

# Quantentheorie und physikalische Chemie

Von Doz. Dr. K. WIRTZ, Max Planck-Institut für Physik, Göttingen

In der bisherigen Entwicklung der physikalischen Chemie kann man zwei große Perioden unterscheiden. Eine erste Blütezeit entfaltete sich durch das Wirken ihrer Begründer, *Ostwald*, *van't Hoff*, *Arrhenius* und ihrer Zeitgenossen und Schüler. Sie fand ihren Niederschlag z. B. in dem *Nernstschen* Lehrbuch „Theoretische Chemie vom Standpunkte der *Avogadroschen* Regel und der Thermodynamik“<sup>1)</sup>. *Nernst* sagt mit diesem Titel, welches die beherrschenden Gesichtspunkte dieser Epoche für die Einordnung der chemischen Erfahrungen waren: Die Hauptsätze der Thermodynamik und die Begriffe der Atomistik, so wie sie in der *Avogadroschen* Regel ihren Ausdruck fanden. Es war die Zeit, in der in besonderem Maße auch im Grenzgebiet der physikalischen Chemie bewußt wurde, daß es zwei Wege zur Erschließung eines neuen Naturgesetzes gibt, „von denen wir den einen als den empirischen, den anderen als den theoretischen bezeichnen können. Man sucht entweder durch zweckmäßige Beobachtungen ein reichhaltiges, womöglich zahlenmäßig ausdrückbares Beobachtungsmaterial über die Erscheinungen, zwischen denen man einen Zusammenhang sucht, zu sammeln, und dann durch wiederum rein empirische Zusammenstellung der gewonnenen Ergebnisse dem gewünschten Ziel sich zu nähern“. „Der zweite Weg hingegen führt aber an der Hand eingehender Vorstellungen über das Wesen gewisser Erscheinungen durch rein spekulative Tätigkeit zu neuer Erkenntnis, über deren Richtigkeit der Versuch dann nachträglich zu entscheiden hat“ (*Nernst*). Die erste, induktive Methode war es vor allem, die die Chemie des 19. Jahrhunderts zu ihren großen Erfolgen geführt hatte. Die zweite, deduktive, hatte seit *Newton* in der theoretischen Physik zu der bekannten außerordentlichen Erweiterung unserer Einsichten in das Wesen der Naturgesetze den Weg gewiesen. „So große Bedeutung die induktive Forschungsmethode für den Fortschritt der Naturwissenschaft zu allen Zeiten besessen hat, und besitzen wird, so sind wir doch unzweifelhaft tiefer in das Wesen der betrachteten Erscheinungen eingedrungen, wenn wir auf dem zweiten Wege, nämlich auf Grund eingehender Vorstellungen und ihrer konsequenten Durchführung zu einem neuen Naturgesetz gelangen“ (*Nernst*).

Wie gewöhnlich, wenn ein Zweig der Naturwissenschaft eine lebhafte und glänzende Entwicklung erfährt, waren auch in der physikalischen Chemie, die *Nernst* darzustellen hatte, beide Wege mit größtem Erfolg beschritten worden. Damals mag wohl mancher Forscher die Hoffnung gehegt haben, daß das Gebäude der induktiv erarbeiteten Kenntnisse und der deduktiv geschaffenen Gesetze, die um die Jahrhundertwende durch das *Nernstsche* Theorem und die *Boltzmannsche* statistische Deutung des zweiten Hauptsatzes in so glücklicher Weise abgerundet schienen, bald zu einem gewissen Abschluß gelangen könnte. *Nernst* selbst allerdings hegte diese Hoffnung nicht. Er wußte, „daß es sich bei allen Naturgesetzen stets nur um eine mehr oder weniger, niemals aber völlig exakte Gültigkeit handelt, und daß man stets zu Grenzfällen gelangt, in denen das Naturgesetz sogar weitgehend im Stich läßt“.

Die Entdeckung des Wirkungsquantums, die *Planck* unserem Jahrhundert in die Wiege legte, war nun in der Tat berufen, auch das Gebäude der physikalischen Chemie von Grund auf zu erneuern und umzugestalten. Vielleicht ist es in Anbetracht der tiefgreifenden Veränderungen, die schließlich die Quantentheorie in die deduktiven Gesetze der klassischen Naturwissenschaft gebracht hat, erlaubt, auch noch *Nernsts* Worte über die uns heute durch die Beziehungen zwischen klassischer Mechanik und Quantenmechanik viel geläufigere Tatsache hier anzuführen, daß ein Naturgesetz nicht entweder richtig oder falsch sein muß, sondern daß es sich vielmehr darum handelt, die Grenzen seiner Gültigkeit festzustellen: „Hier hört man oft angesichts des Umstandes, daß mit der Entwicklung der Wissenschaft häufig lange anerkannte Naturgesetze einer Revision unterzogen werden, von der Unzulänglichkeit menschlicher Forschung sprechen. Sieht man aber näher zu, so stellt es sich immer heraus, daß das betreffende Gesetz für ein weites Gebiet seine Gültigkeit bewahrt hat, daß nur die Grenzen seiner Anwendbarkeit durch den Fort-

schritt der Wissenschaft schärfer präzisiert wurden. Man kann sogar sagen, daß seit der Entwicklung der exakten Naturwissenschaften kaum je ein Gesetz von einem hervorragenden Forscher aufgestellt worden ist, das nicht für alle Zeiten ein weites Gebiet der Anwendbarkeit behalten hätte, das also nicht innerhalb gewisser Grenzen ein brauchbares Naturgesetz geblieben wäre“.

Eine derartige Grenze der klassischen Theorie, die sich in der damaligen physikalischen Chemie auswirkte und die erst durch die Quantentheorie überschritten wurde, war bekanntlich die Unmöglichkeit, die chemische Konstante zu bestimmen. Allerdings gehörte dieses Problem, wie manche andere, die ihre Lösung schließlich durch die Quantentheorie erfuhren, damals mehr als heute zum eigentlichen Bereich der Physik, — so wie die vielen anderen ungelösten Probleme des Atomäußeren. Aber dies ist nur einer von vielen Hinweisen dafür, daß eine Ausweitung der Gesetze der theoretischen Physik, wie sie durch die Quantentheorie erfolgte, nicht ohne tiefgreifende Rückwirkungen auf die physikalische Chemie bleiben konnte. Solange das Verhalten des Atomäußeren, vor allem die Deutung der Atom- und Molekelspektren nicht gelungen war, konnten dringende und zum Teil seit langem unerfüllte Anliegen der Chemie an die Physik nicht befriedigt werden. Solche Anliegen betrafen z. B. das Wesen der chemischen Bindung, ein tieferes Verständnis des periodischen Systems der Elemente, die Ursachen für Eigenschaften wie aromatischer Charakter einer Verbindung, den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution einer Molekel und vieles mehr. Die tiefe Verwobenheit von allem heutigen physikalisch-chemischen Denken mit den Begriffen der Quantentheorie, die alle diese Probleme löste, und unsere Unfähigkeit, das jetzige Gebäude ohne dieses Strukturelement uns vorzustellen, mag vielleicht am besten ein Gefühl für die Veränderung vermitteln, die seit der Entdeckung des Wirkungsquantums eingetreten ist. Ja, man kann wohl mit Recht behaupten, daß eine zweite Blütezeit der physikalischen Chemie einsetzte, als die neuen Vorstellungen der Quantentheorie, ganz besonders in der Form der Quanten- und Wellenmechanik, sich auszuwirken begannen.

Um dies zu begründen, wollen wir zunächst die Beziehungen mit der älteren Quantentheorie in kurzen Stichworten an uns vorüber ziehen lassen, und dann die Einwirkung der Quantenmechanik an Hand einiger typischer Begriffe skizzieren.

## Ältere Anwendungen der Quantentheorie

Die erste Anwendung der Quantenhypothese außerhalb des *Planckschen* Strahlungsgesetzes war die *Einsteinsche* Deutung des lichtelektrischen Effektes. Mit dieser Arbeit begann ein wichtiger Zweig der modernen physikalischen Chemie, die quantitative Photochemie. Die zum erstenmal ausdrücklich festgestellte Korpuskularität des Lichtes ermöglichte die allgemeine Formulierung des photochemischen Äquivalentgesetzes. In Bezug auf molekulare Systeme besagt es, daß jedes Lichtquant stets nur von einer Molekel absorbiert wird, so daß die Zahl der absorbierten Energiequanten  $h\nu$  gleich der Zahl  $n$  der angeregten Molekeln ist:

$$n = E/h\nu$$

wo  $E$  die gesamte absorbierte Lichtenergie bedeutet. Das gelegentliche Nichterfülltsein dieser Beziehung führte zum Begriff der Quantenausbeute und zur Unterscheidung zwischen photochemischer Primär- und Folgereaktion. Damit war die Grundlage für einen wichtigen Zweig der Reaktionskinetik geschaffen.

Ein weiterer entscheidender Schritt für Quantentheorie und physikalische Chemie war die Aufstellung des *Bohrschen* Atommodells und die *Bohrsche* Theorie der *Balmer-Formel*, die den Schlüssel zur Deutung der Spektren lieferte und den endgültigen Bruch mit der klassischen Mechanik im Bereich des Atoms unwiderruflich demonstrierte. Die *Bohrsche* Theorie, erweitert durch das *Paulische* Ausschließungsprinzip, lieferte in ihrer weiteren Entwicklung schließlich die Deutung des periodischen Systems der Elemente und die Erklärung des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom. Sie führte in ihrer genaueren Verfolgung zu der Erkenntnis, daß in einem System ein Quantenzustand nur von einem einzigen Elektron besetzt werden kann, und warf das

<sup>1)</sup> Die folgenden Zitate sind der 7. Auflage, 1913, entnommen.

Problem auf, wie sich die Elektronen über diese Regeln des *Pauli-Prinzips* untereinander verständigen.

Die *Einstein-Debyesche* Anwendung der Quantenhypothese auf die Theorie der spezifischen Wärme der festen Körper löste die prinzipielle Schwierigkeit, die das Versagen des Äquipartitionstheorems, eines der Kernstücke der klassischen molekular-kinetischen Theorie, bei tiefen Temperaturen aufgeworfen hatte. Der Abfall der spezifischen Wärme mit abnehmender Temperatur erwies sich als unmittelbare Folge des Vorhandenseins quantisierter Energiezustände und ihrer Auffüllung nach den Regeln des Abschließungsprinzips.

Der *Compton-Effekt* und seine Deutung durch *Compton* und *Debye* war ein weiteres Beispiel für die Brauchbarkeit der extremen Lichtquantenhypothese, die einem Quant  $h\nu$  eine Masse  $m = \frac{h\nu}{c^2}$  zuschreibt, und die Streuung des Quants nach den Erhaltungssätzen von Energie und Impuls behandelt.

Es ist in diesem Zusammenhang wohl erlaubt, daran zu erinnern, daß auch im Bereich der eigentlichen physikalischen Chemie schon frühzeitig Beobachtungen vorlagen, die mit der soeben geschilderten älteren Quantentheorie nicht gedeutet werden konnten. So hatte *Eucken* schon 1912 den Abfall der spez. Wärme des gasförmigen Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen von  $5/2$  auf  $3/2 R$  beobachtet. Der merkwürdige Verlauf dieses Abfalls fand bekanntlich erst nach Aufstellung der *Heisenbergschen* Theorie der Mehrkörperprobleme in der Quantenmechanik darin seine Erklärung, daß der normale Wasserstoff aus einer Mischung der Ortho- und Paramodifikationen besteht. Diese Modifikationen wurden schließlich auch aufgefunden und ineinander umgewandelt (*Bonhoeffer*, *Harteck*, *Eucken*). Es verdient daran erinnert zu werden, daß in der Urkunde zur Verleihung des Nobelpreises an *Heisenberg* für seine Begründung der Quantenmechanik als eine der Hauptleistungen der neuen Theorie hervorgehoben wurde, daß sie die Existenz von Ortho- und Parawasserstoff vorauszusagen gestattet hatte.

Damit sind wir schon in die eigentlich moderne Epoche der physikalischen Chemie eingetreten, die sich zugleich mit der Entwicklung der Quanten- und Wellenmechanik entfaltete. Sie erklärte das Auftreten von Ortho- und Parawasserstoff als eine Folge der Antisymmetrisierungsbedingung, d. h. des *Pauli-Prinzips*, bei der *Schrödingerschen* Wellenfunktion der Gesamtmolekel. Diese Epoche ist weiter gekennzeichnet durch die Entdeckung der Materiewellen und ihre Anwendung auf die Strukturforschung in Form der Elektronenbeugung; – durch die Untersuchung der Auswirkungen der Nullpunktsenergie, die schon von *Planck* vermutet wurde und sich als eine direkte Folge der *Heisenbergschen* Unbestimmtheitsrelation herausstellte; – durch die Deutung der Prädissoziationserscheinungen als Folge eines quantenmechanischen Resonanzeffektes (*Bonhoeffer*), wie ihn *Heisenberg* zum erstenmal beim Heliumatom beschrieben hatte; – durch die wellenmechanische Theorie der homöopolaren chemischen Bindung von *London* und *Heitler*, die die Valenz als Folge eines Austauschvorganges erklärt, der im Formalismus der Quantentheorie eine so überragende Rolle spielt; – durch die *Sommerfeldsche* Theorie der metallischen Leitung, durch *Heisenbergs* Theorie des Ferromagnetismus usw.

Alle diese neuen Einsichten wurden auf beiden der eingangs erwähnten, von *Nernst* charakterisierten Wegen zur Erschließung von Naturgesetzen erworben, indem teils neue Beobachtungen, teils neue theoretische Einsichten wunderbar zusammenwirkend in immer neues Land vorstießen. Es dürfte zu weit führen, alle diese Erfolge hier im einzelnen zu besprechen. Darum sei es erlaubt, hier lediglich einige Bemerkungen über zwei Begriffe anzufügen, die bis heute stets von neuem fruchtbar Quantenmechanik und physikalische Chemie verbinden und allerdings auch immer wieder hinsichtlich Inhalt und Tragweite zu Diskussionen und Erörterungen Anlaß geben, – über die Begriffe Resonanz und Austausch in ihrer Wechselwirkung mit einigen der eben genannten Probleme.

### Resonanz und Austausch

Der Begriff Resonanz wird im Zusammenhang mit atomphysikalischen Problemen zum erstenmal von *Heisenberg* in seinen bekannten Arbeiten über „Mehrkörperproblem und Reso-

nanz in der Quantenmechanik“<sup>1)</sup> gebraucht, und fand seine erste Anwendung bei der Deutung des Helium-Spektrums<sup>2)</sup>. Hier sind die beiden Elektronen des Heliums die Systeme, die zur Resonanz Anlaß geben, und die Resonanz beeinflusst in charakteristischer Weise das Termsystem des He-Atoms. Im angeregten He ist in den üblicherweise beobachteten Fällen nur ein Elektron in einem angeregten Zustand, während das andere im Grundzustand bleibt. Es wäre naheliegend, die Eigenfunktion des ganzen durch die beiden Elektronen gebildeten Systems in einem solchen Fall als das Produkt der Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen, d. h. der Eigenfunktion  $\varphi_1(1)$  des unangeregten Elektrons Nr. 1 und der Eigenfunktion  $\varphi_n(2)$  des angeregten Elektrons Nr. 2 anzusetzen, also:

$$(1) \quad \psi_I = \varphi_1(1) \cdot \varphi_n(2)$$

Hierbei ist vorausgesetzt, daß zwischen den beiden Elektronen keine Wechselwirkung besteht. Dies ist natürlich nicht der Fall. Die in Wirklichkeit vorhandene Wechselwirkung bewirkt, daß sowohl Elektron Nr. 2 als auch Elektron Nr. 1 das angeregte sein können. Durch Vertauschen der Elektronen erhält man eine völlig äquivalente Eigenfunktion:

$$(2) \quad \psi_{II} = \varphi_1(2) \cdot \varphi_n(1)$$

In der vollständigen Eigenfunktion des Systems müssen beide Möglichkeiten berücksichtigt werden. Dies geschieht durch die Linearkombination der beiden Produkte:

$$(3) \quad \Phi = a\psi_I + b\psi_{II}$$

Wir schreiben diese Eigenfunktion hier in einer allgemeinen Form mit zwei Konstanten  $a$  und  $b$ , um die Analogie mit den gleich zu behandelnden Molekelproblemen hervortreten zu lassen. Beim Heliumatom ist, abgesehen von Normierungsfaktoren

$$(4) \quad a = \pm b = 1$$

wo das negative Vorzeichen von  $b$  bekanntlich das Ortho-Helium-Termsystem, das positive das Para-Helium-Termsystem liefert, die beide nicht miteinander kombinieren. Formal ist eine Folge dieser zusammengesetzten Eigenfunktion, daß die *Schrödingergleichung* mit ihr einen Ausdruck für die Energie liefert, in dem neben einem Integral, das der gewöhnlichen *Coulombschen* Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronen entspricht, noch ein zweites, sog. Austauschintegral auftritt, (das ebenfalls auf den *Coulomb-Kräften* beruht), welches dadurch verursacht wird, daß die Eigenfunktion (3) aus zwei Gliedern besteht. Es drückt hier aus, daß die beiden Elektronen 1 und 2 abwechselnd angeregt sind, oder, was dasselbe bedeutet, daß die Energie des Gesamtsystems (= Anregungs-Energie eines Elektrons) zwischen den beiden Elektronen hin und her pendelt. Im *Bohrschen* Atommodell heißt dies zugleich, daß die beiden Elektronen im Atom den Ort, nämlich die innere und äußere Bahn, vertauschen. Ein Austauschintegral in der Quantenmechanik weist immer auf einen solchen Platzwechsel hin. Die durch das Austauschintegral gegebene Energie, dividiert durch das Wirkungsquantum  $h$  gibt die Frequenz dieses Platzwechsels an. Die Grenze derartiger anschaulicher Formulierungen erkennt man, wenn man bedenkt, daß nach der Quantenmechanik sich im stationären Fall die beiden Elektronen gleichberechtigt im selben, durch (3) charakterisierten Zustand befinden, daß man dann also vielleicht besser sagen sollte, daß beide Elektronen jeweils zur Hälfte angeregt sind. Denn im stationären Zustand findet ja eine zeitliche Veränderung per definitionem nicht statt. Im Formalismus der Theorie ist die Formulierung und Lösung des Problems ohne weiteres möglich. Der Veranschaulichung der Resultate aber haften die bekannten Schwierigkeiten an.

*Heisenberg* wies auf die verschiedenen Analogien hin, die zwischen diesen Vorgängen und den klassischen Resonanzphänomenen bestehen und sprach in Analogie zu mechanischen Resonanzvorgängen hier von quantenmechanischer Resonanz. Er stellte seiner ersten Arbeit sogar eine Betrachtung über gekoppelte mechanische Pendel voran; mit gekoppelten elektrischen Schwingungskreisen würden ebenfalls Analogien bestehen. Natürlich decken sich die Erscheinungen nicht völlig. Das soeben besprochene Helium-Problem hat z. B. mit den bekannten gekoppelten Pendeln, die ihre Amplituden austauschen, den Austausch der Energie zwischen den Elektronen gemeinsam. Eine tiefer liegende Analogie besteht darin, daß die Schwingungsfunktion des

<sup>1)</sup> Z. Physik 38, 411 (1926); 41, 239 (1927).

<sup>2)</sup> W. Heisenberg, Z. Physik 39, 499 (1926).

atomaren Systems, nämlich die Wellenfunktion  $\Phi$  durch die Kopplung in zwei Hauptschwingungen  $\Phi_+ = \varphi_I + \varphi_{II}$  und  $\Phi_- = \varphi_I - \varphi_{II}$  aufspaltet, ebenso wie im klassischen Beispiel die gekoppelten Schwingungen der beiden Pendel in die bekannten beiden Hauptschwingungen aufspalten. Eine Unvollständigkeit der Analogie jedoch kann z. B. darin erblickt werden, daß dem Ortswechsel der Elektronen kein entsprechender Ortswechsel materieller Systembestandteile im klassischen Beispiel entspricht. Dennoch ist kein Zweifel, daß der Resonanzbegriff hier in einer sinnvollen und einleuchtenden Weise auf ein atomares Problem übertragen worden ist.

Eng verwandt mit der Heisenbergschen Helium-Theorie ist die Theorie der homöopolaren, oder wie man heute auch sagt kovalenten chemischen Bindung von London und Heitler. Sie führten ihre Überlegungen für die Wasserstoffmolekel durch, doch bietet die Rechnung das Vorbild für alle anderen homöopolaren Valenzen.

Sind zwei H-Atome A und B weit voneinander entfernt, so wird ihre Elektronenkonfiguration im Grundzustand durch je eine Eigenfunktion  $\varphi_A$  (1) bzw.  $\varphi_B$  (2) beschrieben (1 und 2 sind die Elektronen). Betrachtet man beide Atome als ein System, aber noch in großem Abstand, so daß keine Wechselwirkung besteht, so wäre wieder die Gesamteigenfunktion das Produkt  $\psi_I = \varphi_A$  (1)  $\cdot$   $\varphi_B$  (2). Bei genügender Annäherung tritt „Kopplung“ ein; die Elektronen können ihren Platz zwischen den Kernen vertauschen. Es kommt wieder eine zweite mit  $\psi_I$  gleichberechtigte Eigenfunktion ins Spiel, bei der die Elektronen ausgetauscht sind,  $\psi_{II} = \varphi_A$  (2)  $\cdot$   $\varphi_B$  (1). Die richtige Gesamteigenfunktion ist wieder eine Linearkombination vom Typ (3):

$$(5) \quad \Phi = a\psi_I + b\psi_{II}$$

Immer wenn eine solche Linearkombination auftritt, muß man auf Austausch- und Resonanzeffekte achten. Bei der  $H_2$ -Molekel ist (wieder bis auf Normierungsfaktoren):

$$(6) \quad a = \pm b = 1$$

Die Schrödinger-Gleichung liefert mit der Eigenfunktion (5) einen Ausdruck für die Energie der Molekel, dessen Wert ebenfalls wesentlich von einem Austauschintegral bestimmt wird, das formal wieder durch das Vorhandensein von zwei Summanden in (5) verursacht wird. Das Vorzeichen, mit dem das Austauschintegral eingeht, hängt von dem Vorzeichen der Größe  $b$  ab. Ist  $b = +1$  (symmetrisches  $\Phi_+$ ), so erniedrigt das Austauschintegral die Gesamtenergie, ist  $b = -1$  (antisymmetrisches  $\Phi_-$ ), so wird die Energie erhöht. Der symmetrische Zustand ist also der tiefere und liefert die Bindung; beide Elektronen befinden sich im Grundzustand im symmetrischen Zustand mit antiparallelem Spin. Die symmetrische und die antisymmetrische Wellenfunktion entsprechen wieder den beiden Hauptschwingungen der gekoppelten Pendel. Der klassischen Verstimmung entspricht in der Quantenmechanik die Aufspaltung der Zustände. Wiederum ist der Wert des Austauschintegrals ein Maß für die Häufigkeit der Platzwechsel der Elektronen zwischen den Kernen. Ein Unterschied gegenüber den vorher besprochenen Verhältnissen bei den angeregten Zuständen des Helium-Atoms ist, daß hier im  $H_2$  im Grundzustand sich beide Elektronen energetisch im selben Zustand befinden, also keine Energie austauschen. Der Platzwechsel bewirkt das quantenmechanische Resonanzphänomen, nämlich die Aufspaltung der Schwingungsfunktion in  $\Phi_+$  und  $\Phi_-$ , und die damit zusammenhängenden Termverschiebungen. Wiederum leuchtet die Analogie mit den klassischen Resonanzfällen (Kopplung gleicher Systeme, Aufspaltung in Hauptschwingungen) ein. Im selben Sinn, in dem wir sagen, daß die dynamischen Vorgänge in einem atomaren System durch Wellengleichungen beschrieben werden, dürfen wir wieder sagen, daß zwischen gekoppelten atomaren Systemen quantenmechanische Schwebungs- und Resonanzvorgänge auftreten können. Wie die klassischen, „typischen“ Züge. Der „typisch quantenmechanische“ Zug liegt so haben auch die quantenmechanischen Resonanzprobleme ihre letzten Endes darin, daß einer Frequenzänderung eine durch die Plancksche Beziehung  $E = h\nu$  bestimmte Energieänderung entspricht. Eine quantisierte Wirkung gibt es in der klassischen Theorie nicht. Daß die Stabilität atomarer Systeme selbst ein „typischer“ Zug der neuen Theorie ist, allem klassischen Denken fremd und unzugänglich, sei nur nebenbei erwähnt.

Wir übergehen die Modifikationen, die (5) erfährt, wenn es sich um die Valenz zwischen ungleichen Atomen handelt (es wird z. B.  $a \neq b \neq 1$ ), und welche anderen Näherungsverfahren möglich sind. Wir erwähnen ferner nur die engen Beziehungen, die zwischen den soeben erörterten Resonanzerscheinungen und zwei anderen wichtigen Problemen der physikalischen Chemie bestehen, nämlich den Prädissoziationsvorgängen, oder allgemeiner, den Auger-Effekten einerseits, und den schon oben gestreiften Ortho- und Paramodifikationen gewisser zweiatomiger Molekel andererseits. Beim Auger-Effekt wird allgemein die Anregungsenergie eines inneren Elektrons auf einen „äußeren“ Freiheitsgrad durch einen Resonanzvorgang übertragen. Dabei kann entweder ein äußeres Elektron abgespalten oder auch eine Molekelschwingung bis zur Dissoziation einer Bindung angeregt werden. Hier ist also die Energieübertragung die Ursache des beobachteten physikalischen Vorgangs. Beim Ortho- und Para-Wasserstoff waren außer den erwähnten anomalen spezifischen Wärmen ähnlich wie beim Ortho- und Para-Helium nicht kombinierende Termssysteme beobachtet worden. Die Lösung des Problems bestand in der Erkenntnis, daß wegen des Pauli-Prinzips das symmetrische Eigenfunktionssystem (5),  $b = +1$ , nur mit antiparallelen Kernspins der beiden Protonen (Para-Wasserstoff), das antisymmetrische,  $b = -1$ , nur parallelen (Orthowasserstoff) zusammen auftritt, und daß zwischen den beiden Modifikationen ein strenges Übergangsverbot herrscht.

Wir erwähnen schließlich noch den gewissermaßen populärsten Fall von Resonanz, wie er z. B. in Benzol und anderen aromatischen Molekeln und überhaupt bei Molekeln mit konjugierten Doppelbindungen vorliegt, — die Resonanz zwischen „verschiedenen Valenzstrukturen“. Von Seiten der Chemie wird diese Resonanzform häufig als „Mesomerie“ bezeichnet, was darauf hinweisen soll, daß die chemischen Eigenschaften der betreffenden Molekel so sind, als ob ihre Elektronenstruktur eine Art Mittel aus den beteiligten Valenzstrukturen sei. Physikalisch sind diese verschiedenen möglichen Valenzformen wiederum der Ausdruck desselben quantenmechanischen Resonanzphänomens, nur sind an der Resonanz im Gegensatz zu den oben besprochenen Fällen mehr als nur zwei schwingende „Systeme“, d. h. mehr als zwei Elektronen beteiligt. Die Valenzstrichsymbolik gestattet in ihrer üblichen Interpretation nicht, der Kopplung von mehr als zwei Elektronen gerecht zu werden, und ist deshalb gezwungen, eine Molekel wie Benzol zunächst mit mehreren äquivalenten Valenzstrukturen hinzuschreiben. Mehrere äquivalente Valenzstrukturen sind also ein Indizium für Resonanz zwischen mehr als zwei Elektronen. Es zeigt sich, daß die Bindungsenergie der gesamten Molekel infolge der Resonanz von mehreren Elektronen niedriger ist, als wenn es sich nur um paarweise Kopplung, d. h. nur eine Valenzstruktur handeln würde. Diese von der mehrfachen Kopplung zusätzlich verursachte Energieerniedrigung nennt man „Resonanzenergie“, wobei sich hier Resonanz nur auf die zusätzlichen Effekte der Mesomerie zwischen den Valenzformen bezieht. Man darf dabei natürlich nicht vergessen, daß auch jede normale kovalente Bindung der Ausdruck von Resonanzenergiegewinnen ist.

Die Rückwirkung dieser quantenmechanischen Vorstellungen auf die physikalische Chemie ist mit den berührten Fragen nicht erschöpft. Mehrkörperprobleme stehen ja noch heute im Zentrum des Interesses des physikalischen Chemikers. Denken wir, um nur einiges zu nennen, an die mit der Valenztheorie nahe verwandten Probleme des Zusammenhangs von Farbe und Konstitution, oder an die ungeklärten Energieleitungsvorgänge in großen nicht-metallischen Molekularverbänden und damit zusammenhängende Fragen zwischenmolekularer Wechselwirkung, oder auch an den großen Problemkreis der Elementarprozesse, die chemische Reaktionen einleiten, bei welchen wir heute über die atomaren Vorgänge noch so sehr wenig wissen. Bereitet sich nicht außerdem die physikalische Chemie von diesem Vorfeld aus heute darauf vor, das weite Gebiet der biologischen und biochemischen Vorgänge und speziell die Eigenschaften der Eiweißkörper mit physikalischen Methoden und Vorstellungen zu durchdringen? Und sicher wird auch hier die Lösung vieler prinzipieller Fragen wiederum der Quantentheorie, dem Planckschen Wirkungsquantum vorbehalten sein. Eingeg. am 25. Dez. 1948. [A 179]