Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät der Wissenschaften zu Berlin *99(2008), 41-70*

Lutz-Günther Fleischer

Verallgemeinertes technologisches Fachwissen und konkretisiertes Orientierungswissen im Stoffmodul der Materialtechnik zur Konstituierung einer allgemeinen Stofftheorie – Tendenzen und Probleme

1 Grundlegende Aspekte einer allgemeinen Stofftheorie

Stoffe haben in den verschiedensten Technologien eine *Doppelfunktion*. Sie sind *Arbeitsgegenstände*, die bearbeitet, verarbeitet oder/und in ihrer inneren physikalischen, chemischen, biotischen, … Struktur gewandelt (konvertiert) werden. Sie fungieren in fortgeschrittenen Technologien – ebenso wie Energien und Informationen – überdies als *Arbeitsmittel*, als Agentia (wirken ein, bewirken) und prägen zunehmend die Qualität und Effektivität der Material-, Energie- und Informationstechnologien (siehe Abbildung 1).

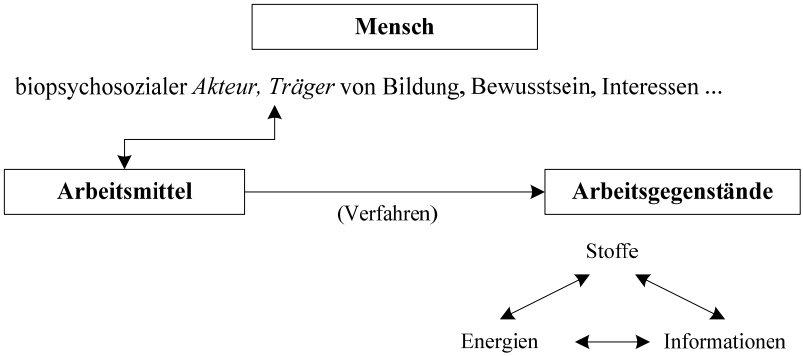
Beide Aspekte gilt es in einer allgemeinen Stofftheorie (AST) aufzuheben, wenn – ohne sie zur „Supertheorie“ gestalten zu wollen – in einem ständigen Prozess empirisches Wissen in theoretisches Wissen überführt bzw. aus deduktiven Teilen (theoretischen Konzepten) der allgemeinen Stofftheorie“ konkretisiertes Orientierungswissen abgeleitet werden soll.

Die AST muss – wie jede Theorie – als systematisch geordnete und verflochtene Menge hinreichend verifizierter und begründeter Aussagen bzw. Aussagesätzen in Form von Hypothesen, Algorithmen, Axiomen, Regeln, Gesetzen, Gesetzmäßigkeiten begriffen werden, die einen definierten Bereich der objektiven Realität erfasst und sich dabei zumeist eines Ensembles charakteristischer Methoden bedient.

Schon unter tradierten verfahrens-, verarbeitungs- und fertigungstechnischen Gesichtspunkten gehören zu den Materialien Rohstoffe, Werkstoffe, Betriebsstoffe und Hilfsstoffe, aber auch Bauteile und Baugruppen verschiedener Integrationsgrade. Diese durchaus nicht vollständigen, überwiegend nach der technologischen Funktion benannten Elemente der Materialpalette werden mit dem wissenschaftlich-technischen Fortschritt quantitativ und qualitativ insbesondere um biotische Komponenten, wie z. B. biomolekulare

Funktionseinheiten, sowie um die ubiquitäre Elektronik bereichert. Deren Bauelemente sind schon integrierte Systeme, z. B. aus Nanostrukturen bestehende, mit Nanotechnologien gefertigte Sensoren und/oder Aktoren.

Abbildung 1: Struktur und innere Beziehungen der Technologie sowie lebensmitteltechnologische Beispiele operationeller Stoffe, Energien und Informationen



Artefakte:

Werkzeuge, Denkzeuge,
Geräte Maschinen, Apparate, Anlagen

Technologische Grundoperationen:

Ortsänderung
Parameteränderung
Strukturänderung (Konversion)

Operationelle Agentia:

Stoffe, Energien, Informationen

Beispiele aus der Lebensmitteltechnologie:

Stoffe:	Enzyme (Biokatalysatoren) Extremophile, evolutive Enzyme, Gensequenzen, Mikroorganismen
Energien:	elektrische Hochspannungspulse, Ultraschall, hochfrequente Wechselfelder
Informationen:	Softwaresysteme zur on-line Steuerung und Regelung, zur prospektiven Qualitätssicherung, Gensequenzen

Quelle: Nach Fleischer 2004, S. 50

Obwohl die wichtigsten Bestandteile einer Theorie deren Gesetze sind, enthält sie auch Aussagen, die sich auf einzelne Sachverhalte beziehen. Das betrifft unmittelbarer – jedoch keineswegs zwingend – die aus Beobachtungen und Erfahrungen gewonnenen empirischen Theorien in stärkerem Maße als die deduktiven Theorien oder gar die Metatheorien.

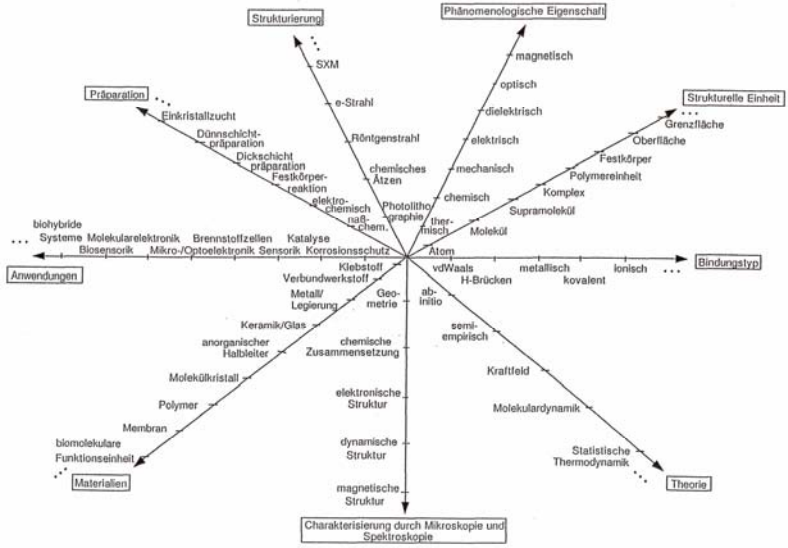
Theorien enthalten durchaus a-priori-Gesichtspunkte sowie prätheoretisches Wissen: „Jede wissenschaftliche Aussage ist stets eine weit reichende Generalisierung, die System und Zusammenhang in die Beobachtungen bringt. Die Theorie stellt immer auch das Element freier Schöpfung des menschlichen Geistes dar“ (Treder 1980, S. 96).

Wie prinzipiell für jede Generalisierung und Abstraktion gilt auch für eine allgemeine Stofftheorie (AST): Das *Allgemeine* existiert nur *in den* und *mit den speziellen* (besonderen, einzelnen) *materialwissenschaftlichen Theorien*. Die AST kann sich nur im Wechselspiel zwischen den idealisierten Polen zweckbezogener induktiv-generalisierender und deduktiv-konkretisierender Vorgehensweisen konstituieren (vgl. Banse 2002). Sie enthält demgemäß aktuell und mehr noch potenziell, d.h. als Ergebnis und als angestrebtes Ziel, aus Vergleichen und Klassifizierungen gewonnenes, integriertes, verflochtenes (komplexeres), zunehmend transdisziplinär, d.h. auch pragmatisch-synthetisch *verallgemeinertes Fachwissen* (z.B. als analytisches Fundament Stoff(klassen)modelle für innere Strukturen, Zustands- und Prozesscharakterisierungen unterschiedlicher Komplexitäts- und Abstraktionsgrade, thermische, energetische, rheologische Zustandsgleichungen, Struktur-, Eigenschafts- und Verhaltensrelationen, Simulations- und Optimierungsstrategien, Präparations-, Charakterisierungs-, Fertigungs- und Konversionsmethoden, materialwissenschaftliche Theorien) und *konkretisiertes Orientierungswissen*, das aus übergeordneten theoretischen Entwürfen (u.U. auch aus der philosophischen Ebene) untersetzt, präzisiert, eingegrenzt wird.

Erinnert sei in diesem Zusammenhang daran, dass der *aristotelische Substanzbegriff ousia* – eine philosophische Kategorie – noch all das umfasst, was im eigentlichen Sinn seiend ist und dem lateinischen *máteria* (Stoff, Material, Materie) entspricht. Die sich herausbildende AST besteht als Theorie-System zukünftig m.E. zwingend aus Modulen unterschiedlichen Typs: inter- sowie transdisziplinäre Theorie-Module und – aus einem sich abzeichnenden Paradigmenwechsel resultierende – transdisziplinäre theoretische Elemente (wie Mem’s, präzisen Metaphern, …) und mehrdimensionale Verflechtungsmodelle.

Die gewiss nicht vollständige, 9-strahlige Matrix aktueller materialwissenschaftlicher Aspekte (siehe Abbildung 2), die wir in bemerkenswerter Weise theoretischen Physikern und Physikochemikern verdanken (vgl. Göpel/Ziegler 1996), lässt erahnen, um welche Mannigfaltigkeiten, Verschiedenartigkeiten, Variabilitäten und Korrelationen von Strukturen, Zuständen, Prozessen sowie praktischen und theoretischen Methoden es sich dabei handelt. Sie kann als Orientierung und Anregung empfohlen werden.

Abbildung 2: Aspekte der Materialwissenschaften



Quelle: Nach Göpel/Ziegler 1996, S. 23

2 Generelle Entwicklungstendenzen der AST

Einige grundlegende, entwicklungstypische Aspekte und Tendenzen der AST seien hervorgehoben:

- Die AST interagiert als Theorie-System wissenschaftlicher Erkenntnisse und Methoden hoher Komplexität mit wünschenswerten emergenten Eigenschaften, als Wissens- und Prozess-System mit der gesamten Wissenschafts- und Technikentwicklung.

- Sie ist ein wesentliches *Ergebnis* und *Mittel* solcher charakteristischen Prozesse der *wissenschaftlich-technischen Entwicklung* wie Physikalisierung, Chemisierung, Biotisierung, Mathematisierung, Technisierung etc.
- Kennzeichnend für die AST ist neben ihrer ausgeprägten *Mathematizität* die bemerkenswert zunehmende *Diversität* ihres wissenschaftlichen Fundaments mit daraus resultierenden *Forderungen zur Transdisziplinarität* beim Erfassen der Erkenntnis- und Gestaltungszusammenhänge in adäquaten Begriffen, einer adaptierten Semantik und hochdimensionalen Modellen.
- Hinsichtlich der experimentellen *Charakterisierung der Materialien* von den phänomenologischen mechanischen, thermischen, elektrischen, dielektrischen, magnetischen, optischen, chemischen, biotischen Eigenschaften bis zu den Nanodimensionen überragen hoch auflösende Methoden der Licht- und Elektronenmikroskopie, der Spektroskopie in verschiedenen Zeit- und Wellenlängenbereichen (UV, VIS, IR) sowie die Atomic Force Microscopy (AFM) und leistungsfähige automatische Bildanalysesysteme.
- Von besonderem Wert für die *Qualität der Theorie* sind die Fortschritte der Formalwissenschaften Mathematik und mathematische Logik sowie der Kybernetik bzw. der Second-Order Cybernetics als evolutionäre Systemtheorien. Während die „klassische“ Kybernetik die Beziehungen zwischen Strukturen, Funktionen und Verhalten sowie die Gesetzmäßigkeiten informationsverarbeitender, sich selbst organisierender und selbst regelnder dynamischer (auch hoch abstrakter) Systeme untersucht, konstatiert die Amercan Society for Cybernetics, „the cybernetics of obsering systems“: „Cybernetics is a way of thinking, not a collection of facts“ (zit. in Goldammer/Kaehr 2006, S. 45).
- Hinsichtlich der *Entwicklung* und *Anwendungen neuer*, auch „intelligenter“ *Materialien* wachsender Vielfalt und Vielseitigkeit bis zu biomolekularen Funktionseinheiten ragen die Katalyse, die Sensorik (weiter exponiert die Biosensorik), die Mikro- und Optoelektronik, die Molekularelektronik und die Mikromechanik heraus. Biotische und medizinische Aspekte haben dabei eine rasch wachsende Bedeutung.
- Das *atomistische Verständnis* der Strukturen und ihrer Interaktionen sowie die *statistische Beschreibung* der Zustände und Prozesse fungieren als wesentliche Voraussetzung für die Modellierung, die Gestaltung und Optimierung neuer Materialien – insbesondere solcher mit extremen Eigenschaften – und für die Interpretation ihrer Verhaltensmuster.

3 Die Konstituierung der Bio- und Lebensmittelmaterialwissenschaft

Zu den spezielleren, dennoch typischen und herausragenden Entwicklungstendenzen der AST gehört die Herausbildung und Integration grundlagenorientierter Teile der *Bio-* und *Lebensmittelmaterialwissenschaften.*

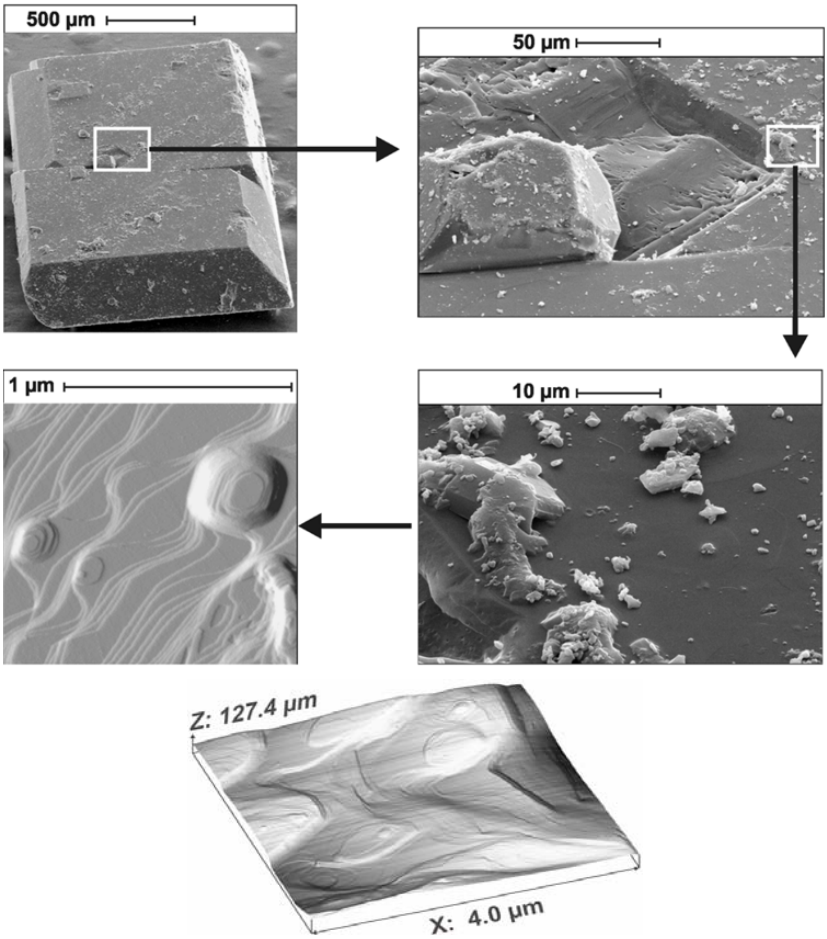
Das schließt (für beide hoch komplexe Stoffklassen) die Aufklärung und bewusste Nutzung der Zusammenhänge von Struktur-Zustands-Änderungen der Substrate im Kontext mit der Änderung funktioneller Eigenschaften in Verarbeitungs- und Applikationsprozessen ein (woraus sich auch die materialwissenschaftliche Bezeichnung Lebensmittelfunktionalität erklärt). Funktionelle Eigenschaftsgruppen sind z.B. das Bindungsvermögen für Wasser, Fett und Aromen, die Strukturierungsneigungen zu Emulsionen, Suspensionen, Gelen, Plaques, Schäumen und deren Stabilität.

Von besonderem Stellenwert sind die wechselseitigen Abhängigkeiten biotischer Eigenschaften (darunter die physiologischen) und „klassischer", abiotischer Materialeigenschaften. Mehr und mehr wird das herkömmliche materialwissenschaftliche Eigenschaftsspektrum überdies um biotische Aspekte erweitert und die AST um unentbehrliche neue wissenschaftliche Module, wie z.B. die *Bio-Analytik* zur Gen-Charakterisierung, zum Erfassen der Polysaccharid- sowie Protein-Konfigurationen und -Konformationen in Sekundär-, Tertiärstrukturen der Biopolymere sowie der Anordnung als Helices, Faltblätter etc. im Raum (Quartärstruktur) und der intra- bzw. interchenaren Wechselwirkungen, ergänzt. Die *Bio-Informatik* dient der Auswertung analytischer, struktureller und prozessualer Daten in multivarianten Korrelationen sowie in Verteilungsfunktionen molekularer Parameter. Die abiotische und biotische Nanoscience wirkt vor allem als neues Konzept der Forschung und Entwicklung.

Zur detaillierteren Strukturaufklärung einzelner Strukturelemente in atomaren und molekularen Größenordnungen bewährt sich insbesondere die AFM. Selbst weit entwickelte Lebensmitteltechnologien, wie die Zuckertechnologie, bedürfen für bestimmte Analysen der Rasterelektronen- und Atom-Kraft-Mikroskopie, z.B., um die Adsorption und Inklusion geruchsaktiver Stoffe mit Geruchsschwellen im ppb-Bereich und kristallisationsrelevante Wirkungen von Fremdatomen auf die Kristallgitter zu untersuchen. Abbildung 3 zeigt mit zunehmender Auflösung – bis zur AFM im linken unteren Bildteil – die Oberflächentopographie eines im Kühlungskristallisator gezüchteten und mit Isopropanol mehrfach gewaschenen Zuckerkristalls.

Im 2. und 3. Teil der Bildfolge sind reich strukturierte Oberflächen mit zahlreichen anhaftenden Mikropartikeln erkennbar. Aber nur die AFM-Aufnahme verdeutlicht in neuer Qualität das typische Schichtenwachstum, die Schraubenversetzungen und die aktiven Zentren – die Stufen der Terrassen mit 0,63 nm Höhe, die Kanten und Kinken.

Abbildung 3: Oberflächentopographie eines Zuckerkristalls



Quelle: Fleischer/Ruprecht 2006, S. 41

Abbildung 4: Biomolekulare Funktionseinheiten und ihre potenziellen Anwendungen

Biomolekulare Funktionssysteme, Funktion in der Natur	*Technisches Funktionssystem*	*Anwendungsgebiet, Technologiefeld*
Reaktionszentrum		Biosynthese
– optische Eigenschaften	optischer Prozessor	optischer Computer
– photoelektrische Eigenschaften	optoelektronisches Element	optischer Computer
– Protonen-Gradient	funktionale Membran	Meerwasserentsalzung
– gerichteter Elektronentransfer	Biosolarzellen Biobatterien	Energiegewinnung/ -speicherung
Mitochondrien	Brennstoffzellen	Energiegewinnung
Actin/Myosin	molekulare Aktorik (Formveränderung)	Nanotechnologie
Zellmembran	adaptive Werkstoffe (Festigkeit, Steifigkeit, mechan. Eigenschaften)	Adaptronik
	funktionelle Membranen	Trenntechnik
Signalketten der Zelle	Signalübertragung	Informationsverarbeitung
Neuronen	neuronale Netze, integrierter Schaltkreis	Informationsverarbeitung
Ionenkanäle	funktionelle Membranen	Trenntechnik
Biomineralisation	anorgan. Materialien	Synthese
Strukturproteine (Sinnenfäden, Muscheln, …)	Strukturmaterialien, Bioklebstoffe	Verbindungstechnik
Enzyme, Antikörper	Biosensor	Sensorik, Mikrosystemtechnik
Rezeptoren, Enzymkaskaden	Aufarbeitungstechniken	Trenntechnik
	Synzyme	Biomimetische Stoffproduktion
	Lackschutz (fungizid)	Dünnschichttechnologie
Nucleinsäuren	In-vitro-Bioreaktor	Biosynthese
Nitrogenase		N_2-Fixierung
Atmungskette		H_2-Gewinnung

Quelle: Nach Göpel/Ziegler 1996, S. 364

Biomolekulare Funktionssysteme werden erfolgreich als technische Funktionssysteme in den verschiedensten Technologien genutzt und besitzen enorme Anwendungspotenziale (siehe Abbildung 4).

Die Bio-Materialwissenschaft hat es vor allem mit statistisch breit verteilten, häufig hochkomplexen Makromolekülen zu tun. Die spezifische dreidimensionale Struktur der Proteine, die vor allem als Struktur- und Funktionsproteine Lebensfunktionen in Zellen tragen, muss beispielsweise auf vier Strukturebenen – als Primärstruktur (Aminosäuresequenzen in der Kette), als Sekundär- und Tertiärstruktur (Anordnung der Aminosäuren im Raum – Konformation) sowie als Quartärstruktur (räumliche Anordnung der Faltstrukturen: Helices, Faltblätter, …) – beschrieben werden. Die über die chemischen Eigenschaften hinausgehenden, auch aus der kombinatorischen Vielfalt der Strukturelemente resultierenden Eigenschaften werden primär von den energetischen Wechselwirkungen der Partikel bzw. Polymere (insbesondere der Proteine und Polysaccharide sowie deren Komposite) untereinander und mit den umgebenden Stoffen geprägt. Eigenschaften disperser Stoffsysteme – darunter der Food Hydrocolloids – werden stärker von den Wechselwirkungen zwischen den Komponenten als von deren individuellen Eigenschaften beeinflusst (vgl. Tolstoguzov 2003). Zahlreiche dieser Moleküle zeigen *Bioaktivitäten* eines breiten Wirkungsspektrums, fungieren als Rezeptoren, Promotoren, Inhibitoren, aber auch als Regulatoren. Das Prinzip der Phosphoreszenz nutzende *Bioassays* mit funktionalisierten anorganischen Molekülen (z. B. Europium) emittieren beispielsweise Licht im Millisekunden-Bereich.

„Falsch“ gefaltete Proteine, unlösliche multimere Proteinaggregate und faserige Proteinablagerungen sind medizinisch relevant, sie induzieren und manifestieren Krankheiten wie Diabetes mellitus Typ II, Parkinson, Alzheimer-Demenz, BSE etc.

Solche essenziellen Ursache-Wirkungs-Ketten von Strukturen, Eigenschaften und Funktionen/Wirkungen konnten bisher nur in ersten Ansätzen aufgeklärt werden.

Noch fundamentaler, über die Erfordernisse der Lebensmittel- sowie Biomaterialwissenschaften weit hinausreichend, sind die Notwendigkeiten, die von Kräften bzw. Wechselwirkungen verursachten physikalischen Effekte (und darauf aufbauende Folgen für die Eigenschaftsspektren) mathematisch basiert zu erfassen.

In ihrer klassischen und/oder quantenmechanischen Ausprägung liefern *physikalische Feldtheorien* für Skalar- und Vektorfelder prinzipiell einen gut

geeigneten mathematischen Unterbau. Diese zentralen Bestandteile der theoretischen Physik bieten zudem Chancen für systematische Untersuchungen von Symmetrien und Bewegungsgrößen der AST.

4 Die Komplexität als Quelle und Attraktor der AST-Entwicklung

Die Tendenzen und Probleme der Herausbildung einer AST lassen sich anhand zahlreicher wissenschaftlicher, technischer und technologischer Entwicklungslinien skizzieren.

Das *Primat* gebührt allerdings der *Komplexität* der Gegenstände und der AST als komplexem System. Der Begriff komplexes System kennzeichnet (frei nach Werner Ebeling) generell die Qualität und eine (gegen Unendlich gehende) Anzahl von Elementen und die Binnenstruktur prägender Relationen sowie die Quantität und Qualität der systemimmanenten hierarchischen Ebenen. Vermutlich resultiert daraus die Meinung, dass Komplexität nur mit Hilfe der Technik, insbesondere der Computertechnik, zu beherrschen sei. Pointiert – jedoch ohne den autologischen Begriff definieren zu wollen – bedeutet Komplexität: Vielfalt von Beziehungen (multiplicity) zumeist in Netzwerken unterschiedlicher Dimensionen und Genesen, in geordneten Gesamtheiten verflochtener (kombinierter, integrierter) und interagierender (interaction) Konstituenten (parts) großer Anzahl, die infolge der strukturellen/funktionellen Verbindungen bestimmter Wertigkeit und Menge (Kompliziertheit) auf den nächst höheren Organisationsniveaus der Hierarchien emergente Eigenschaften (das Neue, neue Qualitäten mit äußeren Wirkungen) hervorbringen. Besonders hervorzuhebende Merkmale der Komplexität sind demgemäß die *Vernetzungen* und die *Emergenz*. „The term ‚emergence' is used primarily in three different ways: (1) something surprising and not fully understood, (2) a property of a system not contained in anyone of its parts, (3) behaviour that is not preprogrammed that arises from agent-environment interaction" (Pfeifer/Schreier 1999, p. 124).

Die Clusterphysik z.B. beschreibt die spontane oder evolutionäre Herausbildung der Eigenschaften bestimmter Festkörper, neuer, in den basierenden Strukturelementen (Atomen, Molekülen) nicht hervortretender Qualitäten, infolge der wachsenden Anzahl der interagierenden und aggregierenden Konstituenten der Cluster und ihrer Vergrößerung als Emergenz.

Netzwerkarchitekturen gehören wahrscheinlich zu den allgemeinen, skaleninvarianten Struktur- und Funktions-(Organisations-)Prinzipien natürlicher, technischer, ideeller und anderer komplexer multikomponentiger Systeme im Möglichkeitsfeld von Chaos und Kosmos – um die altgriechischen philosophischen Ordnungstermini zu gebrauchen.

Deren meist selbst dynamischen Elemente (z. B. die themenrelevanten organischen und anorganischen Makromoleküle, Assoziate, Aggregate, z. B. Cluster, Helices, Zellen, biofunktionellen Einheiten, …) sind über permanente oder sich zeitlich ändernde Beziehungen natürlich bzw. synthetisch (technisch-konstruktiv) vernetzt. Natürliche Vernetzungen folgen – in bestimmten physikalischen Systemen bereits gut erkennbar, völlig ausgeprägt jedoch in biomolekularen Systemen – der ersten Stufe evolutiver Strategien (vgl. Tembrock 1990): der *systemimmanenten Strategie der Selbstorganisation und Selbstinformation*.

Selbstorganisierende Systeme sind notwendigerweise komplex, zudem *selbstreferenziell* (das Systemverhalten ist rückkoppelnd und determiniert in operationaler Geschlossenheit seinen Zustand), *autonom* (das System bestimmt seine charakteristischen internen Relationen und Interaktionen selbst, obwohl es stofflich, energetisch und gegebenenfalls informationell mit der Umgebung interagiert), *redundant* (die Systemelemente sind ohne Hierarchie und Differenzierung potenziell multifunktionell organisierende, gestaltende, steuernde, regelnde Aktoren).

Die *Komplexität* mit all ihren Merkmalen ist als *Attraktor jeder Evolution* – damit auch der evolvierenden modularen AST – sowohl deren fundamentale Tendenz als auch deren dominantes theoretisches und praktisches Problem. Auf Lösungen drängen in diesem Sinn – wie oben bereits angedeutet – die *Bestimmungsprobleme* als Beschreibungs-, Erklärungs-, Bewertungs-, Explikations- und Definitionsproblem (vgl. Parthey 1990) sowie verschiedene *Entwurfsprobleme*. Dabei ist die Komplexität unter mindestens zwei – überdies gekoppelten, sich wechselseitig bedingenden – Aspekten zu erfassen und zu beherrschen: der *Komplexität der inneren Strukturen der Stoffe* sowie der *Theorienmodule* und mit steigender Tendenz des *Theoriengebäudes* der AST, und der *äußeren Komplexität* der physikalischen, chemischen, biotischen, technischen und technologischen Rand- bzw. Umgebungsbedingungen (wie Hochvakua, experimenteller Anordnungen, Reinsträume, Gene, Zellbestandteile, Zellen, Zellkulturen, Geweben, Organen, technische Artefakte, Stoff-, Energie-, Informationstechnologien).

Die *Komplexität der inneren Strukturen* der perfekten (idealisierten) oder imperfekten (realen) Stoffe reicht in einem kontinuierlichen Spektrum der Komplexitätsgrade von (quasi)idealen Gasen und fehlordnungsfreien, absolut reinen, perfekten Einkristallen, einkristallinen Schichten, definierten Grenzflächen über ideale niederdimensionale Systeme (wie Nano-, Submikro- und Mikrostrukturen, ideale Fluide, …) bis zu natürlichen und synthetischen Polymeren, polykristallinen Schichten, amorphen Materialien, Gläsern, Netzwerken, Clustern, starren und deformierbaren multikomponentigen, auch mehrphasigen dispersen Systemen (wie Biomaterialien und Lebensmitteln). Diese Vielfalt und Verschiedenartigkeit muss der aktuelle Materialbegriff der hochkomplexen AST auf der Suche nach dem Einheitlichen umfassen.

In der sich strukturierenden inneren Hierarchie der Theorienmodule und im Theoriengebäude, der inneren Komplexität der AST, sind empirische Regeln, ab-initio-, ad-hoc- und semiempirische Theorien als erkenntnistheoretische Frühstadien und Bindeglieder ebenso unverzichtbar wie jene mit einem wesentlich höheren Abstraktionsniveau, d.h. physikalische Feldtheorien, die Molekulardynamik, die Kinetik, die phänomenologische und statistische Thermodynamik sowie Algorithmen für Beobachtungen, Experimente und deren adäquate Widerspiegelung in Modellen.

Der phänomenologische Reichtum, die riesige Mannigfaltigkeit möglicher und als Auswahl unter bestimmten Grenzbedingungen realisierter, stofflich relevanter Zustände, Strukturen und Prozesse unterschiedlichster Organisationsebenen bedarf – im Interesse der Zugänglichkeit, Verständlichkeit, Gestaltbarkeit und Beherrschbarkeit – der wissenschaftlichen Methode, die, wie Ludwig Boltzmann betonte, als „Skelett den Fortschritt der gesamten Wissenschaft trägt“ (zit. nach Rompe/Treder 1980, S. 18).

5 Aspekte der Dialektik von Empirie und Theorie, Teil und Ganzem in der Stoffkunde

Ohne die inneren Strukturen sowie theoretischen Zusammenhänge zwischen stofflichen Strukturen, Eigenschaften und Funktionen zu kennen, wurden über mehrere Jahrtausende teils Epoche prägende und frühe Phasen der Zivilisationsgeschichte periodizierende Materialien (insbesondere Werkstoffe) erzeugt und mehr oder minder umfassend oder effektiv genutzt. Gedacht sei an die Stein-, Bronze- und Eisenzeit. Seit wenig mehr als einem Jahrhun-

dert und in jüngster Zeit entwicklungsdominant tragen wissenschaftliche Methoden systematisch zum vertieften bis atomistischen und statistischen Verständnis der festkörperphysikalischen, fluiddynamischen, thermodynamischen, chemischen, biotischen und technischen Phänomene sowie deren kausaler Strukturen und Eigenschaften bei.

Poetisch metaphorisch charakterisiert der zweite Spruch des Konfuzius von Friedrich Schiller treffend die Ziele und Mittel dieses Erkenntnisprozesses im Raum mit dem „dreifachen Maß“:

> Musst ins *Breite* dich entfalten,
> soll sich dir die Welt gestalten;
> in die *Tiefe* musst du steigen,
> soll sich dir das Wesen zeigen.
>
> Nur Beharrung führt zum Ziel,
> nur die Fülle führt zur Klarheit,
> und im Abgrund wohnt die Wahrheit.

Das zunächst empirisch-intuitiv Beherrschte, also Beobachtete, Gesammelte und Beschriebene, gilt es – so weit wie möglich und nötig – fachtheoretisch bis mathematisch-theoretisch basiert zu durchdringen und zu vertiefen.

Zwangsläufig lösen sich bei der Herausbildung der grundlagenorientierten *„Materials Science“* unter der Zielstellung der Entwicklung, des Designs, der Charakterisierung und Optimierung von Materialien die Grenzen zwischen Physik, Chemie, Biologie und bestimmten Technikwissenschaften partiell auf. Dennoch determinieren einige relativ eigenständige Wissenschaftsgebiete das theoretische Niveau in besonderer Weise. Was für das grundlegende Verständnis der persistenten Physik die theoretische Physik leistet, übernimmt nicht nur für die Chemie – so wie es schon Jacobus Henricus van’t Hoff erkannte – die physikalische Chemie.

Die *physikalische Chemie* fungiert überdies als *„theoretische Physik“* der *Materialwissenschaften.*

Auch die *Mathematik* übernimmt als Wissenschaft „aller denkmöglichen Welten“ bei der Theorienbildung im Sinne der mathematisch-theoretischen Durchdringung mindestens zwei Schlüsselfunktionen, wofür naturgemäß auch außerhalb der Materialwissenschaften und -technik zahllose geschichtliche und aktuelle Tatbestände zeugen. Sie ist zum einen das präziseste Kommunikationsmittel bei der schöpferischen Theorienbildung und zum anderen Mittel zur Erkenntnis (Formalisierung, Algebraisierung, Verifizierung, Modellierung, Simulation, Optimierung, Axiomatisierung) des „Denkmöglichen“ und objektiv Realen, der Strukturen, Prozesse und Zustände.

6 Fundamentale Theorienkerne der AST

6.1 Partielle Größen

Ein theoretischer Baustein und Theorienkern mit Folgerungen für die Messkonzepte und Berechnungsverfahren der AST, sozusagen ein *Mem* (von „mimema“ für „etwas Imitiertes“) *der AST*, das – wie vom realen biotischen Analogon zu dieser „Gedankeneinheit“, vom Gen, bekannt – sich vervielfältigen (reproduzieren) lässt und überdies als Vervielfältiger (Replikator) wirkt, ist mit den *partiellen* molaren bzw. partiellen spezifischen *Größen* gegeben. Auf die realen Zustände sowie die Stoff ändernden und Stoff wandelnden Prozesse mit mehreren Komponenten – k = 1, 2, … K – und allen Formen von Reaktionen lässt sich das – weil fast archetypisch – in einem kleinen Exkurs skizzierte, einfache und nützliche *Additivitätskonzept* der *idealen Gemische* (dem Resultat) und den *Mischungen* (dem Prozess) anwenden, wenn für die *realen Gemische* partielle molare ($\bar{z}_k$) bzw. partielle spezifische Größen (z_k) definiert werden. Nach diesem bekannten, mathematisch leicht handhabbaren Konzept von Gilbert N. Lewis und Merle Randall gilt per definitionem für die „formalen“ (d. h. algorithmischen) Größen:

$$\bar{z}_k := \left(\frac{\partial Z}{\partial n_k}\right)_{p,T,n_{j \neq k}} = \left(\frac{\partial \bar{z}}{\partial x_k}\right)_{p,T,x_{j \neq k}}$$

bzw.

$$z_k := \left(\frac{\partial Z}{\partial m_k}\right)_{p,T,m_{j \neq k}} = \left(\frac{\partial z}{\partial \xi_k}\right)_{p,T,\xi_{j \neq k}} .$$

Während sich die extensiven thermodynamischen Zustandsgrößen *idealer Gemische* additiv aus den gewichteten Anteilen der reinen Komponenten ($\bar{z}_{0k}$ *bzw.* z_{0k}) nach

$$^{id}Z_M = \Sigma n_k \bar{z}_{0k} = \Sigma m_k z_{0k}$$

ergeben, folgt für *reale Gemische* aus den gewichteten Anteilen der partiellen molaren bzw. partiellen spezifischen Größen $\bar{z}_k$ *bzw.* z_k nach dem Additivitätsprinzip

$$Z_M = \Sigma n_k \bar{z}_k = \Sigma m_k z_k$$

und für die, auf die Gesamtmengen $n = \sum n_k$ bzw. -massen $m = \sum m_k$ normierten molaren bzw. spezifischen Gemischgrößen

$$\bar{z} = \sum x_k \bar{z}_k \quad \text{bzw.} \quad z = \sum \xi_k z_k \ .$$

Für jede extensive und daraus über Normierungen ableitbare thermodynamische Zustandsgröße (Replikation) existieren derartige *Gemisch- und Mischungsgrößen*.

Für die integralen Prozessgrößen der realen Mischungen gilt:

$$\Delta_M Z := Z_M - \sum n_k \bar{z}_{0k}$$
$$\Delta_M Z = \sum n_k \Delta_M \bar{z}_k = \sum n_k \left(\bar{z}_k - \bar{z}_{0k}\right),$$

um nur eine Notation der Mischungsfunktion mit Parts im Molenbild anzuführen.

Exzessgrößen ${}^{e}Z$ der Gemische (thermodynamische Zustandsgrößen) und der Mischung (thermodynamische Prozessgrößen) quantifizieren anschaulich die Abweichung von der Idealität, die emergente Eigenschaft realer Gemische, ein Resultat sich neu einstellender räumlicher Verteilungen der wechselwirkenden Komponenten:

$${}^{e}Z := {}^{real}Z - {}^{id}Z = \Delta_M Z - \Delta^{id} Z = \sum n_k \, {}^{e}\bar{z}_k \ .$$

Ihre Ermittlung und extrapolierbare mathematisch-physikalische Modellierung gehört für die weit überwiegende Mehrzahl der Stoffsysteme zur hohen Kunst des Experimentators und den Herausforderungen des Theoretikers.

Eine Schlüsselgröße der Stofftheorie ist das *chemische Potenzial*, die partielle freie Enthalpie. Sie nimmt im Kanon der partiellen Größen eine herausragende Rolle ein.

$$\bar{\mu}_k := \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{p,T,n_{j\neq k}} = \left(\frac{\partial \bar{g}}{\partial x_k}\right)_{p,T,x_{j\neq k}} = \bar{g}_k \ .$$

In den funktionellen Abhängigkeiten der chemischen Potenziale der energetisch wechselwirkenden einfachen Komponenten (freie Atome, Ionenpaare, Moleküle) oder der infolge stärkerer Wechselwirkungen gebildeten Assoziate, Komplexe, Cluster, … treten als Variable die wirksamen Konzentrationen, die „Aktivitäten“ a_k – Produkte der stöchiometrischen Konzentrationen und der Aktivitätskoeffizienten – auf:

$$\bar{\mu}_k\left(p, T, a_k\right) = \bar{\mu}_{0k}\left(p, T\right) + RT \ln a_k \ .$$

Eine ausführlichere Wertung kann im Rahmen dieses Beitrages nicht erfolgen. Dafür sei auf die umfangreiche Spezialliteratur verwiesen.

6.2 Gleichgewicht, Nichtgleichgewicht

Hervorzuheben ist dennoch die Funktion des chemischen Potenzials für ein weiteres *Mem* der AST: das *Gleichgewicht* (GG), das mechanische, thermische, chemische und die umfassenderen thermodynamischen Gleichgewichte in und zwischen physikalisch unterschiedlich strukturierten homogenen, kontinuierlichen und heterogenen Phasen ebenso betrifft wie unter zeitlichen Aspekten die statischen und dynamischen Gleichgewichte sowie die stationären Zustände (steady states) und unter räumlichen Aspekten (V bzw. $dV \rightarrow 0$) die globalen und lokalen Gleichgewichte. Der überragende Stellenwert des chemischen Gleichgewichts (eines dynamischen Gleichgewichts, das Reaktions- und/oder Verteilungsgleichgewicht sein kann) ist darin begründet, dass die auf weit gefächerten Zeitskalen ablaufenden Prozesse ins thermodynamische Gleichgewicht ($dF = 0$, $dG = 0$, mit den frei wandelbaren Energien $F = U\text{-}TS$, $G = H\text{-}TS$ bzw. mit der Exergie $E = H\text{-}T_U S$) nichttriviale Systemänderungen enthalten (naturgemäß auch das materialwissenschaftlich herausragende, bisher nicht genügend erkundete und beherrschte Altern) mit teilweise signifikanten Eigenschaftsänderungen, die vor allem den zeitabhängigen Gebrauchswert, die Funktionssicherheit (safety) und die Zuverlässigkeit (reliability) betreffen.

6.3 Entropien – Systemstrukturen und Bewertungskriterien

Experimentell gestützt gehören die Gleichungen

$$S_{BP} = -k \sum p_i \ln p_i$$

bzw. im Sonderfall gleicher Wahrscheinlichkeiten

$$p_1 = p_2 = \ldots = \frac{1}{W}$$

des Ensembles der W objektiv möglichen, axiomatisch definierbaren Eigenschaften (Zustände, Ereignisse)

$$S_{BP} = k \ln W$$

zu den fundamentalen Postulaten der statischen Theorie der Materie (vgl. Ebeling 1976, S. 12ff.). In der semantischen Ebene repräsentieren die p_i – thermodynamisch betrachtet – Wahrscheinlichkeiten von Mikrozuständen,

genauer: Sie erfassen die Wahrscheinlichkeitsverteilung der *Energiezustände* des materiellen Gesamtsystems. Während die p_i – informationstheoretisch betrachtet – Eintrittswahrscheinlichkeiten beliebiger, inhaltlich also nicht weiter spezifizierter *Ereignisse* darstellen.

Die *Boltzmann-Planck-Entropie* S_{BP} besitzt, gleich der konstruierten *Zustandsfunktion thermodynamische Entropie* eines Systems aus Teilsystemen, die fundamentale Eigenschaft der Additivität und korreliert mit der Strukturiertheit, mit dem Ordnungsgrad, des Systems unter den gegebenen thermodynamischen Bedingungen: n, V, T, U (V, T ,n).

Wenn *Information* generell als zur Aufklärung, Regelung und Steuerung von Systemen nutzbare Struktur aufgefasst wird, sind zudem Entropien und Informationen ursächlich verbunden.

Das thermodynamische Gleichgewicht (GG), das auf dem Weg der Minimierung der Energie und der Maximierung der Entropie erreicht wird,

$$S = \mathrm{Max} = S_{max}\,,\ dS = 0$$

repräsentiert unter den vorgegebenen Bedingungen das Strukturminimum. *Strukturbildungsprozesse* können im GG und im Nichtgleichgewichtszustand (NG) ablaufen. Bei der Kristallisation z. B., die stetig über Gleichgewichtsstrukturen (dg = 0) führt, wird die Entropieabnahme von der Bindungsenergie kompensiert. Für Strukturen, die im *NG* herausgebildet und erhalten werden, gilt:

$$S < S_{max}, \qquad đ_i S > 0, \qquad \sigma = \frac{d_i S}{dt} > 0\,. -$$

An die Stelle der Entropie im GG tritt im NG die *Entropieproduktion* σ, die nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik über die Vorzeichenkonvention für irreversible Prozesse jeder Genesis als positiv definite Größe festgelegt ist. Sie bilanziert die inneren Ursachen der ebenfalls additiven Entropieänderung: die *dissipativen Effekte und Ausgleichsprozesse* sowie den zweiten, den produktiven Aspekt der Irreversibilität, die aktive und die passive *Strukturbildung*, insgesamt die internen (i) Prozesse.

Im Gegensatz dazu haben die über Wärme- und Stofftransporte ($đ\,Q \neq 0$, $đ_e n_k \neq 0$) – also über äußere Einflüsse mit charakteristischen Mechanismen an freien und/oder permeablen Grenzflächen, externen (e) Prozessgrößen – realisierten *Entropieexporte* und -*importe* zur Folge, dass $đ_e S \lesseqgtr 0$ sein kann. Eingeschlossen ist der Grenzfall der Adiabasie: $đ_e S = 0$.

Die lokalen (dV, dV → 0) und globalen (V) *Entropiebilanzen,* die allen Gesetzen und Konventionen des Bilanzierens unterliegen und prinzipiell aus

den Gibbs'schen Gleichungen berechnet werden können, erfassen für differentielle (dt) und beliebig große integrale Zeitbereiche (t) bzw. für Zeitpunkte ($dt \rightarrow 0$ und damit in Strombilanzen) die wegabhängigen Entropieproduktionen und die Entropieimporte als Änderungsursachen für die räumlich und zeitlich genau gekennzeichneten realen oder virtuellen Systeme.

Offene Systeme ($đ\,Q \neq 0$, $đ_e n_k \neq 0$, $dW \neq 0$) aller Organisationsebenen können sich ohne Widerspruch zum 2. Hauptsatz strukturieren und ihre Strukturen stabilisieren, wenn die realen Elementarteilchen, Atome, Moleküle, Zellen, … oder abstrakte Quasiteilchen (wie Phononen, Quanten) des komplexen Systems sich zudem kohärent bewegen. Im natürlich und technologisch gleichermaßen ausgezeichneten, zeitunabhängigen *stationären Zustand* (steady state), im *„Fließgleichgewicht"* bzw. im „Betriebszustand"

$$\frac{dS}{dt} = 0\,,\ \sigma = \text{Min},$$

wird die für Strukturen grundlegende Energiedissipation vom negativen Entropieimport (Negentropie) zeitgleich quantitativ kompensiert:

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{-d_e S}{dt}\ .$$

Der Übergang in einen stationären Zustand unterliegt demgemäß in allen (auch den lebenden) Systemen äußeren Einflüssen, eingeprägten thermodynamischen „Kräften" X_i = const. sowie den daraus resultierenden, konjugierten und gekoppelten Strömen (Flüssen) J_i mit $\sigma = \sum X_i J_i$.

Resümierend ist festzustellen: Auch unabhängig von der, auf den Evolutionsbiologen Richard Dawkins zurückgehenden, durchaus zweckmäßigen und praktikabeln Bezeichnung *Mem*, erfüllt die *Entropie als theoretisches Modell* im Bereich der Analogien, im transdisziplinären Paradigma, alle Kriterien eines sachgerechten „Denkmittels".

Heute sind es hauptsächlich die Analogien zwischen Strukturiertheit, Wert (in der Bedeutung von Erkenntnis-, Erhaltungs-, Verwandlungs-, Verwendungswert, …) und Entropie, die die Adaption des ursprünglich thermodynamischen Begriffs für die verschiedensten Theorien und Praxisbereiche basieren und stimulieren. John von Neumann riet schon Claude Shannon nach dessen eigenem Bekunden für sein klassisches Maß der Information: „You should call it entropy. Nobody knows what entropy really is, so in a debate you will always have the advantage" (zit. nach Tribus/McIrvine 1971, p. 180). Solche Anspielungen auf eine gewisse Unverständlichkeit

bzw., wenn auf die klassischen mechanischen Modellvorstellungen reduziert, wesensgemäß unterentwickelte Anschaulichkeit, hängen bereits der in der Thermodynamik generierten Gleichgewichtsgröße an. Tatsächlich lassen sich *Entropien* und mit ihnen korrelierte Größen, wie die im *Nichtgleichgewicht* bestimmende *Entropieproduktio*n, vor allem messend und rechnend begreifen. Am Beispiel einer Gel-Bildung wird das im Abschnitt 7 demonstriert. Das ist der erkenntnistheoretische „Normalfall". Um Komplexitäten aller Art zu beschreiben, insbesondere zum Studium und zum Entwurf komplexer Strukturen, zur exakten Abbildung (Widerspiegelung) und Gestaltung (Konstruktion) komplizierter Strukturverhältnisse, ist analoges, von präzisen Metaphern unterstütztes Denken unverzichtbar. Ohne Einheit – und sei sie „nur" metaphorisch – können strukturelle und funktionelle Mannigfaltigkeiten nicht bzw. nicht ausreichend gedacht werden. Präzise Metaphern sind also weit mehr als Prothesen für semantische Leerstellen im klassischen Wortschatz, sie fungieren als eigenständige, pragmatische Instrumentarien der Erkenntnis.

So, wie Günter Ropohl das für das *transdisziplinäre Paradigma* generell ausweist (vgl. Ropohl 2005), tragen Entropiemodelle in besonderem Maße zum pragmatisch-synthetischen Erfassen von Verstehens- und Gestaltungszusammenhängen bei. Sie gehören zu den „mehrdimensionalen multiperspektivischen Verflechtungsmodellen". Nicht nur deswegen stehen ihnen ohne Einschränkung die Attribute der Anschaulichkeit, der Konstruktivität und der Effektivität zu. Der Thermodynamik eigene und aus ihr entlehnte Entropien korrespondierender Konzepte haben sich prinzipiell als *Qualitätsgrößen, Prozessindikatoren* und *Ordnungsparameter* bewährt. Mit ihnen werden

- die Qualität der Energieanteile (Zustandsgrößen der Speicherung) und Energieformen (Prozessgrößen des Transportes und der Wandlung),
- der Charakter, die Richtung und Intensität von Prozessen (charakteristischen räumlichen, zeitlichen und raumzeitlichen Systemveränderungen),
- die Strukturiertheit und Änderungen im Ordnungszustand (Selbstorganisation, Strukturdegradation)

bewertet – weit über das thermodynamische Ursprungsfeld hinausgehend (vgl. Fleischer 1994). Dennoch gehört die systematische Analyse der Entropie, ihrer Flüsse, Produktionen und Bilanzen in einigen wesentlichen Aspekten immer noch zu den nicht ausreichend gelösten Fragen der Modellbildung (vgl. Ebeling 1976, 1982).

Zur *Analyse* der Entropie und deren Nutzung für die allgemeine Stofftheorie sollen die folgenden Überlegungen beitragen. Über die physikalisch exakt begründbare metrologische Revision der klassischen thermodynamischen Entropie mit der Größengleichung

$$\theta = k \cdot T = RT = \overline{T} \qquad \text{mit} \qquad [\theta] = [\overline{T}] = J \cdot mol^{-1}$$

lässt sich eine maßtheoretisch *dreidimensionale Thermodynamik* ohne die in den Naturwissenschaften irrlichternden metrologischen Korrektive k und R aufbauen, in der dann die Temperatur – ihrer Natur entsprechend – eine molare Energie repräsentiert und demzufolge im charakteristischen Produkt aus revidierter Temperatur und revidierter Entropie (der gebundenen Energie) die dadurch anschaulichere *revidierte Entropie* s_{rd} bzw. zur Zählgröße

$[s_{rd}]$ = Stck., z. B. mol, bzw.

$[s^{+}]$ = 1 zur dimensionslosen Größe

mutiert.

Dies ist eine theoretische Brücke zum Nachfolgenden. Denn – noch generelller – kann eine material- und prozesswissenschaftlich ausgezeichnete dimensionslose, ebenfalls additive Entropie $S^{\#}$ als Maß für exponentiell verteilte dimensionslose Eigenschaften f (vgl. Naue/Bärwolff 1992, S. 58ff.) der Wahrscheinlichkeitsdichte f_S ($S^{\#}$) definiert werden:

$$f(t) = \lambda\, e^{-\lambda S^{\#}(t)}.$$

f repräsentiert, analog zu W in der kompatiblen Boltzmann-Planck-Entropie S_{BP}, die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten der Verteilung. Ohne prinzipielle erkenntnistheoretische Einschränkung darf $\lambda = 1$ gesetzt werden. Logisch und anschaulich zugleich stellt f, als „dimensionsloser Abstand" zum thermodynamischen Gleichgewicht $S^{\#} \to \infty$ und $f \to 0$, einen *normierten Strukturfaktor* (Strukturierungsgrad, aber – siehe z. B. Abschnitt 6.4 – auch einen energetischen Wirkungsgrad) und die komplementäre Größe $f_*(t) = 1\text{-}f(t)$ einen *normierten Dissipationsfaktor* (Degradationsgrad, energetischen Wirkungsgrad) dar.

Diese z. B. über Zeitreihenanalysen ermittelbaren prozess- und stoffspezifischen Ordnungsparameter f und f_* variieren in den Grenzen thermodynamischer Wirkungsgrade

$$0 < f \leq 1 \quad 0 \leq f_* < 1,$$

wobei allerdings der Grenzfall totaler „Unordnung" f = 0 erfahrungsgemäß nicht nur mathematisch ausgeschlossen ist. Die experimentelle und die

mathematische Methode bedingen sich im produktiven Verbund für solche Analysen.

Die *Strukturbildung* und *-bewertung* sowie der *Strukturerhalt* gehören zu den zentralen Problemen der Materialwissenschaften und demzufolge einer evolvierenden AST. Für die strukturrelevante *dimensionslose Entropieproduktion* des vorgeschlagenen Konzeptes gilt:

$$d\sigma = S^{\#} \cdot df = -\ln f \cdot df = -S^{\#} \cdot e^{-S^{\#}} \cdot dS^{\#}.$$

Nach der bestimmten Integration von S# bis zum Gleichgewicht S# = ∞ resultiert

$$R\left(S^{\#}\right) = 1 - F\left(S^{\#}\right) = \sigma\left(S^{\#}\right) = e^{-S^{\#}}\left(S^{\#} + 1\right) \text{ bzw. } \sigma(f) = f(1 - \ln f)$$

und für die Informationsentropie

$$\sigma_{\text{Inf.}} = S^{\#} \cdot e^{-S^{\#}} = -f \ln f > 0 .$$

Sie repräsentiert die Wahrscheinlichkeitsdichte einer Gammaverteilung für die Zufallsgröße $S^{\#}$ mit dem Gestaltparameter 2, dem Skalenparameter 1, dem Modalwert $S^{\#}$ =1, f = exp(-1) und dokumentiert die Verminderung der Unbestimmtheit des Systemzustandes für einen Systembeobachter.

$R(S^{\#})$, $\sigma\left(S^{\#}\right)$, $f(S^{\#})$ und $F(S^{\#})$, $f_*(S^{\#})$ sind *Verteilungsfunktionen*, d.h. theoretisch kumulierte Wahrscheinlichkeiten und empirisch relative Häufigkeiten. Genauer gesagt: Aus den relativen Häufigkeiten lassen sich mit geeigneten Modellen die Eintrittswahrscheinlichkeiten der untersuchten Ereignisse und die Wahrscheinlichkeiten zu bewertender energetischer Zustände approximieren. Materialwissenschaftlich noch anschaulicher mit der *Zuverlässigkeitstheorie* als Struktur-Funktions-Beziehungen bzw. mit dem Warteschlangenmodell der *Bedienungstheorie* interpretiert – sind das im *„Ereignisbild“* die *Ausfallwahrscheinlichkeitsfunktion* (failure probability)

$$F(S^{\#}) = 1 - R(S^{\#}) = 1 - \sigma(S^{\#})$$

und die *Zuverlässigkeitsfunktion* (reliability function)

$$R(S^{\#}) = \sigma\,(S^{\#}).$$

Im *„Energiebild“* gilt für das gleichgewichtsferne (rein exergetische) *Strukturmaximum*

$$\sigma(S^{\#} = 0, f = 1) = 1$$

und für das gleichgewichtsidentische (rein anergetische) *Strukturminimum*

$\sigma(S^{\#} \to \infty, f \to 0) = 0.$

Es kann eine dimensionslose *Exergie = Energie - Anergie* (eine Zustandsgröße 2. Ordnung) definiert werden, für die das Gleichgewicht den Referenzpunkt einer Skala von 0 bis 1 bildet.

7 Die Gelbildung – eine typische Applikation des entropischen Strukturkonzepts

Eine Anwendung dieses grundlegenden *entropischen Strukturkonzeptes* sei für den Sol-Gel-Übergang am Beispiel einer Zeitreihenanalyse der rheologisch mit mechanisch-dynamischen Beanspruchungen (stresskontrollierten Oszillationsversuchen) verfolgten kühlungsinduzierten Gelbildung eines 2. Abzuges einer alkalisch prozessierten Gelatine (M_w =183.1 kDa, M_w / M_n = 2.3) skizziert. Das visko-elastische System ist mit

- dem Speichermodul G' (im mechanischen Modell eine Feder),
- dem Verlustmodul G" (im mechanischen Modell ein Dämpfer),
- dem Verlustwinkel δ,
- dem Verlustfaktor $\tan\delta = \frac{G''}{G'}$,
- dem komplexen Modul $G^* = G' + iG''$ bzw. entsprechenden Viskositäten – der Blind-, Wirk- und der komplexen Viskosität –

beschreibbar.

Die Module sind Energiedichten und auf $\theta = k \cdot T = RT = \overline{T}$ normierbar. Über das konkrete Stoffsystem hinausgehend lässt sich das Materialverhalten eines großen Teils natürlicher und synthetischer Polymerer und gummiartiger Substanzen in zahlreichen Anwendungsfällen als visko-elastisch charakterisieren.

Für den *Strukturfaktor* gilt dann stets

$$f := \left(\frac{G'}{|G^*|}\right)^2 = \cos^2\delta = \left(\frac{\text{Blindleistung}}{\text{Scheinleistung}}\right)^2$$

und für den ebenfalls anschaulichen *Dissipationsfaktor*

$$f_* := \left(\frac{G''}{\left|G^*\right|}\right)^2 = \sin^2\delta = \frac{1}{1+\tan^2\delta} = \left(\frac{\text{Wirkleistung}}{\text{Scheinleistung}}\right)^2 .$$

Offenkundig beschreiben

$f = 1$: $G' = G^*$, $S^\# = -\ln f = 0$, $\sigma = 1$

das *physikalisch-chemische Strukturmaximum* unter den vorgegebenen Bedingungen, die reversible Speicherung der Deformationsenergie im ideal elastischen (Hooke'schen) Stoffsystem. Im Realfall der nichtlinearen elastischen Deformation resultiert die Gesamtdeformation aus elastischen, plastischen und thermischen Anteilen.

$f \to 0$ (äquivalent $f_* \to 1$): $iG'' = G^*$, $S^\# \to \infty, \sigma \to 0$

kennzeichnen das *physikalisch-chemische Strukturminimum* unter den vorgegebenen Bedingungen, die vollständig irreversible Dissipation der Energie im ideal viskosen (Newton'schen) oder visko-plastischen Stoffsystem. Die Abbildungen 6 und 7 verdeutlichen anhand der erörterten rheologischen und thermodynamischen *Strukturindikatoren* die Sachverhalte in ihrer Zeit- bzw. Temperaturabhängigkeit für die lineare Abkühlung

$\vartheta_1 = 40\ °C \to \vartheta_2 = 20\ °C$ mit $\frac{\Delta T}{\Delta t} = 0{,}0166\ K \cdot s^{-1}$

eines viskosen, glycerinhaltigen (6 w/w %), pH-gepufferten Sols definierter Ionenstärke (0.15 m NaCl) mit dem Feuchtegehalt

$$X := \frac{m_W}{m_{OG}} = 14$$

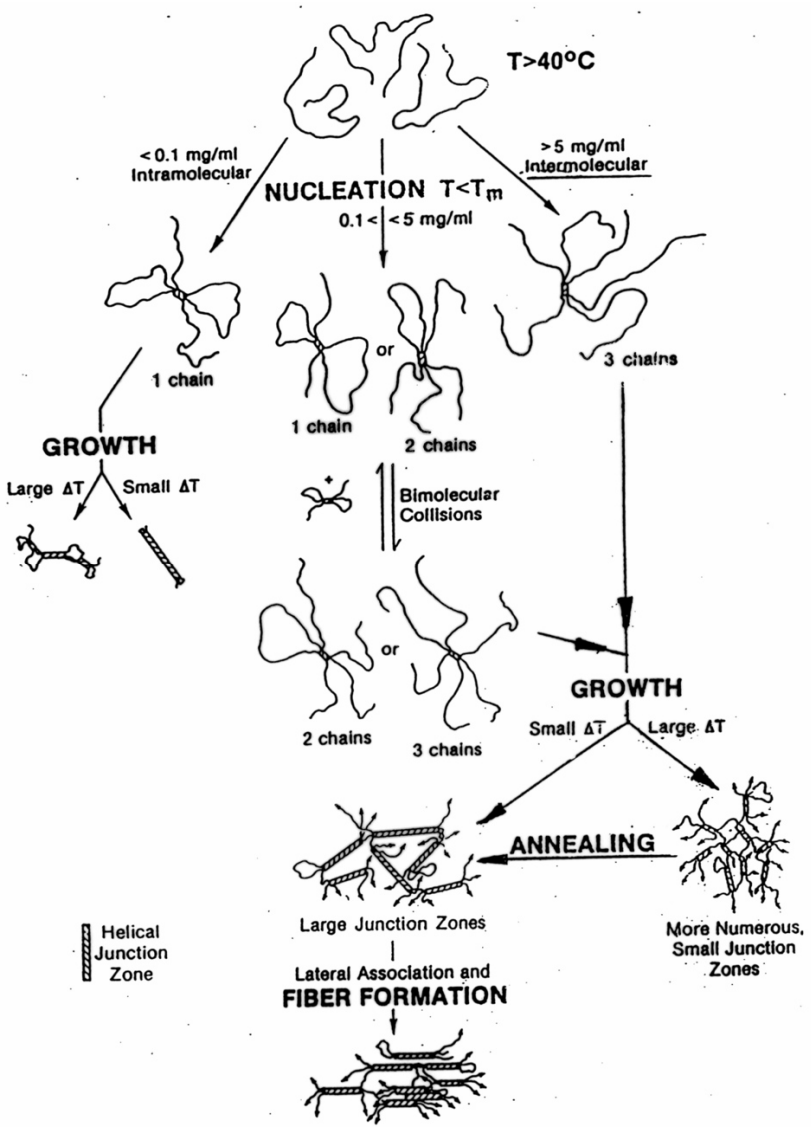
(d.h. einer industriell vereinbarten Standardkonzentration von 6 $^2/_3$ w/w % Gelatine). Der Prozess führt über ein transientes Lyogel – den charakteristischen Gel(bildungs)punkt – nach der kühlungsinduzierten Helicierung und Vitrification infolge attraktiver Wechselwirkungen zum visko-elastischen Gelatine-Wasser-Glycerin-Gel.

Die inhärente *Vernetzung* folgt – wie oben bereits ausführlich erörtert – der 1. Stufe evolutiver Strategien, der systemimmanenten Strategie der Selbstorganisation und Selbstinformation im komplexen, autonomen, selbstreferenziellen und redundanten kolloidalen System. Mit der *Strukturbildung* im System aus zahlreichen, energetisch interagierenden, sich individuell zu neuen operationalen Gesamtheiten (z.B. Kettenaggregationen, Netzwerken

mit junction zones, Helices) ordnenden primären Strukturelementen (z.B. Molekülketten) sinkt wegen des Entropieexportes die Entropie, steigt die Entropieproduktion. Werner Ebeling bezeichnet, Ilya Prigogine folgend, derartige räumlich, zeitlich oder raumzeitlich organisierte Zustände, die durch einen kinetischen Phasenübergang – eine Diskontinuität – vom thermodynamischen Gleichgewicht getrennt sind, als dissipative Strukturen (vgl. Ebeling/Feistel 1982, S. 42). Zustände, die über kontinuierliche Deformationen aus dem Gleichgewicht hervorgehen folgen nach Prigogine dem thermodynamischen Prozesszweig. Die Selbstorganisation setzt infolge der äußeren und inneren Systembedingungen ein, wenn in nichtlinearen Systemen bestimmte Abstände vom Gleichgewicht (GG) charakteristische kritische Werte der Kontrollparameter überschritten werden (vgl. Ebeling/Freund/Schweitzer 1988). Das Fließgleichgewicht des Ausgangszustandes wird dann instabil, es bildet sich ein neuer stationärer Zustand heraus, in dem die ganzheitlichen Gruppen unterschiedliche Strukturen und Funktionalitäten haben können (z.B. partiell kristallisierte Kompartimente mit eingeschlossenen amorphen Bereichen aus kurzkettigen Komponenten). Unter den skizzierten Bedingungen verläuft die Strukturierung nach einer quantifizierbaren lag-Phase – so wie im rechten Weg der Abbildung 5 dargestellt – über die intermolekulare Nukleation zu Dreierketten, die Herausbildung und dem Wachstum von junction zones sowie einem länger währenden, weiter strukturierenden Anneling (Gele sind nie „fertig“). Die Ketten erstrecken sich von einer Netzstelle (junction) zu den nächsten Knoten im Netzwerk mit prozessbedingt abnehmender Maschenweite (siehe Abbildung 7).

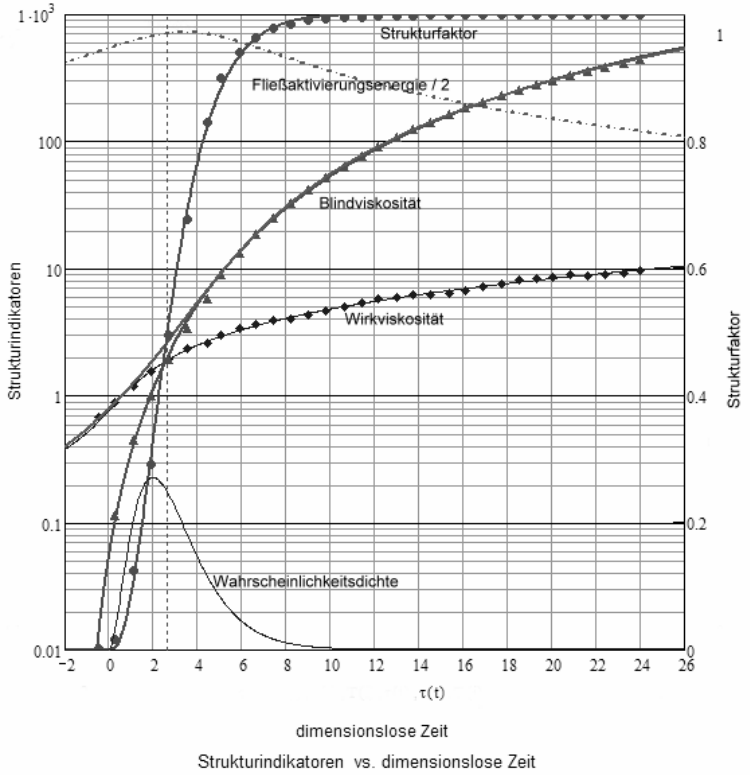
Auf diese im Netzwerk verknüpften, flexiblen Ketten ist aus molekularer Sicht die Entropie-Elastizität zurückzuführen. Als Beleg für die Entropie-Elastizität sind auch die negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten anzuführen, die wir bei der Strukturbildung in wässrigen Gelatine-Solen dilatometrisch ermittelten. Mit sinkender Temperatur sinken die Entropie und der Dissipationsfaktor, während – wie oben theoretisch begründet – die Entropieproduktion (reliability function) infolge der Strukturbildung zunimmt und damit die Zuverlässigkeit steigt. Die Ausbildung und Konsolidierung des dreidimensionalen geordneten Netzwerkes (infolge der Solidisierung, d.h. Helicierung, Vitrification, u.U. auch Phasenseparation) mit amorphen Bereichen im pseudobinären, mehrphasigen, halb-festen System ist das Ergebnis kooperativer Wechselwirkungen von Protein-Protein- und Protein-Wasser-Interaktionen. Überlappungen, van-der-Waals-Kräfte sowie der intra- und intermolekularen Quervernetzungen.

Abbildung 5: Strukturierung von Gelatine-Gelen (schematisch)



Quelle: Nach Ternes 1998, S. 294

Abbildung 6: Strukturindikatoren versus dimensionslose Zeit



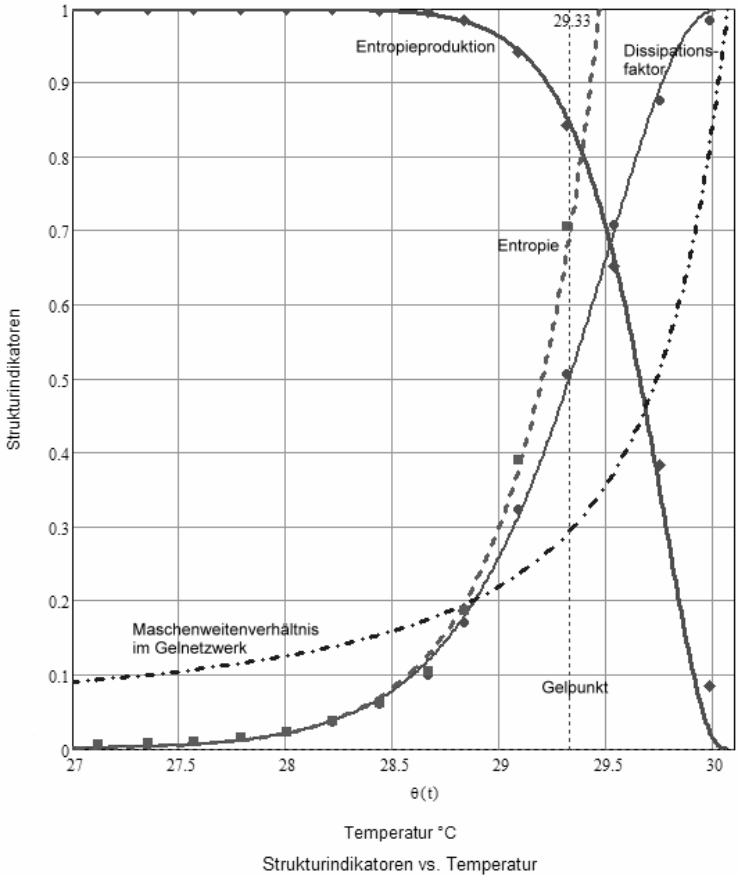
Quelle: Archiv des Autors

Ursächlich sind das im oberen Temperaturintervall vor allem hydrophobe P-P-Wechselwirkungen, mit der Abkühlung sich stabilisierende H-Brückenbindungen zwischen den funktionellen Gruppen der Aminosäuren und den Bestandteilen des verwendeten Lösemittels sowie Disulfid-Brücken.

Die Prozess-Phasen und deren oben erörterten Strukturindikatoren sind für das Beispiel bewusst teilweise in ihrer Zeit- bzw. Temperaturabhängigkeit wiedergegeben. Der „pragmatische Gelpunkt“, der crossover point cr ($f = f_* = 1/2$), ist in beiden Darstellungen markiert. Die ebenfalls strukturinduzierende Fließaktivierungsenergie wird in kJ abgebildet. Die Wendepunkte der f-Graphen (statistisch interpretiert: die Modalwerte der Verteilung) tren-

nen die Prozess-Phasen der Entwicklung und Produktion. Zur Approximation der Eintrittswahrscheinlichkeit der strukturierenden Transformation, zugleich des neuen energetischen Zustandes f – des Strukturfaktors- bzw. der Gegenwahrscheinlichkeit $f_* -$ d.h. semantisch zugleich des Dissipationsfaktors – wurden die in der Zuverlässigkeits- und Bedienungstheorie bewährten Gammaverteilungen – allerdings mit *dimensionslosen Zeiten* $\tau = k_2 \cdot (t - k_0)$ – verwendet.

Abbildung 7: Strukturindikatoren versus Temperatur



Quelle: Archiv des Autors

k_2 ist eine Geschwindigkeitskonstante, k_0 die ebenfalls von den Prozessbedingungen abhängende Induktionszeit, bei der die Gelbildung infolge der Selbstorganisation gerade einsetzt. Sehr gute – auch über das wiedergegebene Beispiel hinausreichende – Fits ergaben sich mit dem Gestaltparameter 3 und dem Skalenparameter 1 der Gammaverteilung. Daraus resultiert im dimensionslosen Zeitbild als Scharmittel der Erwartungswert EX = 3 und der Modalwert 2. Der Gelpunkt cr. hat für diese Verteilung generell den Abzissenwert $\tau_{cr} = 2.674$ und über die Kühlrate des Beispiels berechnet, aber auch mit dem Peltierelement des Rheometers direkt bestimmt, singulär die Temperatur $\theta_{cr} = 29.33°C$. Vergleichbar qualifizierte Approximationen für die ins Entropiekonzept transformierten Zeitreihen lassen sich – wegen der strukturellen Dichotomie – mit verschiedenen sigmoiden Wachstumsfunktionen, mit der aus der Kernphysik stammenden Bateman-Funktion der Pharmako-Kinetik über deren Invasion- und Eliminationskonstanten, mit der formalen Mehr-Treffer-Theorie der quantentheoretisch fundierten Strahlenbiologie, mit verallgemeinerten Gompertz- und u. U. mit Hill-Funktionen erzielen. Als nützliche Interpretationshilfe kann zudem die logit-Funktion $\ln(f/f_*)$ verwendet werden. Unsere umfangreichen experimentellen Untersuchungen der Gelbildung für verschiedene Biopolymere und deren mathematisch-physikalischen Auswertungen belegen diese Tatbestände. In Messreihen haben wir die chemischen Strukturen der Polymere, die Extraktionsbedingungen natürlicher Makromoleküle, deren mittlere Molmassen und Polydispersitätskoeffizienten, die Konzentrationen, prozesstechnische und stoffliche Einflüsse (wie die Zugabe von H-Brücken-Inhibitoren und -Promotoren), die thermodynamischen Bedingungen, die Milieus, die Kühlraten, die Probengeometrien etc. gezielt variiert und mit diesem Konzept der dimensionslosen Entropie unter theoretischen und pragmatischen Aspekten einheitlich bewertet und verglichen.

Resümierend erweist es sich, dass das *Konzept der dimensionslosen Entropie* im Verbund mit der flexibel eingesetzten Statistik eine ausgezeichnete Möglichkeit zur *explorativen Datenanalyse* und zur systematischen Verbindung von Empirie und Theorie bietet. So werden das Verständnis für Strukturen sowie Prozesse und die Modellfindung erheblich gefördert und als kooperative Elemente in die gegenwärtig rasch evolvierende *allgemeine Stofftheorie* integrierbar.

Wenn nicht selten hinsichtlich des Wertes jeglicher Theorie Johann Wolfgang von Goethe mokant und skeptisch mit dem Satz zitiert wird „Grau teurer Freund, ist alle Theorie. Und grün des Lebens goldner Baum“, dann

sollten die Skeptiker beachten, dass er diese im „Faust“ geäußerte Meinung vorsätzlich Mephistopheles in den Mund legt.

Literatur

Banse, G. (2002): Johann Beckmann und die Folgen. Allgemeine Technologie in Vergangenheit und Gegenwart. In: Banse, G.; Reher, E.-O. (Hg.): Allgemeine Technologie. Vergangenheit, Gegenwart, Zukunft. Berlin, S. 17-41 (Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät, Bd. 50, H. 7)

Ebeling, W. (1976): Strukturbildung bei irreversiblen Prozessen. Leipzig

Ebeling, W.; Feistel, R. (1982): Physik der Selbstorganisation und Evolution. Berlin

Ebeling, W.; Freund, J.; Schweitzer, F. (1988): Komplexe Strukturen. Entropie und Information. Stuttgart/Leipzig

Fleischer, L.-G. (1994): Wert und Grenzen von Entropie- und Exergiekonzeptionen für ökonomische und ökologische Systeme – faktologische und methodologische Reflexionen. Karlsruhe (Kernforschungszentrum Karlsruhe, Abteilung für Angewandte Systemanalyse)

Fleischer, L.-G. (2004): Evolutorische Lebensmitteltechnologie und ihre Implikationen mit der Allgemeinen Technologie. In: Banse, G.; Reher, E.-O. (Hg.): Fortschritte bei der Herausbildung der Allgemeinen Technologie. Berlin, S. 49-67 (Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät, Bd. 75)

Fleischer, L.-G.; Ruprecht, K. (2006): Ausgewählte Untersuchungen zur Saccharosekristallisation. In: Sugar Industry/Zuckerindustrie, Nr. 1, S. 40-44

Göpel, W.; Ziegler, Chr. (1996): Einführung in die Materialwissenschaften. Stuttgart/Leipzig

Goldammer, E.; Kaehr, R. (2006): Transdisziplinarität in der Technologieforschung und Ausbildung. In: European Interdisciplinary Quaterly, Sommer, S. 42-46

Naue, G.; Bärwolff, G. (1992): Transportprozesse in Fluiden. Leipzig

Parthey, H. (1990): Entdeckungen, Erfindungen und Innovationen. In: Parthey, H. (Hg): Das Neue. Seine Entstehung und Aufnahme in Natur und Gesellschaft. Berlin, S. 97-143

Rompe, R.; Treder, H.-J. (1980): Grundfragen der Physik. Berlin

Ropohl, G. (2005): Allgemeine Systemtheorie als transdisziplinäre Integrationsmethode. In: Technikfolgenabschätzung. Theorie und Praxis, Nr. 2, S. 24-31

Tembrock, G. (1990): Innovationsstrategien im organismischen Verhalten. In: Parthey, H. (Hg): Das Neue. Seine Entstehung und Aufnahme in Natur und Gesellschaft. Berlin, S. 45-66

Ternes, W. (1998): Naturwissenschaftliche Grundlagen der Lebensmittel-Zubereitung. Hamburg

Tolstoguzov, V. B. (2003): Some Thermodynamic Consideration in Food Formulation. In: Food Hydrocolloids, vol. 17, pp. 1-23

Treder, H.-J. (1980): Rundtischgespräch über Einstein. In: Rompe, R.; Treder, H.-J.: Grundfragen der Physik. Berlin, S. 83-96

Tribus, E.; McIrvine, E. C. (1971): Energy and Information. In: Scientific American, vol. 224 (September), pp. 178-184