match no. 11 pp. 13-22 1981

GEDANKEN ZUM VERHÄLTNIS VON CHEMIE UND SPIELTHEORIE

H.-G. Bartel - Sektion Chemie der Humboldt-Universität
zu Berlin, DDR, 108 Berlin, Bunsenstr. 1

(Received April 1980)

1. Einleitung

Es sind mit einem Abstand von etwa einem Jahr zwei Arbeiten erschienen, die auf den ersten Blick keine gemeinsamen Bezüge haben. Die frühere von Heitler und London [1] ist als Aussagepunkt für die Entwicklung einer nichtphänomenologischen Theorie der Chemie anzusehen, während die zweite von J. v. Neumann [2] zur Herausbildung einer neuen mathematischen Disziplin, der Spieltheorie, führte, deren Bedeutung besonders für die Ökonomie bald erkannt wurde [3].

Die vorliegende Abhandlung verfolgt neben dem Bekanntmachen mit dieser mathematischen Richtung das Ziel, die Möglichkeit aufzuzeigen, diese Theorie und das ihr zugrundeliegende Modell für naturwissenschaftliche Probleme zu verwenden. Das soll auf zwei Ebenen geschehen. Auf der ersten wird versucht darzustellen, daß das spieltheoretische Modell die Grundlage für eine phänomenologische Theorie des chemischen Geschehens sein könnte, so daß die klassische Arbeit [2] zu einem echten Gegenstück zu derjenigen von Heitler und London aufzufassen ist. Auf der anderen Ebene wird gewissermaßen in einem Existenzbeweis gezeigt, daß spieltheoretische Ansätze sich im Rahmen der aus der Arbeit [1] entwickelten halbempirischen Verfahren der Quantenchemie als mathematische Methode verwenden lassen und diese somit in verschiedener Hinsicht bereichern können.

2. Formale Beschreibung des Geschehens

Die uns umgebende Welt ist dadurch gekennzeichnet, daß etwas in ihr geschieht, denn sie ist materiell und damit an Bewegung gebunden. Bewegung bedeutet aber Geschehen, für das es Ursachen gibt, von denen Wirkungen ausgehen.

Wenn wir also ein bestimmtes Geschehen modellartig untersuchen wollen, benötigen wir dazu eine Menge M von (abstrakten) Objekten, die in irgendeiner Form am Geschehen beteiligt sind, d. h. die Menge der zur Beschreibung des Geschehens notwendigen Objekte. Diese Menge enthält als Untermenge $M_W (M_W \subset M)$ eine solche, deren Elemente die Träger der Ursachen darstellen. M_W abstrahiert die Materie, an die die Wirkungen geknüpft sind. Daraus erhellt, daß M_W nicht leer sein darf.

Von dieser Menge ist im allgemeinen eine weitere Untermenge von M zu unterscheiden: $M_B \subset M$. Ihre Elemente sind Träger von Relationen, die wir unten erläutern werden. Es sei betont, daß die Elemente von M_W und M_B selbst Mengen von Objekten sein können.

Jedem Element w von M_W wollen wir die Menge S_W zuordnen, die alle Realisierungsmöglichkeiten der Wirkungen von w enthält. Wählen wir für jedes $w \in M_W$ ein Element $s_W \in S_W$ aus, so stellt eine Zusammenfassung dieser s_W eine Erscheinungsform des Geschehens dar. Diese muß nicht unbedingt determiniert sein, sie kann im allgemeinen Fall mit einem gewissen Grad an Wahrscheinlichkeit belegt sein. Es ist möglich, daß einige dieser Erscheinungsformen sich auch als nicht durchführbar erweisen. (Sie haben die Wahrscheinlichkeit Null).

Die Menge S aller tatsächlichen, durchführbaren Erscheinungsformen wollen wir die Menge der Situationen nennen, sie charakterisiert das Geschehen: $S \subset \bigcap_{w \in M_W} S_W$.
Häufig treffen wir aber in der Realität auf die Erscheinung, daß nicht alle möglichen Situationen überhaupt oder in gleichem Maße realisiert werden. Wir haben es dann im abstrakten Sinne mit Bewertungskriterien zu tun.

Um diese zu erfassen, führen wir in S eine Menge binärer Relationen $\{R_b\}_{b \in M_B}$ ein. Es ist erforderlich, daß diese Relationen auch an Träger geknüpft sind, m. a. W., daß sie Ursachen haben. Zu diesem Zweck haben wir oben die Menge M_B eingeführt. An die Relationen R_b stellen wir außer den genannten keine speziellen Forderungen. So lassen wir z. B. zu, daß R_b nicht notwendig auf alle Paare s_i, s_j (s_i, $s_j \in S$, $i \neq j$) in dem Sinne anwendbar ist, daß aus dem Zusammentreffen von $s_i R_b s_j$ unbedingt das Nichtzutreffen von $s_j R_b s_i$ folgen muß oder daß $s_i R_b s_j$ überhaupt keine Aussage liefert. Die genannte Bewertung läßt sich auch so durchführen, daß wir in die Menge S Funktionen H_b ($b \in M_B$) einführen, deren Werte $H_b(s_i)$
$H_b(s_i)$ ($s_i \in S$) reell sind und für welche gilt, daß aus

$s_i R_b s_j$ $H_b(s_i) > H_b(s_j)$ folgt.

Fassen wir nun die eingeführten Mengen zusammen und behalten die genannten Beziehungen zwischen ihnen im Auge:

$$\Gamma = \langle M_W, \{S_w\}_{w \in M_W}, S, M_B, \{R_b\}_{b \in M_B} \rangle \quad , \qquad (1)$$

so gelangen wir zur formalen Beschreibung eines abstrakten Geschehens. Wir haben uns bemüht, durch Verwendung der Abstraktion und unter Vermeidung von Begriffen, die subjektiven Charakter haben, zu erreichen, daß wir das Modell (1) auf jegliches Geschehen in der belebten und in der unbelebten Natur und selbst auf ein von uns fiktiv konstruiertes anwenden dürfen. Nun können wir die Begriffe einführen, die in der Mathematik (vergl. [4]) üblich sind. So wird Γ das formale Modell eines Konfliktes oder ein Spiel genannt, so daß wir uns auf dem Boden der mathematischen Spieltheorie bewegen. Weiterhin sind folgende Bezeichnungen gebräuchlich [4, 5]: $m \in M$ - Spieler, $w \in M_W$ - Handlungskoalition, $b \in M_B$ - Interessenkoalition, $s_w \in S_w$ - Strategie von w, R_b - Vorzugsrelation von b und H_b - Gewinnfunktion von b.

Wenn bisher deutlich werden sollte, daß sich die Spieltheorie keineswegs nur auf Konfliktsituationen ausdehnen läßt, in denen mindestens ein Element aus M subjektiven Charakter hat (Gesellschaftsspiele, sportliche Spiele, militärische und ökonomische Probleme usw.), sondern auf ein weitaus breiteres Feld des Geschehens in der Natur (insbesondere auf rein naturwissenschaftlich-objektive Probleme), so werden wir versuchen, im folgenden diesen Gedanken zu vertiefen.

3. Einteilungsmöglichkeiten von Spielen

Zu diesem Ende und zum Zweck des besseren Verständnisses des folgenden ist es notwendig, den allgemeinen Spielbegriff (1) nach einigen Gesichtspunkten zu klassifizieren. Wir wollen das zuerst nach der Anzahl der Elemente durchführen, die die Menge M_B enthält. Ist $\mathrm{card}(M_B) = 0$, so liegt ein Spiel bzw. Geschehen vor, in dem es keine Bewertungskriterien gibt. Derartige Fälle treffen wir immer dann an, wenn das Auftreten von Ursachen und Wirkungen im klassischen Sinn beschrieben wird. Enthält die Menge M_B ein einziges Element b ($card(M_B) = 1$), so kommen wir zu einem Geschehen, bei dem aus allen Situationen S ein Optimum oder Extremum angestrebt wird. Wir haben es hier mit Fällen zu tun, die etwa aus den Prinzipien von Hamilton, Maupertuis und Fermat oder anderen Variationsaufgaben bekannt sind. Somit ergibt sich ein Spiel im eigentlichen Sinn mit $card(M_B) \geqslant 2$ auch als eine mögliche Erweiterung der Beschreibung vom naturwissenschaftlichen Standpunkt, zumal Spiele mit $card(M_B) = 0$ und 1 als Modelle des Geschehens in diesem Zusammenhang bereits genutzt werden. Es ist also zu fragen, ob es in der Behandlung naturwissenschaftlicher Probleme Beispiele gibt, in denen sich die mindestens zwei geforderten Bewertungskriterien sinnvoll formulieren lassen.

Da Spiele mit $card(M_W) = 0$ keinen Sinn haben (s. o.), brauchen wir bezüglich einer Einteilung gemäß M_W nur die Fälle $card(M_W) = 1$ und >1 zu unterscheiden. Im ersteren ist $S \subset S_W$, so daß Strategien im eigentlichen Sinn nicht vorliegen, man spricht von nichtstrategischen Spielen im Gegensatz zu strategischen Spielen, bei denen $card(M_W) \geqslant 2$ ist.

Ist speziell $M_W = M_B$, dann gilt wegen $M_W \cup M_B = M$ auch $M_W = M_B = M$. Setzen wir weiterhin voraus, daß

$S = \bigcap_{w \in M_W} S_w = \bigcap_{m \in M} S_m$ ist, und verwenden als Bewertungskriterium die oben genannten Funktionen H, so liegt ein Spiel der Form

$$\Gamma = \langle M, \{S_m\}_{m \in M}, \{H_m\}_{m \in M} \rangle \qquad (2)$$

vor, das man ein nichtkooperatives Spiel nennt +). Spezialisieren wir (2) derart, daß $card(M) = 2$, d. h. $M = \{m_1, m_2\}$ und für alle Situationen $H_{m_1} + H_{m_2} = 0$

+) Der russische Terminus, der wörtlich etwa „koalitionsloses Spiel" lautet, trifft den Sachverhalt besser.

gilt, spricht man von antagonistischen oder Zwei-Personen-Nullsummen-Spielen.

4. Gedanken zur Verwendung der Spieltheorie in der Chemie

Wir haben oben davon gesprochen, daß die Behandlung nichteigentlicher Spiele mit $\mathrm{card}(M_B) \leqslant 1$ in der naturwissenschaftlichen Betrachtungsweise schon üblich und gebräuchlich ist. Beschränken wir uns hier auf das Gebiet der Chemie, so lassen sich folgende Beispiele anführen:

Sprechen wir davon, daß ein chemisches Individuum a mit einem anderen b unter den Bedingungen c (Temperatur, Druck, etc.) zu einer Verbindung a-b reagiert, so haben wir den Fall $\mathrm{card}(M_B) = 0$, insbesondere, wenn die Bildung von a-b eindeutig ist. Die Menge M_W ist dagegen nicht leer: $M_W = \{a, b, c\}$. Von den $w \in M_W$ gehen Wirkungen aus, die sich in der Bildung von a-b manifestieren.

Gibt es mehrere Möglichkeiten des Zusammenwirkens von a und b unter den Bedingungen c, d. h., gibt es mehrere Verbindungen, die aus a und b entstehen können, so scheint es, daß eine Ursache u für die jeweilige prozentuale Zusammensetzung des Produktgemisches existiert, die somit Träger einer gewissen Bewertung ist. Wir können daher die Menge $M_B = \{u\}$ bilden, so daß der Fall $\mathrm{card}(M_B) = 1$ vorliegt.

Es ist nun die Frage nach Spielen mit $\mathrm{card}(M_B) \geqslant 2$ zu stellen. Dazu können wir uns einerseits an Beispiele aus der Chemie erinnern, in der es mehrere Möglichkeiten der Verbindungsbildung gibt, deren Bewertung nach energetischen und sterischen Gesichtspunkten erfolgt. Hier liegen also zwei Bewertungskriterien vor, deren Ursachen die Energie und die sterische Anordnung sind und die nicht völlig identisch sein müssen.

Andererseits können wir uns ein chemisches Geschehen auch so vorstellen, daß wir eine Anzahl von Trägern der chemischen Wirkungen haben, zu denen wir Atome, Moleküle, Atomgruppen, äußere Einflüsse usw. zählen können. Unter den entsprechenden Gesichtspunkten zusammengefaßt, ergeben sie die Menge M_W. Zu den Möglichkeiten ihrer Wirkungen (Elemente der Mengen S_W) sind etwa die reagierenden Atom- oder Molekühlzahlen, die verschiedenen Valenzen, Temperatur, Druck, Katalysatoreinflüsse u.a. zu rechnen. Den agierenden Atom- oder Molekülarten bzw. Atomgruppen müßten Bewertungsrelationen zugeschrieben werden, nach denen die sicher sehr manigfaltigen Situationen "eingeschätzt" werden, d.h. eine Bewertung dafür, wie günstig das Zustandekommen einer bestimmten Verbindung in einer bestimmten Menge bezogen auf das gerade betrachtete Molekül usw. im Vergleich mit dem Herausbilden einer anderen Verbindung und/oder anderen Menge ist. Es ist also nicht unmöglich, daß für das chemische Geschehen bzw. den Ablauf chemischer Reaktionen das Modell eines Spieles oder Konfliktes auch im eigentlichen Sinn ($\mathrm{card}(M_B) \geqslant 2$) angewendet werden kann. Natürlich ist das in der gegenwärtigen Phase nur ein Gedanke, der bisher keinerlei Möglichkeiten der Realisierung aufweisen kann und der von Anfang an eine große Anzahl von Schwierigkeiten und Fragen +) impliziert. Der Anschluß des chemischen Geschehens an das Modell eines Spieles hätte aber den Vorteil der Mathematisierung der Chemie selbst, d.h. entsprechend dem Grundanliegen der Mathematik das einheitliche Vordringen zu Fragen der Quantitäten und der Strukturen sodann auch im chemischen Geschehen. Es wäre damit eventuell die Möglichkeit geschaffen, eine phänomenologische Theorie der Chemie zu schaffen. Bisher sind solche einheitlichen Theorien im Zusammenhang mit der Graphentheorie und der Thermodynamik irreversibler Prozesse gesucht worden. Alle Ansätze auf der Grundlage der Quantentheorie bzw. Quantenchemie haben hingegen keinen phänomenologischen Charakter, möglicherweise ist aber das chemische Geschehen in seiner Gesamtheit für ein solches Vorgehen zu komplex.

+) Diese liegen ohne Zweifel nicht nur in der Anpassung der Chemie an das mathematische Modell sondern auch in der Mathematik der Spieltheorie selbst.

Wenn es auch keine Lösungsvorschläge für die Zurückführung des Geschehens in der Chemie auf die Spieltheorie gibt, es könnte doch ein Nachdenken über diese für die Zukunft aus den genannten Gründen lohnend sein.

5. Ein spieltheoretisches Modell im Rahmen halbempirischer Rechenverfahren der Quantenchemie

Abschließend sei noch eine Anwendung der Spieltheorie umrissen, die vor mehreren Jahren im Zusammenhang mit einem quantenchemischen Rechenverfahren, der Methode von Wolfsberg und Helmholz [6]), erarbeitet wurde. Wir wollen hier nur auf das Prinzip eingehen, da die Einzelheiten bereits mehrfach an anderer Stelle beschrieben wurden [7-10]). Es handelt sich um das Modell eines antagonistischen Spieles (s.o.)

$$\Gamma = \langle \{a,b\} \ , \{S_a, S_b\} \ , \{H_a, H_b : H_a + H_b = 0, \forall s \in S_a \cap S_b\} \rangle ,$$

das sich beweisbar lösen läßt und für das Lösungsalgorithmen gut bekannt sind [3,11-14]). Hier wurde das (fiktive) Verhalten eines Metallions a in einer Ligandensphäre b mit vorgegebener Symmetrie untersucht. Die Mengen S_a und S_b enthielten als Elemente nach gewissen Gesichtsgeordnete (Hauptquantenzahl, Symmetrie) quantenchemische Zustände. Die Funktionen $H_a(s)=-H_b(s)$ wurden als Gewinn an Elektronenanteilen bezogen auf ein Elektron berechnet, die in einer Situation s das Metallion a erhält.
Diese Berechnung wurde unter Annahme einiger Näherungen mit Hilfe quantenchemischer Überlegungen durchgeführt.

Als Ergebnis der spieltheoretischen Lösung erhält man den Gewinn v für a (hier also den mittleren Gewinn an Elektronen für das Metallion bezogen auf ein Elektron) und statistische Gewichte, mit denen die Elemente von S_a und S_b zu belegen sind, um diesen Gewinn zu garantieren. Aus diesen Werten ließ sich dann bei Kenntnis der Gesamtzahl der Valenzelektronen des Metallions und der Liganden sowie der

Kernladungszahl von a die fiktive Ladung und Konfigurationtion $3d^x4s^y4p^z$ des Metallions angeben. Es wurde also in gewissem Sinn ein spieltheoretisches Modell der Populationsanalyse von Mulliken [15] entwickelt.

In bezug auf eine kurze wissenschaftsphilosophische Betrachtung dieses spieltheoretischen Ansatzes im Zusammenhang mit der Populationsanalyse und den halbempirischen Verfahren der Quantenchemie sei auf einige Bemerkungen von Haberditzl [16] hingewiesen.

6. Literatur

1) W. Heitler u. F. London: Z. Physik 44, 455 (1927)
2) J. v. Neumann: Mathem. Ann. 100, 295 (1928)
3) J. v. Neumann u. O. Morgenstern: „Theory of Games and Economic Behavior", University Press, Princeton 1944, „Spieltheorie und wirtschaftliches Verhalten", Physica-Verl., Würzburg 1961, „Teorija igr i ėkonomiceskoe povedenie", Nauka, Moskau 1970
4) N. N. Worobjow: „Predmet i soderžanie teorii igr", in der russischen Übersetzung von [11], Izd. Mir, Moskau 1971
5) N. N. Worobjow: „Entwicklung der Spieltheorie", Dt. Verl. d. Wiss., Berlin 1975
6) M. Wolfsberg u. M. Helmholz: J. Chem. Phys. 20, 837 (1952)
7) H.-G. Bartel: Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin 1972
8) W. Haberditzl u. H.-G. Bartel: Chem. Phys. Lett. 19, 432 (1973)
9) H. Gey: Diplomarbeit, Humboldt-Universität zu Berlin 1973
10) W. Haberditzl: „Quantenchemie - Ein Lehrgang, Bd. 4", Dt. Verl. d. Wiss., Berlin 1979, S. 454 ff.
11) G. Owen: „Game Theory", W. B. Saunder Comp., Philadelphia, London, Toronto 1968

12) N. N. Vorobjoff: „Grundlagen der Spieltheorie und ihre praktische Bedeutung", Dt. Verl. d. Wiss., Berlin 1967

13) S. Vajda: „Theorie der Spiele und Linearprogrammierung", de Gruyter, Berlin 1960

14) B. Krekó: „Lehrbuch der linearen Optimierung", Dt. Verl. d. Wiss., Berlin 1964

15) R. S. Mulliken: J. Chem. Phys. 23, 1833 (1955)

16) W. Haberditzl: match Nr. 7, 197 (1979)