

IDENTITEIT

REDE UITGESPROKEN BIJ DE AANVAARDING
VAN HET AMBT VAN HOGLERAAR
IN DE THEORETISCHE CHEMIE AAN DE
KATHOLIEKE UNIVERSITEIT TE NIJMEGEN
OP DONDERDAG 22 FEBRUARI 1973

DOOR

Dr. Ir. A. VAN DER AVOIRD



Mijnheer de Rector Magnificus,

Dames en heren,

Deze gelegenheid om het vak Theoretische Chemie nog eens officieel te introduceren wil ik gebruiken om de schijnwerpers te richten op enkele begrippen die, mijns inziens, niet de aandacht hebben gekregen die zij verdienen. Dit geldt zowel voor de meeste leerboeken als voor de geschriften van degenen die proberen om natuurwetenschappelijke ideeën te populariseren. Ook in de natuurfilosofie heeft slechts weinig discussie over dit onderwerp plaatsgevonden, schreef Margenau¹⁾ in 1944, en deze situatie is sindsdien nauwelijks verbeterd. Mogelijk is deze geringe aandacht een gevolg van het feit dat de bedoelde begrippen niet direkt appelleren aan het fysisch voorstellingsvermogen.

Het is daarom een enigszins riskante onderneming om te proberen ze tot leven te wekken bij een gehoor dat hoofdzakelijk uit niet-theoretisch-chemici bestaat. Daartegenover staat dat iedere poging om de barrières tussen verschillende specialismen te verkleinen door een betere begripsvorming mij waardevol lijkt. Het is mij gebleken dat het vak Theoretische Chemie, en met name de navolgende onderwerpen, een toelichting als deze best kunnen gebruiken. U moet deze oratie dan ook vooral zien als een poging in deze richting.

De aspecten van de Theoretische Chemie die ik speciaal wil belichten hebben te maken met het begrip *Identiteit*. Dit begrip heeft een zo belangrijke rol gespeeld in de natuurfilosofie gedurende 25 eeuwen dat ik zijn betekenis, beter dan in een woordenboek, kan opzoeken in de filosofische literatuur²⁾. Het woord Identiteit heeft twee betekenissen die overigens door sommige oude auteurs niet altijd werden onderscheiden. Identiteit betekent in de eerste plaats datgene waardoor iets of iemand zich onderscheidt ondanks alle veranderingen, dat wat permanent is. Reeds de Griekse filosofen hebben zich beziggehouden met de identificatie van dat permanente. Hoewel hun ideeën daarover sterk uiteenliepen, vindt men toch in al hun natuurbeschouwingen terug dat de dingen iets bezitten wat zich aan veranderingen onttrekt zoals de „atomen” van Demokritos of de „materia prima” van Aristoteles. Uit het werk van de vele filosofen die zich nadien nog met dit begrip Identiteit hebben beziggehouden, wil ik alleen de volgende uitspraak van David Hume citeren, omdat deze een goede introductie vormt van wat ik hierna over Identiteit wil gaan zeggen. Hume schreef dat „The notion of identity arises from a propensity of the mind to attribute invaria-

bleness or uninterruptedness to an object while tracing it, without a break in the span of attention, through a variation in time?" Identiteit houdt dus volgens Hume verband met de mogelijkheid om objecten continu te volgen in de tijd. De tweede betekenis van het begrip Identiteit is die van: eenheid, gelijkheid. Twee objecten zijn identiek wanneer al hun eigenschappen gelijk zijn. Of daartoe ook hun positie in de ruimte gerekend moet worden was een onderwerp van vele discussies. Uit de literatuur over dit begrip Identiteit wordt door natuurwetenschappers vooral Leibnitz' stelling over de „identiteit van ononderscheidbare objecten" geciteerd. Deze luidt: „Er zijn in de natuur geen twee objecten die volkomen gelijk zijn en toch onderscheidbaar, zodat men ze kan nummeren." Dus, ofwel we hebben slechts met één object te doen, ofwel de objecten moeten in minstens één opzicht verschillen. De belangstelling voor deze bewering wordt waarschijnlijk veroorzaakt door het taalgebruik dat een empirische uitspraak suggereert die door de moderne fysica geverifieerd kan worden. Men moet echter wel bedenken dat deze bewering door Leibnitz beschouwd werd als een logische waarheid, die samenhangt met bepaalde abstracte intrinsieke kwaliteiten van de materie.

Met deze voorbeelden heb ik niet alleen de betekenis willen schetsen van het begrip identiteit, maar tevens laten zien in welk verband dit begrip opduikt in de natuurbeschouwing. Ik zal mij nu gaan richten op de rol van Identiteit in de moderne natuurwetenschap en met name in de Theoretische Chemie. Eerst wil ik echter proberen de Theoretische Chemie zelf wat nader te identificeren.

Als onderdeel van de chemie houdt de Theoretische Chemie zich bezig met de eigenschappen van de materie en, in het bijzonder, met de veranderingen hiervan bij chemische reacties. Welke processen hieronder vallen behoeft ik u niet duidelijk te maken. Tot het begin van deze eeuw bestond er ook weinig twijfel over wat tot het terrein van de chemie en wat bijvoorbeeld tot de fysica of de biologie gerekend moest worden. Wiskunde werd vrijwel alleen toegepast in de fysica, was hier aanvankelijk zelfs geheel mee verweven. Pas na de ontdekking van de atoombouw en de ontwikkeling van de quantummechanica vonden Heitler en London in 1927 dat specifiek chemische interacties als de covalente binding op atomair niveau te beschrijven zijn met mechanische wetten. Vanaf dat moment zou men de chemie kunnen gaan beschouwen als een onderdeel van de fysica.

Dat de chemie zich toch als zelfstandig vak verder ontwikkeld heeft komt omdat de quantummechanische beschrijving van de materie

zo ingewikkeld is dat ze voorlopig lang niet alle chemische problemen kan oplossen of zelfs maar dichter bij een oplossing brengen. De chemicus bleef daarom gewoon voortgaan met het toepassen en uitbouwen van zijn arsenaal van experimentele methoden. Daarnaast ontstond echter een nieuw vakgebied, de Quantumchemie, die de implicaties van de quantummechanische wetten in de chemie onderzoekt. Naast de geheel theoretische of „ab initio" methoden, nemen bij dit onderzoek ook de half-experimentele of semi-empirische methoden een belangrijke plaats in. Deze gaan uit van dezelfde bewegingswetten, maar proberen hiervoor eenvoudiger benaderingen in de plaats te stellen die geijkt worden met behulp van experimentele gegevens. Met beide typen methoden heeft de quantumchemicus sinds 1927 een aanzienlijke hoeveelheid chemische verschijnselen kunnen verklaren en soms voorspellen. Het spreekt welhaast vanzelf dat hij bij het oplossen van zijn complexe problemen dankbaar heeft geprofiteerd van de stormachtige ontwikkeling van de elektronische rekenmachine in de laatste decennia.

Ik zou de Theoretische Chemie tekort doen als ik mij geheel zou beperken tot de Quantumchemie. Vele chemische problemen kan men theoretisch benaderen door uit te gaan van andere basismodellen dan quantummechanische. Men zou een Theoretisch Chemicus kunnen omschrijven als iemand die fysische modellen uitwerkt met behulp van mathematische methoden om informatie te verkrijgen die relevant is voor de chemie. Wel is het de toepassing van de quantumtheorie geweest die het werkterrein van de Theoretische Chemie zodanig heeft uitgebreid dat deze zich is gaan ontwikkelen tot een zelfstandig specialisme.

Om u een inzicht te geven in de werkwijze van de Quantumchemie zou ik kunnen uitgaan van de basishypothesen of postulaten van de quantummechanica, dan een aantal quantumchemische methoden bespreken en laten zien welke chemische kennis men daarmee heeft kunnen verwerven. Zoals ik in de inleiding heb gezegd, wil ik echter speciaal aandacht schenken aan bepaalde aspecten van dit geheel. De quantummechanische postulaten over golffuncties en operatoren die verband houden met de statistische interpretatie en de meting van fysische grootheden zijn onderwerp van vele geschriften, ook natuurfilosofische en populair-wetenschappelijke. Ik behoeft slechts de vele discussies over onzekerheidsbeginsel, determinisme en causaliteit te vermelden. Naast deze postulaten bestaat er echter nog een postulaat waarover veel minder gepubliceerd is. Dit postulaat betreft de identiteit of ononderscheidbaar-

heid van de elementaire deeltjes. Het werd ingevoerd in de quantummechanica in 1926 door Heisenberg voor het heliumatoom, wat twee elektronen bevat, en door Dirac voor meer-elektronensystemen³⁾. Beiden vonden dat de quantummechanische golf-functie die een systeem van elektronen beschrijft antisymmetrisch moet zijn onder verwisseling van de elektronen. Hiermee wordt bedoeld dat zo een golf-functie, die de elektronencoördinaten als variabelen bevat, bij verwisseling van een paar elektronencoördinaten moet overgaan in dezelfde functie voorzien van een min-teken. Heeft men in plaats van met elektronen te maken met bijvoorbeeld fotonen, lichtquanta, dan moet de golf-functie symmetrisch zijn, dat wil zeggen bij verwisseling van deeltjescoördinaten volkomen onveranderd blijven. Heisenberg en Dirac namen dus aan dat van alle mogelijke functies die een quantummechanisch systeem zouden kunnen beschrijven, alleen symmetrische of antisymmetrische functies bruikbaar zijn als goede golf-functies, de symmetrische voor fotonen, de antisymmetrische voor elektronen. Terwijl voordien alleen het optische spectrum van het een-elektron-atoom waterstof bevredigend verklaard werd door de theorie, verkreeg Heisenberg door deze aanname ook een goede interpretatie van het helium-spectrum. Bovendien toonde hij aan dat het Uitsluitingsbeginsel: „Geen twee elektronen kunnen dezelfde toestand aannemen”, wat in 1925, nog juist voor de formulering van de quantummechanica, door Pauli was opgesteld, een gevolg was van de antisymmetrie van de golf-functie. Ook in de statistische thermodynamica bracht deze aanname klaarheid. Dirac bewees dat de factor $N!$ die men voor systemen van N identieke deeltjes ad hoc had moeten invoeren om de entropie evenredig te maken met de massa van een systeem en de Paradox van Gibbs te vermijden, een gevolg ervan is. Antisymmetrische golf-functies leiden automatisch tot een Fermi-Dirac statistiek voor elektronen, symmetrische golf-functies tot een Bose-Einstein statistiek voor fotonen en beide leveren de correcte thermodynamische formules.

Hoewel het postulaat dat elektronengolf-functies antisymmetrisch en fotonengolf-functies symmetrisch moeten zijn, wat we voortaan het *Symmetrizatiepostulaat* zullen noemen, dus verschillende nog onopgeloste problemen verklaarde, was toch niet iedereen tevreden met dit postulaat. Pauli, die al vond dat hij het Uitsluitingsbeginsel wel erg empirisch had moeten invoeren, schrijft in zijn Nobelprijzrede⁴⁾: „Of course, in the beginning I hoped that the new quantum mechanics, with the help of which it was possible to deduce so many half-empirical formal rules in use at that time, will also rigorously deduce the exclusion principle. Instead of it,

there was for electrons still an exclusion: not of particular states any longer, but of whole classes of states, namely the exclusion of all classes different from the antisymmetrical one.” Pauli noemt dit Symmetrizatiepostulaat dus een soort Uitsluitingsbeginsel voor golf-functies.

Ook in vele leerboeken wordt het op deze manier gepresenteerd en het lijkt daardoor een karakter te hebben wat duidelijk verschillend is van de andere postulaten van de quantummechanica. Margenau¹⁾, als een van de weinigen die hieraan aandacht besteed hebben, stelt zelfs dat het methodologisch op een ander niveau ligt, fundamenteeler is dan de andere postulaten. Hij noemt het een eis van invariantie — golf-functies moeten bij verwisseling van deeltjes-coördinaten onveranderd blijven eventueel op een min-teken na — waarbij alle quantummechanische wetten zich moeten aanpassen.

Het Symmetrizatiepostulaat heeft tot gevolg dat alle fysische eigenschappen van identieke deeltjes gelijk zijn, waardoor ze ononderscheidbaar worden. Zoals Kemble⁵⁾ al schreef in 1937 kan men echter de zaak ook omkeren. Men kan de identiteit van elementaire deeltjes centraal stellen. Dit levert een beeld op, wat naar mijn mening didactisch meer bevredigend is en ook filosofisch sommige dingen in een ander licht stelt. Men moet dan uitgaan van het postulaat: „*Verwisselingen van identieke deeltjes zijn niet waarneembaar.*” Jauch⁶⁾, en onlangs nog Salzman⁷⁾, hebben bewezen dat dit postulaat direkt leidt tot de wet: van alle mogelijke symmetrieklassen waartoe de golf-functie kan behoren zijn voor een systeem van identieke deeltjes alleen de symmetrische en de antisymmetrische toegestaan. Ook menging van deze symmetrieën mag niet voorkomen. Bij het bewijs wordt alleen gebruik gemaakt van de quantummechanische theorie over de waarneming van fysische grootheden en van het mathematische formalisme der permutatiegroepen. Als voetnoot kan ik nog toevoegen dat hetzelfde resultaat al eerder en eenvoudiger, maar formeel minder verantwoord, was verkregen door te veronderstellen dat het onveranderd blijven van alle eigenschappen bij verwisseling van identieke deeltjes moet inhouden dat de waarschijnlijkheidsfunctie invariant blijft. Aangezien deze waarschijnlijkheidsfunctie evenredig is met het kwadraat van de golf-functie, moet de golf-functie zelf ook, op het teken na, onveranderd blijven.

Het postulaat over de verwisseling van identieke deeltjes leidt dus tot de eis dat golf-functies of symmetrisch, of antisymmetrisch moeten zijn, maar legt nog niet vast voor welke deeltjes een bepaalde symmetrie gerealiseerd wordt. Voor Margenau¹⁾ was dit een reden

om het Symmetrizatiepostulaat te prefereren, waarbij men de symmetrie-eis voor ieder deeltjestype kan specificeren. Deze aanvullende informatie kan men echter ook verkrijgen uit de relativistische quantummechanica. Pauli⁸⁾ bewees namelijk in 1940 dat een quantummechanica die voldoet aan de eisen van de relativiteitstheorie symmetrische golffuncties voorschrijft voor deeltjes met een geheel spinquantumgetal, zoals fotonen, en antisymmetrische functies voor deeltjes met halfvallige spin, bijvoorbeeld elektronen. Hiermee was aangetoond dat het Symmetrizatiepostulaat niet persé behoeft te worden aangenomen. Het kan ook beschouwd worden als een gevolg van de relativistische quantummechanica mits men wel rekening houdt met het postulaat „Verwisselingen van identieke deeltjes zijn niet waarneembaar.”

Laten we nu de merites van deze tweede benaderingswijze eens bekijken. In de eerste plaats is er een technisch voordeel wat ik nog niet genoemd heb. Het postulaat over de verwisseling van identieke deeltjes leidt namelijk, zoals ook Jauch⁹⁾ aangetoond heeft, tot de bepaling dat alle quantummechanische operatoren die corresponderen met fysische grootheden volkomen invariant, dus symmetrisch, moeten zijn onder deze verwisseling. Daaruit volgt weer dat de quantummechanische bewegingsvergelijking een zodanige structuur heeft dat de beginsymmetrie van de golffunctie gehandhaafd blijft. Deze eisen die nodig zijn voor een consistente theorie moet men bij gebruik van het Symmetrizatiepostulaat apart aannemen.

In de tweede plaats is er een begripsmatig voordeel. In plaats van een abstracte voorwaarde voor de permutatiesymmetrie van de golffunctie komt een meer fysisch aanschouwelijke uitspraak over de verwisseling van identieke deeltjes. Deze uitspraak wordt bovendien zeer aannemelijk als we een inzicht hebben verworven in de consequenties van de andere quantummechanische postulaten. Ik zal dit aantonen in de volgende alinea die gebruik maakt van de beide betekenissen van het begrip Identiteit.

In de klassieke mechanica kunnen we aan deeltjes een identiteit toekennen, zelfs indien deze deeltjes volkomen identiek zijn. We kunnen namelijk, uitgaande van een bepaalde beginsituatie, ieder deeltje op zijn traject volgen en dus steeds vaststellen waar een bepaald deeltje zich bevindt. Dit is precies voldoende, denkt u aan de uitspraak van Hume, om te kunnen spreken over de identiteit van een deeltje. In de quantummechanica geldt dit echter niet meer. We kunnen vanwege het onzekerheidsbeginsel niet de plaats en de snelheid van een deeltje met elke gewenste nauwkeurigheid

bepalen en daarom heeft het ook geen zin om te spreken over het traject van een deeltje. Doen we een aantal metingen van de plaats op opeenvolgende tijdstippen dan kunnen we een volkomen onregelmatig verloop vinden. Immers, alleen de waarschijnlijkheid om een bepaalde plaats te meten is bepaald, door de golffunctie. Dit is een direkt gevolg van de quantummechanische postulaten. Neem nu een systeem van twee identieke deeltjes. Doen we een meting van de plaats dan vinden we voor ieder deeltje een stel plaatscoördinaten. We kunnen de deeltjes nummeren: het deeltje op de ene plaats noemen we deeltje 1, het deeltje op de andere plaats deeltje 2. Herhalen we na korte tijd deze plaatsmeting dan vinden we weer een stel plaatscoördinaten voor ieder van de deeltjes. Omdat geen traject te definiëren is kunnen we echter niet zeggen, tenzij de deeltjes zelf verschillend zijn, of het deeltje wat zich op één van de beide plaatsen bevindt deeltje 1 of deeltje 2 is. Identieke deeltjes kunnen verwisseld zijn zonder dat dit meetbaar is. Dus de identiteit van deeltjes in de zin van gelijkheid, impliceert automatisch verlies van identiteit in de eerste betekenis. Dit is niet een gevolg van te lang wachten tussen twee metingen of van onvoldoende meetnauwkeurigheid, het is een consequentie van het quantummechanische onzekerheidsbeginsel.

Met dit „Gedankenexperiment”, wat beschreven is door Schrödinger¹⁰⁾, is aangetoond dat er een samenhang bestaat tussen het *Identiteitspostulaat*: „Verwisselingen van identieke deeltjes zijn niet waarneembaar” en de andere quantummechanische postulaten. Het Identiteitspostulaat is echter niet mathematisch af te leiden, anders zou het ook als postulaat overbodig zijn.

Met het oog op de gevolgen van het Identiteitspostulaat kijken we nog even verder. Wanneer de afstand tussen twee deeltjes veel groter is dan de plaatsonzekerheid van ieder van de deeltjes, met andere woorden, wanneer hun golffuncties niet overlappen, dan vinden we bij een serie snel herhaalde plaatsmetingen twee reeksen punten die zeer dicht bij elkaar liggen in vergelijking tot de onderlinge afstand tussen de reeksen.

We kunnen door ieder van deze reeksen nu een soort „traject” tekenen, zodanig dat de spreiding van de punten om deze „trajecten” veel kleiner is dan de afstand tussen de „trajecten”. De kans dat een deeltje wat zich eens op het eerste „traject” bevond, aangetroffen zal worden op het tweede „traject” is zeer klein. Als de afstand groot genoeg is kunnen we deze kans op verwisseling in de praktijk verwaarlozen. Het resultaat hiervan is dat de effecten van het Identiteitspostulaat verdwijnen wanneer de afstand tussen

de deeltjes groot wordt. Een kritische afstand wordt bepaald door de overlap van de golffuncties.

Een derde aspect, in mijn ogen ook een voordeel, van het Identiteitspostulaat is dat het als uitspraak een ander karakter heeft dan het Symmetrizatiepostulaat. In tegenstelling tot dit laatste heeft het een duidelijke methodologische overeenkomst met de andere quantummechanische postulaten betreffende de waarneembaarheid van fysische grootheden. Het Identiteitspostulaat leidt niet direkt tot een samenhang tussen de permutatiesymmetrie van de golffunctie en de aard van de deeltjes, die men met het Symmetrizatiepostulaat wel kan voorschrijven. Met dit voorschrijven vervalt echter de inbreng van de relativistische quantumtheorie, die waarschijnlijk essentieel is om het verband tussen permutatiesymmetrie en spin vast te leggen. Ook dit kan dus een kennistheoretisch voordeel zijn van het Identiteitspostulaat.

De fysische consequenties van het Identiteitspostulaat zijn enorm. Er is nauwelijks een aspect van de structuur der materie dat niet in belangrijke mate beïnvloed wordt door dit postulaat: de kernfysica, de bouw van atomen, de stabiliteit van molekulen, de wisselwerking tussen atomen en molekulen in gassen en vloeistoffen, de bouw van kristallen, de elektrische en magnetische eigenschappen van de materie en de thermodynamica. In het vervolg van dit verhaal zal ik mij beperken tot de interacties tussen atomen en molekulen, aangezien juist deze deel uitmaken van het studieterrain van de Theoretische Chemie. Deze interacties, en met name de chemische binding, zijn moeilijk voor te stellen in een aanschouwelijk model. Dit gebrek aan een aanschouwelijk beeld is echter ten dele een gemis aan ervaring. Met het beeld dat twee tegengesteld geladen ionen elkaar aantrekken heeft niemand moeite, omdat men aan dit idee blijkbaar al gewend is geraakt in de klassieke elektrostatica. Het mechanisme van de covalente chemische binding is echter zeker ingewikkelder. Een erkend popularisator van wetenschappelijke ideeën als Gamov¹⁰⁾, die verschillende aspecten van de relativiteitstheorie en de quantummechanica goed verduidelijkt, waagt zich ook niet ver op dit terrein. In zijn boekje „Mr. Tompkins explores the atom” laat hij de covalente binding tussen twee atomen verzorgen door elektronen die heen en weer springen. De gebruikelijke toelichting van de oude geleerde die de bankbediende Tompkins de betekenis van zijn gedroomde ervaringen uitlegt, ontbreekt.

Als ik mijn verhaal in deze stijl zou moeten vertellen, had ik voor de covalente binding een beroep gedaan op een identieke elek-

tronentweeling. In de rest van deze lezing zal ik, voortbouwend op mijn inleiding over het Identiteitspostulaat, proberen om de consequenties hiervan duidelijk te maken. Nemen we deze elektronentweeling als voorbeeld. Wanneer de elektronen elkaar totaal niet beïnvloeden dan moet de waarschijnlijkheidsfunctie van het totale systeem een produkt zijn van de waarschijnlijkheidsfuncties van de twee afzonderlijke elektronen. Dit volgt uit de statistische wet over de waarschijnlijkheid van twee onafhankelijke gebeurtenissen. Ook de twee-elektron golffunctie moet dan een produkt zijn van twee één-elektron golffuncties. Een dergelijke golffunctie is echter niet antisymmetrisch en voldoet daarom niet aan het Identiteitspostulaat. Omgekeerd geldt ook dat een goede golffunctie, die wel voldoet aan het Identiteitspostulaat, niet te schrijven is als een produkt van één-elektron golffuncties. Dit heeft tot gevolg dat twee elektronen waarvan de golffunctie antisymmetrisch is, elkaar automatisch beïnvloeden. In ons gebruikelijke beeld van de natuur kan dit alleen wanneer de elektronen krachten op elkaar uitoefenen. In dit geval echter is nog geen enkele kracht expliciet ingevoerd, de beïnvloeding is een gevolg van de antisymmetrie van de golffunctie, dus van het Identiteitspostulaat. We spreken daarom van pseudo-krachten, die we verwisselings- of „exchange”-krachten noemen. Om het effect van deze krachten te bepalen zou men kunnen proberen ze te beschrijven met behulp van een dynamische wet. Margenau¹⁾ heeft echter laten zien aan een eenvoudig voorbeeld dat zo een wet van geval tot geval andere parameters moet bevatten en dus zinloos is. Willen we de uitwerking van de exchangekrachten onderzoeken dan zit er niets anders op dan de antisymmetrie van de golffunctie voortdurend mee te nemen in de berekeningen. Wanneer ook andere interacties voorkomen tussen de deeltjes, bijvoorbeeld elektrostatische wisselwerkingen, dan kunnen toch exchange-effecten de uitwerking van deze interacties volledig modificeren.

Om het effect van het Identiteitspostulaat op elektronensystemen, zoals atomen of molekulen, te bepalen moeten we dus antisymmetrische golffuncties construeren. Deze constructie kan men op twee manieren uitvoeren. In 1927 werd er door Wigner¹¹⁾ voor het eerst op gewezen dat de quantummechanische berekening van systemen die een bepaalde symmetrie bezitten aanzienlijk vereenvoudigd kan worden door toepassing van de groepentheorie. Aangezien verwisselingen van elektronencoördinaten een systeem invariant moeten laten, immers ze mogen niet meetbaar zijn, behoren ook deze verwisselingen of permutaties tot de symmetrie. Vooral Weyl¹²⁾ heeft dit in alle consequenties uitgewerkt. Met behulp van

de groepentheorie is het mogelijk om golffuncties te construeren die bij iedere paar-verwisseling alleen van teken veranderen, dus antisymmetrisch zijn. De tweede methode om antisymmetrische golffuncties te verkrijgen werd in 1929 voorgesteld door Slater. Zijn recept om antisymmetrie te verzekeren door de functie te schrijven in determinantvorm is buitengewoon simpel. Het was voor velen die door de verspreiding van de groepentheorie in de fysica al van de „Gruppenpest” begonnen te spreken dan ook een verademing.

Ik wil hier niet ingaan op de technische voor- en nadelen van beide methoden — het is zeker een feit dat Slater's determinantmethode in de literatuur verreweg het meest gebruikt wordt — ik wil alleen even wijzen op een nadeel van de determinantmethode, wanneer we erop uit zijn om de implicaties van het Identiteitspostulaat te onderzoeken. Bij deze methode moet men voor de constructie van antisymmetrische golffuncties, naast de ruimtelijke golffuncties altijd de elektronenspinfuncties expliciet meenemen; men kan de spin en de ruimtelijke effecten niet apart bekijken. Bij de interacties tussen atomen en molekulen spelen de typische spin-effecten, zoals spin-baan- of spin-spin-koppeling, echter geen belangrijke rol; ze zijn veel zwakker dan de chemische interacties en zijn alleen interessant bij magnetische metingen. Toch vindt men in de chemische literatuur vele uitspraken die suggereren dat de spin wel in belangrijke mate de stabiliteit en de ladingsverdeling van molekulen en ook hun wisselwerking bepaalt. Hier volgen enkele voorbeelden:

- spin-paring geeft chemische binding, atomen met parallelle spins stoten elkaar af,
- het verloop van een aantal chemische reacties wordt bepaald door spin-behoudswetten,
- het energieverval tussen singlet en triplet toestand wordt veroorzaakt door spin-koppeling, evenals de stabiliteit van high-spin en low-spin toestanden in overgangsmetaalcomplexen; in het algemeen, het totale spinmoment en dus de magnetische susceptibiliteit wordt hierdoor bepaald,
- de elektronen in atomen en molekulen kunnen elkaars spin polariseren en daardoor de ruimtelijke verdeling van de spindichtheid beïnvloeden.

Matsen¹⁴⁾ noemt in zijn artikel „Chemistry without spin” deze voorbeelden evenzovele misvattingen, omdat hij veronderstelt dat velen denken dat de magnetische koppeling tussen spinmomenten de bepalende factor is. Hoe verbreid deze misvattingen werkelijk zijn weet ik niet, ik geloof dat de uitspraken hoofdzakelijk getuigen

van een wat slordig taalgebruik. Toch kan men dit beter vermijden omdat het zeker voor niet-ingewijden misleidend is.

Laten we nu eens bekijken wat er werkelijk aan de hand is. Men kan dit het beste doen met behulp van de groepentheoretische methode die wel in staat is om spin en ruimtelijke effecten te scheiden. In ons simpele twee-elektron voorbeeld, waarbij men zich bijvoorbeeld een waterstofmolekuul kan voorstellen, kunnen we echter het probleem ook zo wel overzien. Een antisymmetrische twee-elektron functie kan men schrijven als produkt van een symmetrische ruimtefunctie en een antisymmetrische spinfunctie, of omgekeerd. Als we magnetische effecten zoals de spin-baan-koppeling verwaarlozen dan bestaat de energie-operator alleen uit kinetische energitermen en elektrostatiche interacties. Deze energie-operator werkt alleen op de ruimtelijke golffunctie. De energie van dit systeem wordt dus via de elektrostatiche interacties, bepaald door de permutatiesymmetrie van de ruimte-golffunctie. De symmetrische ruimtefunctie geeft een veel lagere energie dan de antisymmetrische. Hoe komt het nu dat dit energieverval aan de spin-koppeling wordt toegeschreven? We hebben al gezien dat de permutatiesymmetrie van de ruimtelijke golffunctie eenduidig samenhangt met de symmetrie van de spinfunctie, via de eis dat de totale golffunctie antisymmetrisch moet zijn. Het blijkt bovendien dat een antisymmetrische spinfunctie eenduidig correspondeert met een totale spin nul, de singlet-toestand met „gepaarde spins”. De symmetrische spinfunctie komt overeen met totaalspin één, de triplet-toestand waarbij de spins „parallel staan”. Vandaar dat we de energietoestanden van het twee-elektronsysteem eenduidig kunnen etiketteren met de spin. Men moet echter bedenken dat de energie-opsplitsing veroorzaakt wordt door de symmetrie van de ruimtelijke golffunctie.

Iets dergelijks kan men voor grotere systemen afleiden met behulp van de groepentheorie. De energie-operator die de chemische interacties bepaalt, werkt alleen op de ruimtefuncties en moet vanwege het Identiteitspostulaat symmetrisch zijn; hij moet onveranderd blijven bij permutaties van de elektronencoördinaten. Daarom kunnen we de ruimtelijke golffuncties classificeren naar hun permutatiesymmetrie door middel van groepentheorie. Verschillende permutatiesymmetrie van de ruimtefunctie veroorzaakt een verschil in energie. Behalve als etiket van de energietoestanden heeft de spin nu nog een andere functie. De antisymmetrie van de totale golffunctie houdt in dat bij iedere permutatiesymmetrie van de ruimtefunctie een bepaalde symmetrie van de spinfunctie moet behoren. Vele symmetrietypen van de spinfunctie kunnen echter niet

voorkomen omdat slechts twee één-elektronspintoestanden mogelijk zijn, namelijk spin-up of spin-down. Bepaalde symmetrieklassen van de ruimtefunctie, dus bepaalde energietoestanden worden daardoor uitgesloten; ze zijn fysisch niet te realiseren. Het is echter niet de magnetische koppeling van spinmomenten die hiervoor verantwoordelijk is, maar slechts het tweetallig karakter van de elektronspin.

Als conclusie van dit nogal technische intermezzo kunnen we nu duidelijk vaststellen welke rol het Identiteitspostulaat speelt bij chemische wisselwerkingen. Het veroorzaakt de permutatiesymmetrie van de energie-operator en van de ruimtelijke golffuncties en bepaalt daarmee in belangrijke mate de energietoestanden. Het is bovendien verantwoordelijk voor de antisymmetrie van de totale elektronengolffunctie die via de tweetalligheid van de spin vele energietoestanden uitsluit.

De uitwerking van deze theorie voor wat grotere molekulen wordt al gauw ingewikkeld. Als voorbeeld mag ik wel noemen de als niet-technisch bedoelde appendix over dit onderwerp in het boek van Weyl¹⁵⁾ „Philosophy of mathematics and natural science.” In deze appendix, getiteld „Chemical valence and the hierarchy of structures,” wordt het molekuul benzeen behandeld. Met de „hiërarchie der structuren” bedoelt hij het karakteristieke verschijnsel, dat het streepjes-bindingsmodel dat Kékulé in 1859 voorstelde „verklaard” werd door Sylvester’s combinatorische „Theory of invariants” in 1878, terwijl deze op zijn beurt weer „verklaard” werd vanuit de zojuist besproken quantummechanische theorie door Weyl zelf.

Ik zal nu, weer wat concreter, het belang schetsen van het Identiteitspostulaat voor de chemische valentiekrachten tussen atomen en molekulen. De meest karakteristieke eigenschappen van deze krachten zijn: in de eerste plaats de grote sterkte, gecombineerd met een zeer korte reikwijdte. Wanneer de krachten aantrekkend zijn, zoals bijvoorbeeld in de singlet-toestand van het H_2 molekuul, dan zijn ze voldoende krachtig om het molekuul stabiel te houden tot ver boven kamertemperatuur. Zijn ze daarentegen afstotend, dan kunnen de atomen of molekulen alleen bijeengehouden worden door elektrostatische aantrekking die, behalve bij ionenkristallen, veel zwakker is, of door de zwakke London-Van der Waals-wisselwerkingen. Aan het voorbeeld van H_2 kan men al zien dat het verschil tussen sterke attractie en sterke repulsie in belangrijke mate bepaald wordt door het Identiteitspostulaat via de permutatiesymmetrie van de ruimtelijke golffunctie. De korte reikwijdte van de valentiekrachten wordt veroorzaakt doordat de exchange-

effecten, zoals we gezien hebben, afhangen van de plaatsonzekerheid van de elektronen. Exchange zal belangrijk zijn wanneer de golffuncties elkaar sterk overlappen. Deze overlap neemt echter snel af wanneer de afstand tussen de atomen groter wordt.

De tweede belangrijke eigenschap van de valentiekrachten is de verzadigbaarheid. Een waterstofatoom kan een tweede waterstofatoom zeer sterk binden. Voegen we echter een derde waterstofatoom toe dan wordt dit afgestoten. De belangrijkste oorzaak van dit effect is het volgende. De symmetrische ruimtefunctie voor de drie elektronen zou ook een H_3 molekuul stabiel maken, stabielere zelfs dan H_2 . Deze symmetrische ruimtefunctie eist echter, vanwege de antisymmetrie van de totale golffunctie, een antisymmetrische spinfunctie, die voor drie elektronen niet te realiseren is. Het hypothetische molekuul H_3 moet daarom zijn toevlucht nemen tot een hogere energietoestand en valt dan liever uiteen in een H_2 molekuul en een H atoom. Ook het verschijnsel van de verzadigbaarheid hangt dus duidelijk samen met het Identiteitspostulaat en tevens met het tweetallig karakter van de elektronspin. Deze verzadigbaarheid van de chemische valentiekrachten is een manifestatie van een meer algemeen verschijnsel: hun niet-additiviteit. Daarmee bedoelt men dat de totale wisselwerkingsenergie in een systeem met vele atomen niet gelijk is aan de som van de paarwisselwerkingen. Bij elektrostatische wisselwerkingen, bijvoorbeeld, is dit wel het geval. De oorzaak van deze niet-additiviteit zijn weer in hoofdzaak de exchange effecten. Bij de verwisseling van elektronen kunnen namelijk ook meer dan twee atomen tegelijk betrokken zijn. Het is deze niet-additiviteit, tezamen met de overlapgevoeligheid van de exchange-effecten die de derde eigenschap van de valentiebindingen verklaart: hun gerichtheid. In tegenstelling tot elektrostatische krachten, die in grote gebieden van de ruimte aantrekkend of afstotend zijn, zijn de valentiekrachten slechts in zeer bepaalde richtingen aantrekkend. Wanneer een atoom verschillende valentiebindingen aangaat is hun onderlinge oriëntatie in sterke mate vastgelegd.

De karakteristieke eigenschappen van de chemische valentiebinding, stabiliteit, verzadigbaarheid en gerichtheid, blijken dus duidelijk samen te hangen met de identiteit van de elektronen. Op hun belang behoeft nauwelijks te worden gewezen. Het zijn deze eigenschappen die, bijvoorbeeld, de opbouw van de stabiele, goed gedefinieerde en gestructureerde molekulen mogelijk maken die de bouwstenen vormen van de levende materie.

Geachte toehoorders,

Ik heb u in deze oratie willen wijzen op het belang van de elektronidentiteit voor de eigenschappen van de materie omdat ik het gevoel heb dat juist dit aspect nog onvoldoende benadrukt is. Men kan deze identiteit introduceren in de quantummechanica en de gevolgen ervan bespreken op een vrij eenvoudige manier. De kwantitatieve bepaling van deze effecten bij grotere systemen is vaak niet zo eenvoudig. Ik heb met name de gevolgen van de identiteit geschetst voor de chemische valentiekrachten tussen atomen en molekulen. Zonder deze krachten kan slechts stabiele ordening voorkomen van het type dat men vindt in anorganische ionenkristallen, bijeengehouden door elektrostatische wisselwerkingen, en, bij zeer lage temperaturen, in edelgaskristallen. En zelfs hier worden de effectieve grootten van de ionen en atomen, en daarmee de kristalpakking, bepaald door repulsieve exchange effecten. Een ordening van het type dat men vindt in organische en biologische molekulen zou echter zeker ondenkbaar zijn zonder de invloed van de elektronidentiteit.

Zodra de levende materie ter sprake komt blijkt het erg verleidelijk te zijn om, zij het speculatief, nog wat verder te gaan. Om een rol te spelen bij levende processen moeten de geordende molekulen nog een functie krijgen in een groter, macroscopisch geheel. Het principe volgens welke deze macroscopische orde uit de moleculaire orde ontstaat — ik citeer nu Schrödinger's¹⁶⁾ bekende boekje „What is life?” — is nog onbekend. Juist hierover zijn enkele suggesties gedaan die ook verband houden met de identiteit van deeltjes.

Margenau noemt het Symmetrisatiepostulaat een „sociale wet”, omdat het direct betrekking heeft op het gehele systeem van identieke deeltjes. Het legt aan een dergelijk systeem eigenschappen op die uitgaan boven de gevolgen van de dynamische krachten op de deeltjes afzonderlijk. Het maakt daarom van het geheel meer dan de som van de delen. Het zou volgens Margenau een dergelijke fysische wet kunnen zijn die een rol speelt bij de opbouw van de levende materie. Ook Weyl¹⁵⁾ speculeert in deze richting. Hij schrijft dat een extrapolatie van de gevolgen van de identiteit naar systemen met zeer grote aantallen deeltjes wel eens verbonden zou kunnen zijn met de theorie van organische processen.

Ikzelf zou niet zo ver willen gaan. De identiteit is duidelijk van belang bij het tot stand komen van de wisselwerkingen die de potentiële moleculaire bouwstenen van de levende materie kunnen vormen. De keuze van deze bouwstenen en hun functie in het geheel kunnen we, dacht ik, overlaten aan de evolutie.

Tot slot van deze oratie nog het volgende. Ik heb ernstig overwogen of deze traditionele wijze van introductie aan de universiteit nog wel zinvol is. Om redenen genoemd in de inleiding heb ik tenslotte gemeend deze traditie, afgezien van de aankleding, functioneel te kunnen gebruiken. Ik ben mij ervan bewust dat dit verhaal niet eenvoudig is geworden. U kunt het nog eens nalezen en ik hoop tenminste uw belangstelling te hebben gewekt. Als deze rede enige misverstanden over de behandelde begrippen uit de weg ruimt is mijn doel al bereikt.

Er is één aspect van de traditie aan de zin waarvan ik niet heb getwijfeld, namelijk dat men bij deze gelegenheid zijn erkentelijkheid betuigt aan degenen met wie men waardevolle en prettige contacten heeft onderhouden of nog onderhoudt, contacten die hebben bijgedragen aan het tot stand komen van deze gebeurtenis. Daarom bedank ik naast mijn ouders vooral mijn leermeesters, met name mijn tegenwoordige collega's *Schuit*, die mij, bijgestaan door *Ros*, met veel enthousiasme heeft geïntroduceerd in dit vak, en *Jansen*, onder wiens stimulerende leiding deze kennismaking zich verder heeft voortgezet. Mijn vroegere collega's bij het Battelle Instituut en het Unilever Research Laboratorium ben ik zeer erkentelijk voor de bijzonder prettige samenwerking.

Mijn waardering geldt ook de docenten, medewerkers en studenten van deze Universiteit voor de sympathieke wijze waarop zij mij ontvangen hebben. In het bijzonder *De Boer*, die veelvuldig als mijn gids in deze nieuwe omgeving is opgetreden, wil ik vermelden, en mijn medewerkers op het Instituut voor Theoretische Chemie, die mij hebben geholpen bij de opbouw van een nieuwe afdeling. Dit alles heeft mij gesterkt in de overtuiging dat goede persoonlijke contacten een noodzaak zijn voor een vruchtbare en bevredigende samenwerking, in welke organisatiestructuur dan ook. Zoals ik bij mijn omschrijving al even heb aangeduid, is juist Theoretische Chemie een vak waarvan de beoefening een goede wisselwerking met andere vakken vereist, zowel theoretische als experimentele.

Het Bestuur van deze Universiteit dank ik voor het vertrouwen waarvan het door mijn benoeming heeft blijk gegeven. Ik zal mijn best doen om de kennelijk aanwezige verwachtingen waar te maken.

1. *H. Margenau*: The exclusion principle and its philosophical importance, *Philosophy of Science* 11 (1944) 187.
The nature of physical reality, Mc Graw Hill, New York (1950).
2. Zie bijv. *het onderwerp Identity*, in: *The Encyclopedia of Philosophy*, Macmillan, New York (1967).
3. *Voor een historisch overzicht*: zie bijv. B. L. van der Waerden: Exclusion principle and spin, in: *Theoretical Physics in the Twentieth Century*, Interscience, New York (1960).
4. *W. Pauli*: Exclusion principle and quantum mechanics, Nobel lecture (1946).
5. *E. C. Kemble*: Fundamental principles of quantum mechanics, Mc Graw Hill, New York (1937), p. 336.
6. *J. M. Jauch*: Foundations of quantum mechanics, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts (1968).
7. *W. R. Salzman*: Exchange symmetry of many-particle state functions, *Phys. Rev. A* 2 (1970) 1664.
8. *W. Pauli*: The connection between spin and statistics, *Phys. Rev.* 58 (1940) 716.
9. *E. Schrödinger*: Was ist ein Elementarteilchen? Gebundeld met andere werken van Schrödinger in: *Was ist ein Naturgesetz?*, Oldenbourg, München (1962).
10. *G. Gamov*: Mr. Tompkins explores the atom, opgenomen in: *Mr. Tompkins in paperback*, Cambridge University Press (1965).
11. *E. Wigner*: Einige Folgerungen aus der Schrödingersche Theorie für die Termstrukturen, *Z. Physik* 43 (1927) 624.
12. *H. Weyl*: Gruppentheorie und Quantenmechanik, Hirzel, Leipzig (1928).
13. *J. C. Slater*: The theory of complex spectra, *Phys. Rev.* 34 (1929) 1293.
14. *F. A. Matsen*: Chemistry without spin, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 3525.
15. *H. Weyl*: Philosophy of mathematics and natural science, Appendix D, Princeton University Press (1949).
16. *E. Schrödinger*: What is life? Cambridge University Press (1955).

IDENTITEIT

A. van der Avoird

Om de steeds groeiende barrières tussen verschillende specialisaties in de wetenschap wat te verkleinen en ook om wetenschappelijke resultaten toegankelijk te maken voor een wat breder publiek, is het wenselijk, naar het oordeel van de spreker, te komen tot een duidelijker voorstelling van een aantal gebruikte begrippen. In dit licht moet zijn poging gezien worden om iets te onthullen van de identiteit van de Theoretische Chemie en enkele ideeën daaruit toe te lichten.

Als onderdeel van de chemie houdt de Theoretische Chemie zich bezig met de eigenschappen van de stof en, in het bijzonder, met de verandering van deze eigenschappen bij chemische reacties. Omstreeks 1927 ontdekte men dat al deze eigenschappen zich in principe laten verklaren uit de mechanische wetten die gehoorzaamd worden door de elementaire deeltjes waaruit de materie is opgebouwd. Dit zijn niet de wetten van de klassieke mechanica van Newton, waarvoor iedereen door zijn dagelijkse ervaringen wel een bepaald gevoel heeft verworven, maar de wetten van de Golf- of Quantummechanica, die berusten op het gegeven dat alle deeltjes, net zoals licht, ook bepaalde golfeigenschappen hebben. De Theoretische Chemie, met name de Quantumchemie, probeert om uitgaande van deze wetten met behulp van wiskundige methoden en vaak ook gebruik makend van de computer, belangrijke chemische verschijnselen te verklaren of te voorspellen. Het feit dat de materie is opgebouwd uit vele gelijksoortige of *identieke* elementaire deeltjes blijkt daarbij een essentiële rol te spelen. Het belang van deze identiteit voor de structuur van de levenloze én levende materie wordt in deze rede verder uitgewerkt.