. Fys. Medd. Danske Vid. Selsk.* **37**, Nr. 12, 1 (1959).
- [32] P. JORDAN & E. P. WIGNER, *Z. Physik* **47**, 631 (1928).
- [33] J. M. COOK, *Trans. Amer. math. Soc.* **74**, 222 (1953).
- [34] K. O. FRIEDRICH, *Commun. pure appl. Math.* **5**, 367, 383 (1952); L. VAN HOVE, *Physica* **18**, 145 (1952).
- [35] L. GÄRDING & A. S. WIGHTMAN, *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)* **40**, 617, 620 (1954); A. S. WIGHTMAN & S. S. SCHWEBER, *Physic. Rev.* **98**, 812 (1955).
- [36] H. ARAKI, «Hamiltonian Formalism and the Canonical Commutation Relations in Quantum Field Theory», Doctoral Dissertation, Princeton University 1960; *J. Math. Physics* **1**, 492 (1960).
- [37] H. ARAKI & E. J. WOODS, *J. Math. Physics* **4**, 637 (1963).
- [38] L. TISZA, *Revs. modern Physics* **35**, 151 (1963).
- [39] B. T. MATTHIAS, T. H. GERBALLE & V. B. COMPTON, *Revs. modern Physics* **35**, 1 (1963); T. H. GERBALLE & B. T. MATTHIAS, *Annual Rev. physic. Chemistry* **14**, 141 (1963).
- [40] R. D. FOWLER, J. D. G. LINDSAY, R. W. WHITE, H. H. HILL & B. T. MATTHIAS, *Physic. Rev. Letters* **19**, 892 (1967).
- [41] J. M. LUTTINGER, *Physic. Rev.* **150**, 202 (1966); D. FAY & A. LAYZER, *Physic. Rev. Letters* **20**, 187 (1968).
- [42] H. ARAKI & E. J. WOODS, *J. Math. Phys.* **4**, 637 (1963); H. Ezawa & M. Luban, *ibid.* **8**, 1285 (1967).
- [43] H. ARAKI & W. WYSS, *Helv. physic. Acta* **37**, 136 (1964).
- [44] R. HAAG, *Nuovo Cimento* **25**, 287 (1962); H. EZAWA, *J. Math. Physics* **5**, 1078 (1964); G. EMCH & M. GUENIN, *ibid.* **7**, 916 (1966); W. THIRRING & A. WEHRL, *Commun. math. Physics* **4**, 303 (1967).
- [45] R. F. STREATER, *Commun. math. Physics* **6**, 233 (1967).
- [46] G. G. EMCH, *J. Math. Physics* **8**, 13 (1967).
- [47] E. J. VERBOVEN, *Physic. Lett.* **21**, 391 (1966); *Physica* **32**, 2081 (1966); A. F. VERBEURE & E. J. VERBOVEN, *Physic. Letters* **23**, 672 (1966); *Physica* **37**, 1, 23 (1967).
- [48] L. LEPLAE & H. UMEZAWA, *Nuovo Cimento [X]* **33**, 372 (1964).
- [49] E. G. WEIDEMANN & F. BOPP, *Z. Physik* **204**, 311 (1967).
- [50] A. KATZ, «Principles of Statistical Mechanics», S. 57 und 149, W. H. Freeman and Comp., San Francisco 1967.
- [51] B. HILTI & H. PRIMAS, *Internat. J. Quantum Chemistry*, in Vorbereitung.

117. Magneto-optische Rotationsdispersion von gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen

von H.-K. Wipf, J. T. Clerc und W. Simon

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(8. V. 68)

Summary. Magneto-optical rotatory dispersion (MORD.) of saturated aliphatic hydrocarbons can be described very accurately by an equation of the DRUDE type. The two parameters, appearing in such an equation, have been determined from MOR. measurements in the region of 240 to 500 nm by the method of least squares. These parameters show a systematic dependence on the structure of the investigated hydrocarbons. An empirical rule for the approximation of the DRUDE parameters is given which in turn allow the calculation of the VERDET constant for a given structure at any wavelength between 240 and 500 nm.