

Modeller og visioner i kemien

Matematiske modellers status i kemien 1800-1930



Af: Jens Spanget-Larsen
Institut for Biologi og Kemi
Roskilde Universitetscenter
Postboks 260, DK-4000 Roskilde
e-mail: spanget@ruc.dk

Som en af de ældste videnskaber har kemien en lang og rig historie. Dens oprindelse står i gæld til forhistorisk teknologi og oldgræske spekulationer. Men gennem århundreder bar den kemiske videnskab præg af alkymi og mysticisme og man kan først begynde at tale om kemien som en naturvidenskab i moderne forstand hen mod slutningen af 1700-tallet; se f.eks. Rancke-Madsen (1987). På den tid havde fysikken for længst etableret sig som det vi i dag forstår ved en egentlig naturvidenskab, og den var bl.a. karakteriseret ved en udstrakt brug af matematiske modeller og metoder. Det var imidlertid ganske uafklaret hvilken rolle matematikken kunne spille indenfor kemien. Situationen beskrives således af filosofen Immanuel Kant:

“Solange als noch für die chymischen Wirkungen der Materien aufeinander [...] kein Gesetz der Annäherung oder Entfernung der Theile angeben läßt [...] (eine Forderung, die schwerlich jemals erfüllt werden wird), so kann Chymie nichts mehr als systematische Kunst, oder Experimentallehre, niemals aber eigentliche Wissenschaft werden, weil die Principien derselben blos empirisch sind und keine Darstellung a priori in der Anschauung erlauben, [...] weil sie der Anwendung der Mathematik unfähig wird”

Immanuel Kant (1786)

Kant siger, at så længe vi ikke kender lovene for vekselvirkningerne mellem stoffets bestanddele, så kan kemi ikke blive en egentlig naturvidenskab (som fysikken), men må forblive en rent empirisk eksperimentallære, uden mulighed for en dybere forståelse, fordi matematik ikke kan anvendes. Iflg. Kant er den matematisk-fysiske videnskab et ophøjet ideal for andre naturvidenskaber. Denne opfattelse er udtrykt af mange videnskabsfolk gennem tidens løb, ikke mindst af matematikere og fysikere. Den belgiske matematiker *Adolphe Quetelet* er således citeret for følgende udsagn:

“The more progress physical sciences make, the more they tend to enter the domain of mathematics, which is a centre to which they all converge. We may even judge the degree of perfection to which a science has arrived by the facility with which it may be submitted to calculation”

L. A. J. Quetelet, citeret af E. Mailly (1874)

Et andet eksempel er fysikeren *Ernest Rutherford*, der skulle have udtalt: “All science is either physics or stamp collecting” (i den sammenhæng er det bemærkelsesværdigt at Rutherford i 1908 modtog nobelprisen, ikke i fysik, men i kemi!).

Kant var pessimistisk mht. til lovene for de kemiske vekselvirkninger (“chymischen Wirkungen”); han forudså at vi aldrig ville opnå kendskab til disse love. Filosofen *Auguste Comte*, positivismens grundlægger, var endnu mere radikal:

“Every attempt to employ mathematical methods in the study of chemical questions must be considered, now and always, profoundly irrational and contrary to the spirit in chemistry. [...] If mathematical analysis should ever hold a prominent place in chemistry - an aberration which is happily almost impossible - it would occasion a rapid and widespread degeneration of that science”

Auguste Comte (1830)

Han havde den opfattelse at kemien nødvendigvis er og altid vil være en rent empirisk videnskab. Anvendelsen af matematiske modeller indenfor kemien vil være en fatal misforståelse, der vil føre til kemiens undergang som seriøs videnskab! Dette er en ekstremt positivistisk opfattelse: Sand viden om virkeligheden kan kun opnås gennem direkte eksperimentelle observationer, og eftersom vi principielt ikke har nogen mulighed for at observere materiens inderste væsen er det nytteløst at spekulere i matematiske modeller. Matematiske modelforestillinger indenfor kemien vil ikke handle om virkeligheden, men vil være ren spekulation og mysticisme, og vil derfor betyde et katastrofalt tilbageskridt.

Der var dog også dem der så optimistisk på mulighederne for matematisk analyse i kemien. Franskmanden *Gay-Lussac*, én af den moderne kemis grundlæggere, havde store forventninger:

“We are perhaps not far removed from the time when we shall be able to submit the bulk of chemical phenomena to calculation”

Joseph Louis Gay-Lussac (1808)

Gay-Lussac opdagede loven om reagerende gassers volumenforhold, “gasser reagerer med hinanden i simple

volumenforhold", og det har åbenbart givet ham anledning til store forventninger med hensyn til matematikkens anvendelighed i kemien. Endnu større forventninger havde englænderen *Charles Babbage*, mest kendt for sine opfindelser af yderst avancerede mekaniske regnemaskiner:

"All of chemistry, and with it crystallography, would become a branch of mathematical analysis which, like astronomy, taking its constants from observation, would enable us to predict the character of any new compound and possibly the source from which it might be anticipated"

Charles Babbage (1838)

Babbage forudsiger udviklingen af matematisk-kemiske modeller der kan beskrive stoffernes egenskaber og forudsige nye kemiske forbindelser (måske ligesom de mekaniske modeller af planetsystemet der kan beskrive planeterne bevægelser og forudsige eksistensen af nye, ikke tidligere observerede planeter?). Babbage forudsiger i sin vision hvad der svarer til vore dages "molecular modelling" og "computational chemistry".

Som man kan se var der stærkt divergerende opfattelser og forventninger mht. matematikkens mulige rolle i kemien. Ikke desto mindre gjorde kemien meget store fremskridt i løbet af 1800-årene. Atomteorien blev indarbejdet, og man udviklede forestillinger om bl.a. affinitet og valens, kemisk binding, og molekyler og deres rumlige gestalt. Vejen til indsigt var ofte intuitiv og ikke altid i overensstemmelse med moderne videnskabsteoretiske principper! Se f.eks. Berson (2003). Denne udvikling foregik på rent empirisk grundlag og uden kendskab til atomernes opbygning og de grundlæggende love for vekselvirkningerne mellem atomerne. Omkring århundredskiftet kunne man således læse i en dansk kemilærebog:

"Grundstofferne kan forekomme frit i Naturen, f.Eks. Svovl og Guld, men i almindelighed findes de i Forbindelse med hverandre. Dette beror paa, at de har kemisk Tiltrækning (Affinitet) til hverandre og derfor forener sig til kemiske Forbindelser. Den kemiske Tiltrækning er en ejendommelig og selvstændig Naturkraft, der ligesom de andre Naturkræfter (Varme, Tyngde osv.) kun kjendes af sine virkninger, men ikke i sit Væsen"

Chr. Christensen (1901)

Med andre ord: Vi kender fænomenet kemisk binding, men vi har ingen anelse om fænomenets årsag. Den kemiske binding må tilskrives en ukendt kemisk naturkraft.

Men nu begyndte der at ske noget helt nyt og meget betydningsfuldt indenfor fysikken. Omkring år 1900 indledtes udviklingen af den moderne kvanteteori, med navne som bl.a. Max Planck, Albert Einstein, Niels Bohr, Louis de Broglie, Werner Heisenberg og Erwin Schrödinger. Resultatet var kvantemekanikken eller bølgemekanikken, der blev formuleret i årene 1925-1926. Her skal vi ikke komme nærmere ind på dette gennembrud indenfor fysikken, men det havde stor betydning for den teoretiske kemi: Nu forelå endelig en grundlæggende matematisk-fysisk teori for vekselvirkningen mellem atomerne.

Den første eksakte kvantemekaniske behandling af et system med en kovalent kemisk binding blev gennemført af danskeren *Øjvind Burrau* på Niels Bohrs Institut for teoretisk Fysik i København, og resultaterne blev offentliggjort i foråret 1927. Burrau betragtede hydrogenmolekylionen H_2^+ , et system bestående af to protoner og en elektron. Indenfor den model, der senere er blevet kendt som Born-Oppenheimer tilnærmelsen, løste han Schrödingerligningen numerisk for elektronen i feltet fra de to protoner. Følgende figur viser systemets totale energi som funktion af kerne-kerne afstanden. Vi ser her den første eksakt beregnede molekylære "potential-kurve", et udtryk for den kraft der virker mellem kernerne i molekylet (Burrau 1927):

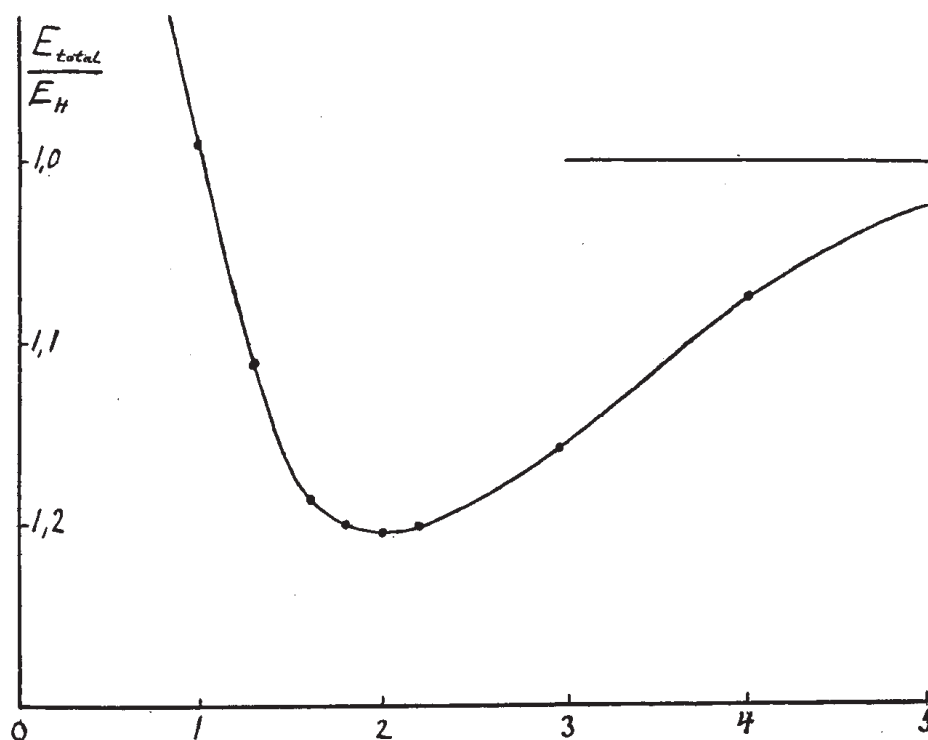
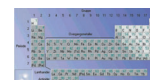


Fig. 2.



Næste figur viser en afbildning af den beregnede "elektron-tæthed" (dvs. kvadratet på elektronbølgefunktionen). Det er det første præcise billede af det vi i dag kalder en molekylorbital (Burrau 1927):

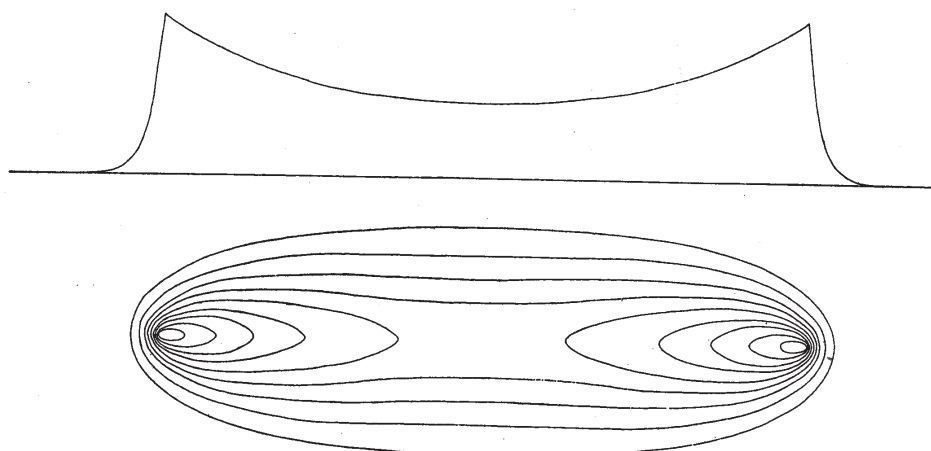


Fig. 8.

Burraus pioner-indsats kan betragtes som fødselen af den teoretisk-kemiske disciplin, der benævnes *ab initio*-kvantekemi (se f.eks. Kragh 2000). Burrau gjorde efterfølgende en glimrende karriere, ikke som kvanteteoriker, men som geodæt; han blev leder af Danmarks geodætiske Institut og statsgeodæt.

Disse og andre resultater, f.eks. nordmanden Hylleraas' beregninger på heliumatomet (et system med én kerne og to elektroner), bekræftede at kvantemekanikken var empirisk korrekt. Den britiske fysiker *Paul Dirac* kunne i 1929 slå fast at de eneste kræfter der er ansvarlige for kemiske fænomener er elektrostatiske, dvs. af rent fysisk natur. Der er således ingen særlige kemiske kræfter, hvilket stadig var en udbredt opfattelse. Med kvantemekanikken har vi den savnede matematisk-fysiske teori for vekselvirkningerne mellem atomerne:

"The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble. It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to an explanation of the main features of complex atomic systems without too much computation"

P. A. M. Dirac (1929)

"Dirac's Dictum" har været heftigt diskuteret, se f.eks. Kutzelnigg (2000). Citatets første sætning er blevet udlagt som en påstand om at kemi kan reduceres til fysik. Det er ikke usandsynligt at det var Diracs opfattelse, men det er strengt taget ikke det han siger her. Han hævder at alle de fundamentale fysiske love der er nødvendige for at forstå kemiske fænomener er kendte; han siger ikke at alle kemiske fænomener og begreber kan udledes fra dis-

se love. Men det er en diskussion der stadig føres blandt filosoffer og videnskabsteoretikere (se f.eks. Primas (1981,1985), Kutzelnigg (2000), Trinajsti & Gutman (2002), samt litteratur citeret i disse arbejder).

I årene omkring 1930 trådte den kemiske videnskab således ind i en ny fase. Kemien kunne nu betragtes som en "egentlig naturvidenskab" i den Kant'ske forstand! Den amerikanske fysiker *John C. Slater* havde den opfattelse at formuleringen af kvantemekanikken betød at der nu ikke længere var nogen grund til at skelne skarpt mellem fysik og kemi. I indledningen til sin lærebog fra 1939 skriver han således:

"It is probably unfortunate that physics and chemistry ever were separated. Chemistry is the science of atoms and of the way they combine. Physics deals with the interatomic forces and with the

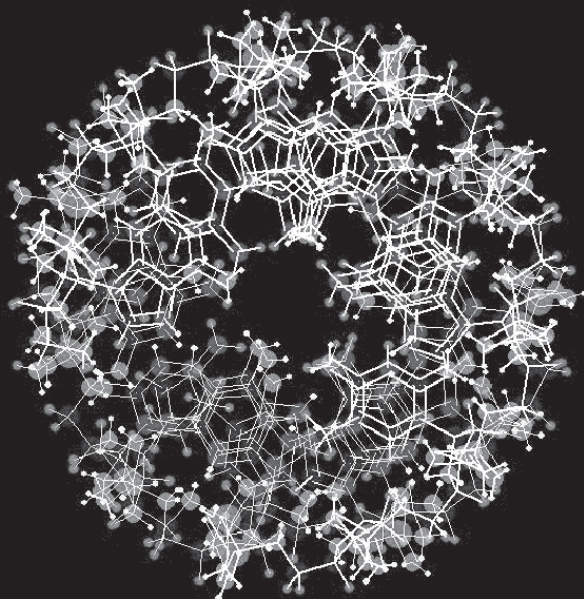
large-scale properties of matter resulting from those forces. So long as chemistry was largely empirical and nonmathematical, and physics had not learned how to treat small-scale atomic forces, the two sciences seemed widely separated. But with statistical mechanics and the kinetic theory on the one hand and physical chemistry on the other, the two sciences began to come together. Now that statistical mechanics has led to quantum theory and wave mechanics, with its explanation of atomic interactions, there is really nothing separating them any more"

John C. Slater (1939)

Denne udvikling blev imidlertid ikke modtaget med udelt begejstring. Kemikerne havde gennem århundreder kæmpet sig frem til betydelig indsigt, ved metodisk arbejde i laboratorierne og systematisk indsamling og katalogisering af empiriske data. Og nu kom der her nogle skrivebordsteoretikere der ikke vidste noget om praktisk kemi og bildte sig ind at de kunne beregne sig frem til det hele! Den britiske organiske kemiker *H. E. Armstrong* kan opfattes som en eksponent for denne holdning (selv om hans udtalelse ikke er specielt rettet mod de nye kvantekemikere, men mod "fysiske kemikere" generelt):

"The fact is, there has been [...] the addition of a new class of worker into our profession people without knowledge of the laboratory arts and with sufficient mathematics at their command to be led astray by curvilinear agreements; without the ability to criticise, still less of giving any chemical interpretation. [...] The fact is, the physical chemists never use their eyes and are most lamentably lacking in chemical culture. [Ö] It is essential to cast out from our midst, root and branch, this physical element and return to our laboratories"

H. E. Armstrong (1936)



Polynucleotide

Kilde <http://www.exorga.com/>

Kvantemekanikken var vanskeligt tilgængelig, og der skulle gå endnu en del år før de nye teoretiske ideer fik betydning for praktisk arbejdende kemikere. Et bemærkelsesværdigt gennembrud i denne proces var opklaringen af reaktionsmekanismerne for de såkaldte pericykliske reaktioner i den organiske kemi ved hjælp af "Woodward-Hoffmann reglerne" (1970). Disse "regler", baseret på kvalitativ molekylorbital teori og symmetriargumenter, forklarede med ét slag disse reaktioners specifikke stereokemiske forløb, hvis årsag hidtil havde været et mysterium. Forenklede orbital modeller, kombineret med overvejelser på grundlag af symmetri- og topologi-forhold, har haft stor indflydelse på den almene begrebsdannelse indenfor kemien og har for længst fundet plads som selvfølgerlige elementer i den grundlæggende kemiundervisning (i hvert fald på de højere læreanstalter). Samtidig er udviklingen og anvendelsen af mere eksakte kvantekemiske beregningsmetoder til løsning af kemiske problemer blevet af stadig voksende betydning, i takt med den teknologiske udvikling på databehandlingsområdet, og "computer-kemikere" er i dag blandt de mest umættelige forbrugere af avanceret EDB-kapacitet.

Ovenstående lille historiske oversigt handler om anvendelsen af matematisk-fysiske modeller indenfor kemien, en udvikling der som nævnt nåede en foreløbig kulmination med formuleringen og anvendelsen af kvantemekanikken i årene omkring 1930. Den matematik der indgår i disse fysik-baserede modeller hører typisk til den *kontinuerte* matematik. Det skal imidlertid ikke glemmes at den *diskrete* matematik har mange vigtige kemiske anvendelser, og disse er normalt ikke knyttet til en underliggende fysisk teori. Et spørgsmål som "hvor mange isomere alkaner findes med formelen $C_N H_{2N+2}$?" er i det væsentlige et kombinatorisk problem. Kemiske formelbilleder, molekylstrukturer og substitutionsmønstre kan analyseres ved hjælp af grafteori og gruppeteori. Enhver kemiker kender til betydningen af molekylers symmetriegenskaber; disse behandles elegant ved hjælp af mate-

matisk gruppeteori. For en glimrende oversigt over forskellige anvendelser af diskret matematik i behandlingen af kemiske problemer henvises til Trinajsti & Gutman (2002).

Referencer

- Armstrong, H. E. (1936). "Ionomania in Extremis", *Chemistry and Industry* **14**, 916.
- Babbage Ch. (1838). Quoted in *Faster than Thought*, B. V. Bowden, ed., Sir Isaac Pitman Sons, Ltd, London, 1953, p 12.
- Berson, J. A. (2003). *Chemical Discovery and the Logicians' Program. A problematic Pairing*, Wiley-VCH, Weinheim.
- Burrau, Ø. (1927). "Berechnung des Energiewertes des Wasserstoffmolekel-Ions (H_2^+) im Normalzustand", *Die Naturwissenschaften* 16-17 (NZuschrift", 22. November 1926).
- Burrau, Ø. (1927). "Berechnung des Energiewertes des Wasserstoffmolekel-Ions (H_2^+) im Normalzustand", *Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab. Matematisk-fysiske Meddelelser* **7**, 1-18.
- Christensen, Chr. (1901). *Lærebog i Kemi*, August Bangs Boghandels Forlag, København.
- Comte, A. (1830). *Cours de philosophie positive*, Schleicher, Paris.
- Dirac P. A. M. (1929). "Quantum Mechanics of Many-Electron Systems", *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, **123**, 714.
- Gay-Lussac, J. L. (1808). *Memoires de la Societe d' Arcueil* **2**, 207.
- Kant, I. (1786). *Metaphysische Anfangsgründe der Naturwissenschaft*, Hartknoch, Leipzig.
- Kragh, H. (2000). "Quantum Interdisciplinarity. Friedrich Hund and Early Quantum Chemistry", *Hosta*, No. 4, 1-17 (<http://www.ifa.au.dk/ivh/hosta/home.dk.htm>)
- Kutzelnigg, W. (2000). "Perspective on 'Quantum mechanics of many-electron systems' [Dirac (1929)]", *Theoretical Chemistry Accounts* **103**, 182.
- Maily, E. (1874). *Eulogy on Quetelet*.
- Primas, H. (1981). *Chemistry, quantum mechanics and reductionism*, Springer, Berlin.
- Primas, H. (1985). "Kann Chemie auf Physik reduziert werden?", *Chemie in unserer Zeit* **19**, 109, 160.
- Rancke-Madsen, E. (1987). *Kemiens Fødsel*. Gads Forlag, København.
- Slater, J. C. (1939). *Introduction to Chemical Physics*, McGraw-Hill, New York
- Trinajsti, N., Gutman, I. (2002). "Mathematical Chemistry", *Croatia Chemical Acta* **75**, 329.
- Woodward, R. B., Hoffmann, R. (1970). *The conservation of orbital symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse.

Note

Baseret på et foredrag holdt 29. april 2004 i forbindelse med "16. RUC-modeldag" arrangeret af IMFUFA, RUC (<http://mmf.ruc.dk/SEMINAR/modeldag16.htm>).

