

# ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

79. JAHRGANG

NR. 12 · SEITE 541–588

21. JUNI 1967

## Spektroskopie, Molekül-Orbitale und chemische Bindung<sup>[\*\*]</sup>

VON R. S. MULLIKEN<sup>[\*]</sup>

Mit dem Nobelpreis für Chemie 1966, verliehen für „grundlegende Arbeiten über die chemische Bindung und die Elektronenstruktur der Moleküle unter Anwendung der Molekülorbital-Methode“, ist mir größte Hochschätzung bekundet worden. In meinen Vortragstitel habe ich nun noch die „Spektroskopie“ hinzugenommen, denn molekülspektroskopische Untersuchungen waren es, die mich zu den Molekül-Orbitalen geführt haben. Es ist angebracht, bei dieser Gelegenheit darauf hinzuweisen, daß in Niels Bohrs klassischen Arbeiten<sup>[1]</sup>, 1913 über den „Bau der Atome und Moleküle“ – am besten bekannt wegen seiner Theorie des Wasserstoffatoms – sowie 1922 zur Theorie des Atombaus und des Periodensystems der Elemente, durch die Atomspektroskopie wichtige Wegweiser auf dem Weg zur Theorie gesetzt worden sind.

Was ist nun ein Molekül-Orbital? Eine wirklich befriedigende Antwort muß notwendigerweise eine in technische Details gehende sein. Um aber so verständlich wie möglich zu sein, will ich mit einer Aufzählung von Tatsachen beginnen, auch auf die Gefahr hin, daß dies von physikalisch Gebildeten als uninteressante Historie oder als etwas langweilend Bekanntes abgetan wird. Ich möchte daher von vornherein um Nachsicht und Entschuldigung bitten.

Lassen Sie uns von der Bohrschen Quantentheorie des Atombaus und den von Sommerfeld geschaffenen Erweiterungen ausgehen. In dieser älteren Quantentheorie nahm Bohr an, daß sich die Elektronen auf Bahnen um die sehr kleinen, aber recht schweren positiv geladenen Kerne herumbewegen, ähnlich wie Planeten um eine Sonne. Wenn man zeitlich einen wei-

teren Schritt zurück tut, erinnert man sich, daß die Idee vom kleinen schweren positiven Atomkern von Rutherford stammt, und daß Bohr mit der Entwicklung seiner Theorie begann, als er in Manchester in Rutherfords Laboratorium weilte<sup>[1]</sup>.

Selbstverständlich zeigte das Bohr-Sommerfeldsche Atom-Modell zu einem Planeten-Sonnen-Modell wesentliche Unterschiede, so hinsichtlich der Abmessungen und Besetzungen der Bahnen sowie hinsichtlich der Größe der wirkenden Kräfte. Allerdings gab es noch einen gravierenderen Unterschied: die Elektronenbahnen waren auf spezielle Abmessungen und Formen beschränkt, die durch Quantenbedingungen festgelegt wurden. (In seinen ersten Veröffentlichungen sprach Bohr von elliptischen Bahnen, nahm aber, um zu quantitativen Aussagen zu kommen, Kreisbahnen an, auf denen sich die einzelnen Elektronen mit einem Drehimpuls von  $h/2\pi$  bewegen sollten;  $h$  = Plancksche Konstante.)

Unter Vorgabe der Energien und Drehimpulse für die einzelnen Elektronenbahnen verfuhr die Bohr-Sommerfeldsche Theorie dann nach den Gesetzen der klassischen Physik, insbesondere nach den Gesetzen der Newtonschen Mechanik. 1925/1926 ersetzte dann die Quantenmechanik die Newtonsche Mechanik durch radikal neue Konzepte für extrem kleine Systeme wie sie die Atome und Moleküle sind. Damit ergab sich die Notwendigkeit zu einer völlig neuen Denkweise, die sich erheblich von der im normalen menschlichen Erfahrungsbereich gültigen unterscheidet. Dennoch blieb es erlaubt, sich bildlich ein Atom als einen schweren positiv geladenen Kern vorzustellen, der von negativ geladenen Elektronen auf so etwas wie Bahnen umlaufen wird.

Um nun eine Antwort auf die gestellte Frage zu versuchen: Ein Orbital bedeutet „etwas Bahnartiges“, oder präziser, „etwas, das einer Bahn insoweit entspricht wie dies die Denkweise der Quantenmechanik überhaupt zuläßt“. Noch exakter: Orbital ist einfach die Abkürzung für „Einelektronen-Raumwellenfunktion“, oder besser, für „Einelektronen-Raumeigenfunktion“. Diese letzte Definition gilt für jede beliebige

[\*] Prof. Dr. R. S. Mulliken

Department of Physics, University of Chicago,  
Chicago (USA)  
im Winter: Institute of Molecular Biophysics,  
The Florida State University, Tallahassee (USA)

[\*\*] © The Nobel Foundation. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck dieser Übersetzung.

[1] Der Leser sei auf den Neudruck der Arbeiten aus dem Jahre 1913 hingewiesen, der von L. Rosenfeld vorzüglich eingeleitet und diskutiert wurde. – Verlage Munksgaard, Ltd., Copenhagen, und W. A. Benjamin, Inc., New York, 1963.

der sogenannten charakteristischen Lösungen oder Eigenfunktionen der Schrödingerschen quantenmechanischen Wellengleichung für ein einzelnes Elektron in einem Atom oder Molekül.

Nach einer anschaulichen Erklärung, die *Van Vleck* einmal gegeben hat, bedeutet ein Satz von Orbitalen eine Behausung für Elektronen. Für jedes Atom- und Molekül-Orbital gilt eine streng befolgte Regel (das Paulische Ausschließungsprinzip), wonach ein Orbital nie mehr als zwei Elektronen enthalten kann; d.h. ein Orbital kann leer, oder mit einem, oder mit zwei Elektronen besetzt sein. Jedes Elektron vollführt – der sich um ihre Achse drehenden Erde vergleichbar – eine Eigendrehung; finden sich zwei Elektronen in einem Orbital, so müssen die Richtungen ihrer Eigendrehungen (Spins) einander entgegengesetzt sein. Ein Atom-Orbital (abgekürzt AO) versteht man am besten als Eigenfunktion einer Einelektronen-Schrödinger-Gleichung, welche die Anziehung des betrachteten Elektrons durch den Kern und die mittlere Abstoßung durch sämtliche anderen Elektronen berücksichtigt. Nach *Hartree* nennt man das resultierende mittlere elektrische Feld im Hinblick auf den Rechnungsgang ein selbstkonsistentes Feld (SCF): das Orbital jedes einzelnen Elektrons wird unter der Annahme berechnet, daß alle anderen Elektronen in den ihnen zukommenden Orbitalen weilen.

Ein Molekül-Orbital (abgekürzt MO) ist analog definiert, allerdings basiert die Einelektronen-Schrödinger-Gleichung hier auf der Anziehung durch zwei oder mehrere Atomkerne, zusammen mit der gemittelten Abstoßung durch die anderen Elektronen. Ein (Atom- oder Molekül-)Orbital ist, genau genommen, lediglich eine mathematische Funktion im dreidimensionalen Raum. Die Form eines Orbitals verrät u.a., welche relativen Aufenthaltsdauern des Elektrons in diesem Orbital für die einzelnen Bereiche um den Kern (oder um die Kerne) zu erwarten sind. Jedes Orbital bevorzugt bestimmte räumliche Bereiche vor anderen; trotzdem erstrecken sich alle Orbitale eines Atoms oder Moleküls – und sei es nur in sehr kleinem Ausmaß – über alle Bereiche<sup>[a]</sup> eines Atoms oder Moleküls. Die Orbitale unterscheiden sich dann erheblich von den Bahnen der Bohrschen Theorie, indem sie keine Aussagen über definierte Elektronenbahnen machen. Die Orbitale geben jedoch Informationen über mittlere Geschwindigkeiten und Positionen der Elektronen.

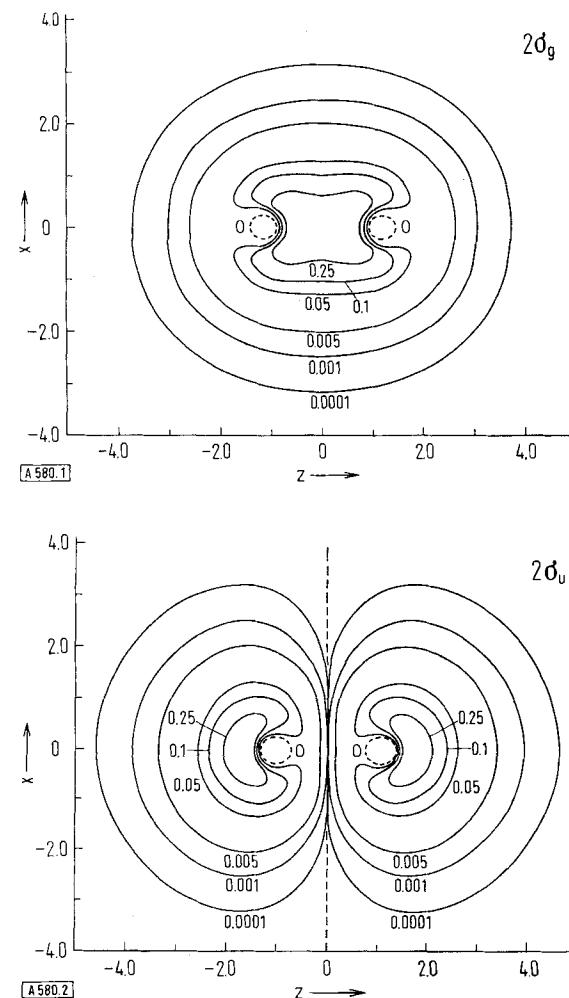
Ich war stets der Auffassung, daß ein wahres AO oder MO eines Elektrons (manchmal gebrauchte ich den Ausdruck „bestes“ AO oder MO) in der erwähnten Weise mit einem selbstkonsistenten Feld im Zusammenhang stehen muß. In der Regel wird der Begriff „Orbital“ jedoch für mathematische Funktionen verwendet, die lediglich Näherungen dieser wahren AOs oder MOs sind.

Für den Fall der MOs sind die sogenannten LCAO-Näherungen (Linearkombinationen von Atom-Orbitalen) recht gut bekannt. Wenn man jedoch die elektronischen Grund- oder Anregungszustände von

[a] Mit Ausnahme gewisser unendlich dünner Knotenflächen.

Atomen oder Molekülen im AO- oder MO-Schema diskutiert, so stellt man sich dabei tatsächlich wahre AOs oder MOs vor, die existieren müssen, ob wir nun ihre genauen Formen kennen oder nicht. Daher möchte ich dafür plädieren, daß in der Konzipierung des Begriffs „Orbital“ das wahre exakte SCF-AO oder SCF-MO Bezugsgröße bleibt<sup>[b]</sup>.

Die Abbildungen 1 bis 5 zeigen Konturenkarten der wahren exakten Valenzschalen-MOs des Sauerstoff-Moleküls wie sie im Laboratory of Molecular Structure and Spectra an der Universität Chikago berechnet wurden. In diesen „MO-Portraits“ bedeuten die Zahlen an den Konturlinien die Quadrate der MO-Werte. Diese Angaben sind außerordentlich wertvoll, da die Quadrate der Orbital-Werte an jedem beliebigen Punkt des Raumes proportional zur Wahrscheinlichkeit sind, das fragliche Elektron dort anzutreffen. Die Abbildungen 1 bis 5 geben also richtiger die Wahrscheinlichkeitsdichten, nicht aber die MOs selbst wieder. Weitere derartige „Portraits“ sind mittlerweile interpretiert und veröffentlicht worden<sup>[2]</sup>. Die zur



[b] Im Hinblick darauf, daß auch ein Satz genauerer Orbitale noch einem selbstkonsistenten Feld – das dann allerdings genau wie die Orbitale nur ein genähertes ist – zugeordnet sein kann, bezeichnet man gewöhnlich (so auch meine Chikagoer Kollegen) wahre exakte (oder nahezu exakte) SCF-Orbitale als Hartree-Fock-Orbitale. Liegen Atom- oder Molekülzustände mit von Null verschiedenem Spin vor, so gibt es weitere Komplikationen.  
 [2] A. C. Wahl, Science (Washington) 151, 961 (1966); W. M. Huo, J. chem. Physics 43, 624 (1965).

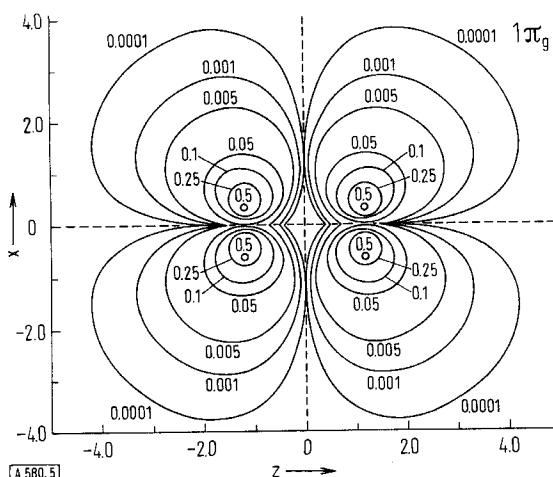
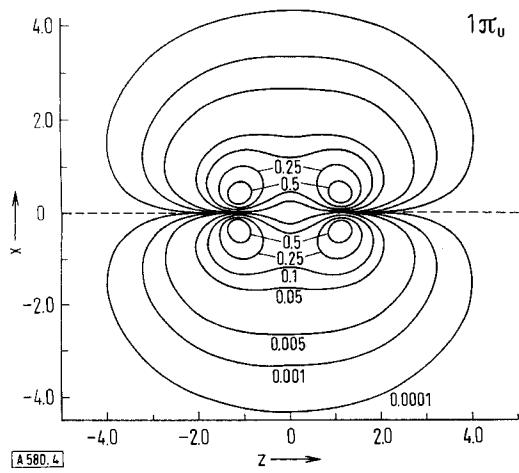
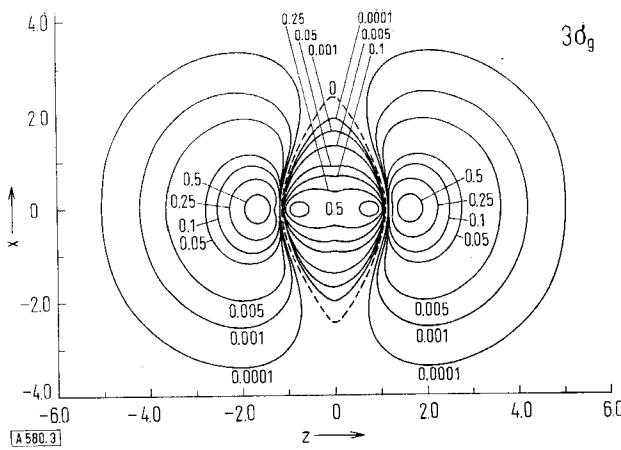


Abb. 1-5. Spektroskopische MOs der Valenzschalen-Elektronen des Sauerstoff-Moleküls. Die Zahlen an den jeweiligen Konturlinien bedeuten Quadrate der MO-Werte. Jede punktierte Linie markiert eine Grenze zwischen positiven und negativen Bereichen eines MOs. [Nach P. E. Cade, G. L. Malli u. A. C. Wahl; bisher unveröffentlicht.]

Erstellung von MO-Portraits erforderlichen Rechnungen sind außerordentlich umfangreich und setzen große Computer voraus. Die vielen an diesen Arbeiten beteiligten Personen werde ich später vorstellen.

Jedem Orbital – sei es AO oder MO – ist ein konkreter Energiebetrag zugeordnet. Diese Orbital-Energie versteht man am besten als die Energie, die aufzuwenden ist, um das betreffende Elektron gänzlich aus dem Orbital in den freien Raum zu überführen.

Die Orbitale mit niedrigster Energie sind diejenigen, welche Bereiche in größter Kernnähe (im Fall der MOs: größte Nähe zu einem oder mehreren Kernen) bevorzugen.

In dem von mir so bezeichneten Normalzustand eines Atoms oder Moleküls (meist jedoch Grundzustand genannt) sind die Elektronen in den zur Verfügung stehenden Orbitalen mit niedrigster Energie angeordnet (Bohr<sup>[1]</sup> nannte diesen Zustand den „permanenten“). Leere Orbitale, auf höherer Energiestufe als der Normalzustand und vorzugsweise in größerer Entfernung vom Kern (oder von den Kernen), gibt es in großer Zahl. Sobald einem Elektron durch Zug oder Stoß genügend „Extraenergie“ zugeführt wird, kann es in jedes beliebige dieser Orbitale gelangen. Diese normalerweise leeren AOs oder MOs werden als angeregte Orbitale bezeichnet; wurden ein oder mehr Elektronen eines Atoms oder Moleküls in diese angeregten Orbitale übergeführt, so bezeichnet man das Atom oder Molekül als „angeregt“. Solche angeregte Zustände von Atomen oder Molekülen haben – von Ausnahmen abgesehen – nur kurze Lebensdauer. Angeregte Moleküle verlieren ihre Anregungsenergie im allgemeinen durch Stöße mit anderen Molekülen oder durch Aussendung elektromagnetischer Strahlung (IR-, sichtbare, UV- oder Röntgen-Strahlung). Eine genaue Analyse der Wellenlängen solcher Strahlung liefert wichtige Aussagen über Gestalt und Energie der beteiligten Orbitale und auch über andere Eigenschaften des Atoms oder Moleküls im Grundzustand und in den Anregungszuständen.

Ein bedeutsamer Aspekt der Bohrschen Atomtheorie war das Aufbauprinzip (1922), wonach bei sukzessivem Zusatz von Elektronen zu einem Atomkern im Normalfall die ersten Elektronen in die energetisch tiefsten, die folgenden in die nächsthöheren Bahnen eingebaut werden, usw. Auf diese Weise konnte Bohr als erster eine Erklärung für den sukzessiven Aufbau der Elektronenschalen und für das Periodensystem geben. In der modernen Quantenmechanik gilt eine analoge Beschreibung, lediglich sind die Bahnen durch die Orbitale zu ersetzen. In der zur Beschreibung von Molekülstrukturen benutzten MO-Methode wird das Aufbauprinzip in analoger Weise herangezogen; hier werden Elektronen sukzessive in Molekül-Orbitale eingeführt.

Es gibt aber auch eine andere Methode zur Beschreibung von Molekülen, die sogenannte Valence-Bond-Methode. Diese VB-Methode wurde von Heitler und London für das Wasserstoff-Molekül geschaffen und insbesondere von Slater und Pauling weiterentwickelt. Nach dieser Methode wird ein Molekül als aus Atomen zusammengesetzt betrachtet, und die Elektronenstruktur des Moleküls mit Hilfe der Atom-Orbitale beschrieben. Dieser Ansatz, den ich die Atom-Orbital-Methode<sup>[c]</sup> nennen möchte,

[c] Wenn man von Valence-Bond-Methode spricht, so legt man die Betonung auf die chemische Bindung und damit auf einige wenige Elektronenpaare, die nach der Vorstellung von Heitler und London die Atome zusammenhalten, wogegen in Wirklichkeit auch Wechselwirkungen der anderen Elektronen für die Stabilität eines Moleküls erhebliche Bedeutung haben.

ist eine vollwertige Alternative zur MO-Methode, die ein Molekül als eine eigene Einheit, nicht aber als bloßes Compositum von Atomen ansieht.

Die AO-Methode fand zunächst bei den Chemikern Anklang, da sie sich leichter in die vertraute Denkweise einpassen ließ. Jedoch hat sich mehr und mehr gezeigt, daß die MO-Methode einem detaillierteren Verständnis der Elektronenstruktur von Molekülen förderlicher ist, insbesondere wenn umfangreiche theoretische Berechnungen gemacht werden müssen, wie sie jetzt mit Digital-Großrechenanlagen möglich sind. Auch zur Erklärung der Molekülspektren und so des photochemischen Verhaltens, dem wachsendes Interesse, aber auch wachsendes Verständnis begegnet, ist die MO-Methode weitaus besser geeignet.

Ich habe gerade behauptet, daß AO- und MO-Methode gleichwertige Alternativen seien, obgleich sie sich nach Verständnis- und Anwendungsschwierigkeiten unterscheiden. Warum aber ist nicht eine Methode falsch, die andere richtig? Das hängt, grob gesprochen, damit zusammen, daß beide Methoden nur Näherungslösungen der vollständigen Gleichungen, die das Verhalten von Molekülen mit mehr als einem Elektron beschreiben, darstellen. Um die exakten Lösungen zu erhalten, sind nach beiden Methoden sehr komplizierte Rechnungen erforderlich.

Diese Situation mag aus dem Vergleich eines Atoms mit einem Planetensystem erhellen: In einem Planetensystem ist die Sonne unvergleichlich größer als irgendeiner der Planeten; die von ihr ausgehende Gravitationsanziehung ist somit unvergleichlich größer als die geringe Gravitationswirkung der Planeten aufeinander. Damit kann man die Bahnbewegung jedes Planeten praktisch so berechnen als sei seine Bewegung von der Bewegung der anderen Planeten unabhängig. Die geringen Einflüsse der anderen Planeten können dann mit befriedigender Genauigkeit mit Hilfe der sogenannten Störungstheorie erfaßt werden. Aber auch hier war es bisher nicht möglich, mathematisch eine unbedingt exakte Lösung zu finden, die für einen sehr langen Zeitraum gültig ist. Die gleiche Feststellung gilt für jeden Fall, für den mehr als zwei Objekte Kräfte aufeinander ausüben. Eine solche Situation nennt man ein Mehrkörperproblem.

Wenn gleich bei einem Sonne-Planeten-System der Verzicht auf die Lösungen des Mehrkörper-Problems nicht sehr viel bedeutet, wiegt dieser bei einem Atomkern-Elektronen-System aus zwei Gründen schwerer:

1. Die Elektronen eines Atoms, obgleich nicht gerade dicht gepackt, sind erheblich näher beieinander als die Planeten eines Planetensystems; 2. Die zwischen Elektronen wirksamen Kräfte sind – obgleich kleiner als die zwischen Kern und Elektronen – zu groß, um als kleine Störungen behandelt werden zu können. Diese Schwierigkeiten existierten in der alten Quantentheorie der Elektronenbahnen, und ähnliche Schwierigkeiten erwachsen auch noch in der modernen Quantenmechanik für die Orbitale.

Die Störungstheorie ist sowohl für die Bohrsche Theorie als auch für die Quantenmechanik von Wert; aber

eine einfache Lösung des Mehrkörper-Problems ist durch sie nicht möglich. Somit wird klar, daß es über alle Maßen schwierig ist, eine ausreichend exakte Kenntnis der Elektronenstruktur von Atomen und besonders von Molekülen zu erlangen, es sei denn, es handle sich um Einelektronen-Systeme wie das Wasserstoffatom oder das positiv geladene Wasserstoffmolekül. Für diese beiden Beispiele ist das AO bzw. MO eine exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung. Die Berechnung des  $H_2^+$ -Grundzustands durch *Burrau*<sup>[3]</sup> ist das erste Beispiel einer nahezu exakten Berechnung der Gestalt eines wahren MO.

Wir werden also mit der Tatsache konfrontiert, daß die Beschreibung einer Atom- oder Molekülstruktur, indem man jedem Elektron ein Orbital zuordnet, in der Regel bei weitem nicht exakt ist. Diese Beschreibung ist aber dennoch gut genug, um außerordentlich nützlich zu sein; bei Atomen ist sie ausreichend, um in groben Zügen die Atomstruktur, das Periodensystem der Elemente und die Atomspektren zu erklären. Ähnliches gilt für MOs und Molekülstruktur.

Eine Beschreibung der Elektronenstruktur mit einem einzigen Satz von Orbitalen nennt man Modell der unabhängigen Teilchen. Dieses Modell ist ziemlich exakt für die Bahn eines um eine Sonne umlaufenden Planeten, bietet aber eine nur grobe Näherung für die dichter gepackten Elektronen eines Atoms oder Moleküls mit stärkeren Teilchen-Wechselwirkungen.

Was also noch berücksichtigt werden muß, ist die sogenannte Elektronen-Korrelation. Da die Orbitale unter Annahme einer mittleren Wechselwirkung eines Elektrons mit allen anderen Elektronen erhalten werden, muß die einfache Orbital-Beschreibung erheblich korrigiert werden, da sich die Elektronen zeitweise näherkommen, zeitweise weiter voneinander entfernen als dem mittleren Abstand entspricht; damit ändern sich – und zwar ganz erheblich – die zwischen ihnen wirkenden Kräfte.

Lassen Sie uns nun zur Frage zurückkehren, wieso zwei scheinbar so sehr verschiedene Methoden wie die AO- und die MO-Methode so brauchbare Bilder von der Elektronenstruktur der Moleküle im Grundzustand und so eine Hilfe für das Verständnis der chemischen Bindung bieten können. Die Antwort ist, daß beide Methoden, um exakte Beschreibungen zu liefern, ganz erhebliche Korrekturen bezüglich der Elektronen-Korrelation erfahren müssen. Da die beiden Methoden nun in der Tat so sehr verschieden sind, müssen sie als konträre Grenzfälle verstanden werden; die richtige Beschreibung liegt zwischen den Aussagen der beiden Methoden. Zu einer umfassenden Bewertung der beiden Methoden müßte viel mehr gesagt werden als hier möglich ist. Dennoch darf man schon so behaupten, daß die MO-Methode die geeigneter ist, nicht bloß als Basis für nahezu exakte Rechnungen – so weit eben Näherungen nach der Unabhängigen-Teilchen-Methode führen –, sondern auch insofern als

[3] Ø. *Burrau*, Kgl. danske Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. 7, 1 (1927).

Elektronen-Korrelationen berücksichtigt werden können<sup>[4]</sup>.

Ich möchte zunächst noch auf die historische Entwicklung der MO-Idee Anfang der zwanziger Jahre, also vor der Zeit der modernen Quantenmechanik, eingehen. Obwohl schon *Bohr* in seinen frühen Arbeiten<sup>[1]</sup> Molekülmodelle vorschlug, bei denen Paare von Elektronen auf Kreisbahnen zwischen zwei Atomen umlaufen und so eine chemische Bindung bewirken sollten, erwiesen sich spätere Berechnungen nach diesem Modell, selbst für den einfachsten Fall des Wasserstoffmoleküls, als Fehlschläge – ganz im Gegensatz zur bewährten Bohrschen Theorie des Wasserstoffatoms.

Andererseits konnten Anfang der zwanziger Jahre Molekülspektroskopiker zeigen, daß Elektronenzustände angeregter zweiatomiger Moleküle in verschiedener Hinsicht denen von Atomen ähnelten, also auf dieser Basis erklärt werden konnten<sup>[5, 6]</sup>. Dieser experimentelle Befund legte den Schluß nahe, daß sich die Elektronen der Moleküle, recht ähnlich den Elektronen der Atome, auf etwas Bahnähnlichem bewegen und daß auch für Moleküle so etwas Ähnliches wie ein Aufbauprinzip gilt.

Meine eigenen Arbeiten von 1923 bis 1925 im Jefferson Physical Laboratory an der Harvard University waren zunächst ganz darauf gerichtet, die Spektren zweiatomiger Moleküle im sichtbaren und im UV-Bereich, die sogenannten Bandenspektren, zu verstehen. Beim Einarbeiten in dieses mir gänzlich neue Gebiet hatte ich die Hilfe von Professor *F. A. Saunders* in experimenteller Spektroskopie und von Professor *E. C. Kemble* in der Quantentheorie. Sehr großen Nutzen zog ich aus der Korrespondenz mit Professor *R. T. Birge* (University of California).

Es ist bemerkenswert, daß seinerzeit die Grundlagen der Spektroskopie und die Theorie der molekularen Elektronenstrukturen fast ausschließlich von Physikern erforscht wurden. (Bis zur Gründung des „Journal of Chemical Physics“ erschienen daher meine Arbeiten auch in „Physical Review“ oder in „Reviews of Modern Physics“). Heutzutage obliegen diese Arbeitsgebiete, gleichwie die neueren spektroskopischen (ESR, NMR usw.), die allesamt in physikalischen Laboratorien geschaffen wurden, weitgehend und in erster Linie dem Chemiker. Diese Umstände erklären, weshalb ich – obgleich meine akademischen Diplome als „Bachelor of Science“ und „Doctor of Philosophy“ in Chemie erworben wurden – lange als Mitglied physikalischer Abteilungen rangierte, und zwar als Molekülphysiker. Erst in jüngster Zeit wurde ich auch formell in chemische Abteilungen aufgenommen, was man gewissermaßen als symbolischen Akt für den Übertritt der Molekülspektroskopie und der MO-

[4] Für einige einfache Beispiele zweiatomiger Moleküle siehe *G. Das u. A. C. Wahl*, J. chem. Physics 44, 87 (1966); *G. Das*, ibid. 46, 1568 (1967).

[5] Näheres sowie Literaturhinweise findet man in dem Beitrag „Molecular Scientists and Molecular Science: Some Reminiscences“, J. chem. Physics 43, S. 2–11 (1965).

[6] Siehe die Einleitung des „Report on Molecular Orbital Theory“, J. Chim. physique 46, 497 (1949), und die dort gegebenen Zitate.

Theorie aus dem Lager der Physik in das Lager der Chemie ansehen darf. Natürlich ruhen die Fundamente der Methoden im Grenzgebiet zwischen Physik und Chemie.

Nun zurück zu meinen ersten Versuchen, die Bandenspektren zweiatomiger Moleküle zu verstehen! Ein derartiges Spektrum ließ sich jeweils in einzelne Strukturtypen zerlegen, was auf die Existenz verschiedener Typen molekularer Elektronenzustände hinwies. Überdies schienen sich diese einzelnen Typen hinsichtlich der Drehimpuls-Eigenschaften<sup>[d]</sup> zu unterscheiden, in gleicher Weise wie dies für die atomaren Elektronenzustände nach der Bohr-Sommerfeldschen Theorie galt. Einer Anregung *Birges* folgend, bezeichnete ich diese Zustände mit S, P, D, benutzte also die gleichen Symbole wie für die atomaren Zustände, obwohl die hier mit dem Symbol belegte charakteristische Größe nicht dem Gesamtdrehimpuls für ein Orbital (wie bei den Atomen), sondern lediglich der Axialkomponente des Drehimpulses entsprach.

Mit dem Aufkommen der Quantenmechanik um 1926 ließen sich die Unzulänglichkeiten der alten Quantentheorie des Atoms rasch beseitigen, und damit zugleich das Hindernis, Moleküle in ernsthafter Weise zu behandeln. Unter anderem wurden die atomaren Elektronenbahnen durch die Atomorbitale verdrängt; die Bezeichnung „Orbital“ wurde allerdings erst 1932 geschaffen.

Mein Freund *Friedrich Hund*, den ich erstmals 1925 in Göttingen sah, und mit dem ich damals, 1927 und später, viele Diskussionen führte, wendete die Quantenmechanik zu einem detaillierten Verständnis der Atome und ihrer Spektren und später auch der Spektren und Strukturen der Moleküle<sup>[5]</sup> erfolgreich an. Mit den Mitteln der Quantenmechanik löste er rasch die Probleme der Spektren zweiatomiger Moleküle, desgleichen klärte er wichtige Aspekte der Beziehungen Atom–Molekül sowie der chemischen Bindung. *Hund* selbst schlug 1928 die heute üblichen Symbole  $\Sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\Delta$  für die Elektronenzustände zweiatomiger Moleküle vor, die ich mit S, P, D bezeichnete. Der Begriff „Molekül-Orbitale“ begann allmählich klarer zu werden, nämlich als Aufenthaltsbereiche von Molekülelektronen, so wie dies die Atomorbitale für Atomelektronen vorstellen. Die MO-Theorie lief lange unter dem Namen Hund-Mulliken-Theorie, um so auf den wesentlichen Beitrag von *F. Hund* zur ersten Entwicklung hinzuweisen.

Ich habe bereits betont, daß ein wahres AO oder MO genau den Zustand eines Elektrons beschreiben muß, das unter dem Einfluß des mittleren elektrischen Feldes aller anderen Elektronen steht, die sich sämtlich in exakten Self-consistent-field-Orbitalen befinden. Für MOs gibt es aber auch einige recht brauchbare Näherungen zur exakten Lösung. Diese Näherungen können vereinfachend nach dem Grad der Lokalisierung oder Delokalisierung charakterisiert

[d] Die charakteristischen Merkmale der Spektren zweiatomiger Moleküle werden durch die Molekülschwingungen und -rotationen bestimmt; die feinere Struktur hängt aber von Kopplungen zwischen Molekülrotation, Elektronen-Bahnmoment und Elektronen-Spinmoment ab.

werden. Die reinste und exakteste MO-Methode, die zu wahren MOs frt, arbeitet mit maximaler Delokalisierung, wobei sich jedes MO in gewissem Grade<sup>el</sup> ber das gesamte Molekül erstreckt. Diese wahren MOs möchte ich als spektroskopische MOs bezeichnen, da sie zum Verständnis der Elektronenspektren von Molekülen von besonderer Bedeutung sind. Von gleicher Bedeutung sind sie für das Verständnis von Ionisationsvorgngen; jeder einfache Ionisationsprozeß entspricht der Herausnahme eines Elektrons aus einem bestimmten spektroskopischen MO.

Einige mit mehr oder weniger lokalisierten MOs arbeitende MO-Methoden sind zwar weniger exakt, aber dennoch besonders für das Verständnis und die Beschreibung der chemischen Bindung vorteilhaft. Wenn man mit einer Methode für lokalisierte MOs beginnt, dann in ein oder mehreren Schritten eine Delokalisierung und endlich die Elektronen-Korrelation einführt, so gewinnt man auf diese Weise oft Einblick in die chemischen Konsequenzen vom Verhalten der Elektronen. Die Sätze der am stärksten lokalisierten MOs enthalten einerseits Bindungs-MOs, die zwischen zwei, oder manchmal zwischen drei und vier Atomen lokalisiert sind, und andererseits MOs, die derartig lokalisiert sind, daß sie praktisch AOs (oft

chemische MOs nennen (oder auch nur chemische Orbitale, da ja einige der hierher gehörenden Orbitale in der Tat AOs sind). Für einfache Moleküle bedeuten die Elektronen in chemischen MOs das denkbar treffendste quantenmechanische Gegenstück zum Bild von den bindenden und einsamen Elektronenpaaren und den inneren Schalen, wie es *G. N. Lewis* in seiner bewundernswerten vor-quantenmechanischen Valenztheorie geschaffen hat. Im Sinne der chemischen MOs befinden sich Elektronen der inneren Schalen und einsame Elektronenpaare in AOs.

Hund hat in einer Arbeit [7] über die chemische Bindung als erster die Bezeichnungen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung eingeführt: eine Einfachbindung ist eine  $\sigma$ -Bindung, eine Doppelbindung ist eine  $\sigma$ - plus eine  $\pi$ -Bindung [8], eine Dreifachbindung eine  $\sigma$ - plus zwei  $\pi$ -Bindungen; jeder Bindung entspricht ein Elektronenpaar, das in einem Bindungs-MO im unmittelbaren Bereich der beiden gebundenen Atome lokalisiert ist. Während man – wie gesagt – zu einem umfassenden Verständnis die Einflüsse aller Elektronen berücksichtigen muß, verhilft die Diskussion der allein in lokalisierten Bindungs-MOs angeordneten Elektronen zu einem guten Verständnis der wichtigen Aspekte der chemischen Bindung, beispielsweise der Möglichkeit nahezu freier Rotation um Einfachbindungen und der Fest-

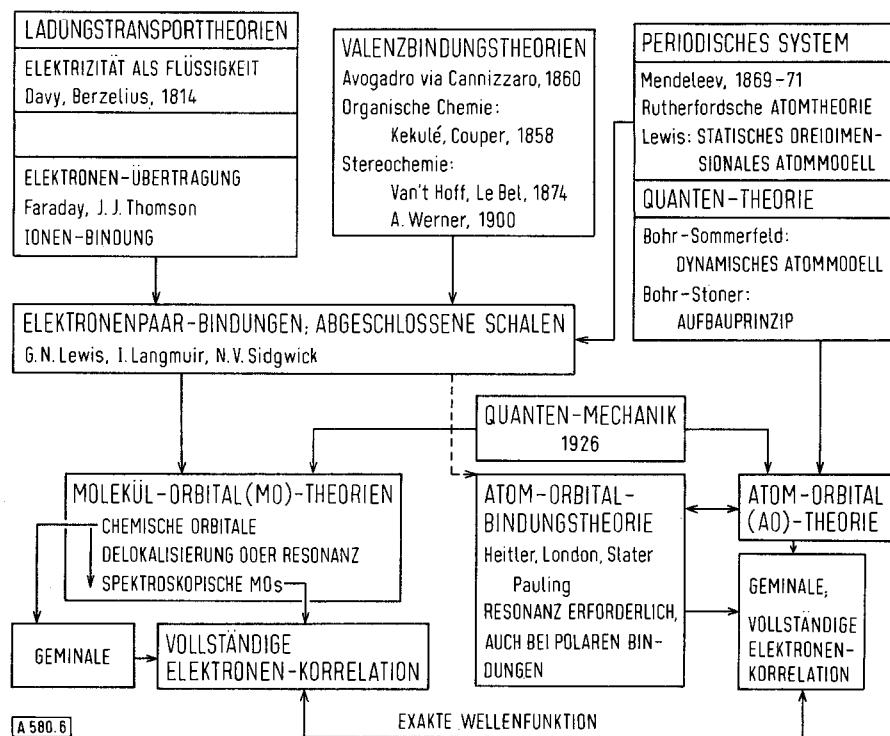


Abb. 6. Schematische Darstellung zur historischen Entwicklung der AO- und MO-Theorien molekulärer Elektronenstrukturen und zu exakten Wellenfunktionen. [Nach R. S. Mulliken, Silliman-Lectures 1965 an der Yale-Universität; bisher unveröffentlicht.]

allerdings Hybriden) an einem Einzelatom gleichkommen. Das heißt, ein AO kann demnach als ein sehr spezieller und einfachster Fall eines MO angesehen werden. Diese lokalisierten MOs möchte ich

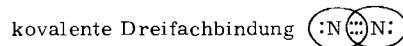
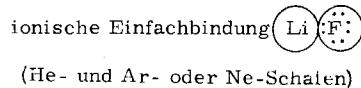
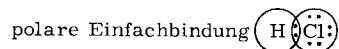
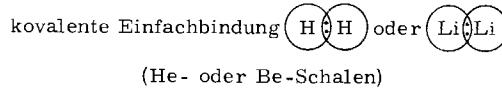
[e] In Wirklichkeit sind meist einige (oder gar die meisten) MOs hauptsächlich oder praktisch ganz in der Nähe einzelner Atome oder Atomgruppen lokalisiert.

[7] E. Hund, Z. Physik 73, 1 (1931).

[7] F. Hund, Z. Physik 73, 1 (1931).  
 [f] Nach ursprünglicher Definition, gültig für zweiatomige (=lineare) Moleküle, sind  $\pi$ -Orbitale zweifach entartet, d.h. es gibt zwei  $\pi$ -Orbital-Arten, die sich lediglich hinsichtlich einer 90°-Drehung um eine Zylinderachse unterscheiden. – Im Fall einer Doppelbindung wird lediglich eines dieser Orbitale benutzt; das andere existiert nicht als solches, sondern ist mit  $\sigma$ -Orbitalen gemischt. Die  $\pi$ -Orbitale der Doppelbindungen sollten also unbedingt anders benannt werden.

legung der gebundenen Atome und ihrer Nachbarn in einer Ebene im Fall einer Doppelbindung.

In den Abbildungen 6 bis 8 wurde versucht, neben anderem Historisches die Beziehungen zwischen der Lewisschen Valenztheorie und der MO-Theorie anschaulich darzustellen. Abbildung 6 ist ohne Erläuterung verständlich; sie soll vor allem zeigen, wie Lewis den althergebrachten Konflikt zwischen Ionen- und Ladungsübertragungs-Theorien der chemischen Bindung einerseits und Vorstellungen von der Bindung gleicher Atome (z. B. H–H in H<sub>2</sub> oder C–C in C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) andererseits löste. Lewis symbolisierte jede

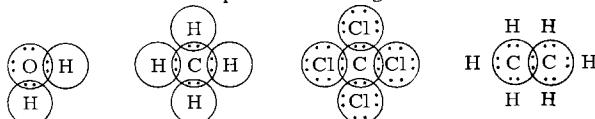


(„einsames Ionenpaar“ an jedem N)

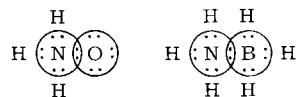
Lewis'sche Regeln

1. Bindungen werden durch gemeinsame Paare von Valenzelektronen bewirkt  
2. Jeder Atomrumpf kommt (durch Aufnahme, Abgabe oder Anteiligkeit von Elektronen) zu einer abgeschlossenen Zweier- oder Achterschale

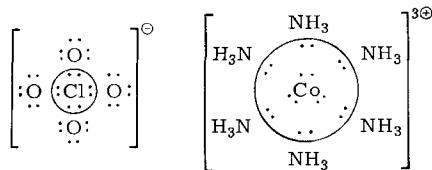
polare Bindungen



Donator-Bindungen (H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>→O; H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>→BH<sub>3</sub>)



Komplex-Ionen



Die vier Bindungstypen

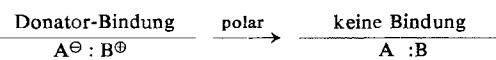
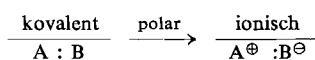
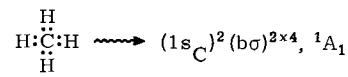
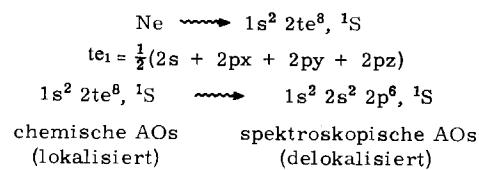


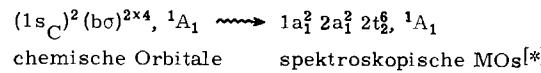
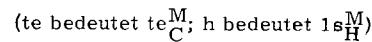
Abb. 7. Molekülformeln gemäß der Lewisschen Bindungstheorie, darunter Beispiele für die Elektronenpaar- oder Elektronenketten-Auffüllung durch anteilige Elektronen. [Nach R. S. Mulliken, Silliman-Lectures 1965 an der Yale-Universität.]

Bindung durch zwei zwischen den fraglichen Atomen placierte Elektronen; im Fall polarer Bindung wurde dabei das Elektronenpaar näher zum einen der beiden Atome gezeichnet. Die Abbildung 7 gibt dann Beispiele für Lewis-Strukturen wieder, darunter für Koordinationsverbindungen wie NH<sub>3</sub>·BH<sub>3</sub> oder (dem erst später von Sidgewick gefundenen) Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup>. In Koordinationsverbindungen werden die einsamen Elektronenpaare der Donator-Moleküle, z. B. NH<sub>3</sub>, teilweise mit Molekülen oder Ionen wie BH<sub>3</sub> bzw. CO<sup>3+</sup>, die Elektronenmangel aufweisen, geteilt; es bilden sich „dative bonds“ oder partielle „dative bonds“ aus.

Lewis benutzte ein Aufbauprinzip nach Elektronenschalen (hauptsächlich Paare und Oktette), wobei die Elektronenschalen teilweise durch gemeinsame Elek-



$$b\sigma_1 = a te_1 + b h_1, a > b$$



$$1a_1 = 1s_C + \dots; 2a_1 = a' 2s_C^M + \frac{1}{2}b' (h_1 + h_2 + h_3 + h_4), a' > b'$$

$$(2t_2)_x = a'' 2p_x_C^M + \frac{1}{2}b'' (h_1 + h_3 - h_2 - h_4), a'' < b''$$

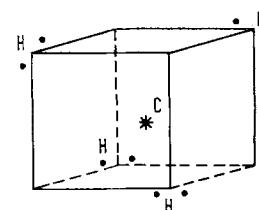
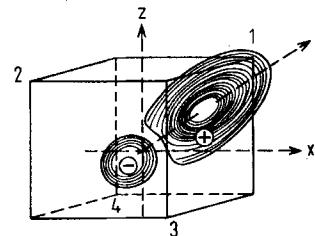


Abb. 8. Chemische und spektroskopische MOs, am Beispiel des Neon-Atoms und des Methan-Moleküls. [Nach R. S. Mulliken, Silliman-Lectures 1965 an der Yale-Universität.]

[\*] Die Notwendigkeit, bei chemischen MOs tetraedrisch (sp<sup>3</sup> oder te) hybridisierte Kohlenstoff-MAOs für die vier äquivalenten BMOs zu verwenden, ist zwingend. Diese Notwendigkeit ist beim Übergang zu spektroskopischen MOs (Delokalisierung: die Flexibilität kommt durch Verwendung zweier Verhältniswerte b/a (zustande) nicht mehr gegeben). CCl<sub>4</sub> und CJ<sub>4</sub> werden ähnlich wie CH<sub>4</sub> behandelt; die Werte b/a sind natürlich andere.

tronen gefüllt werden konnten, d.h. ein entsprechendes Elektronenpaar kann gleichzeitig in den Schalen beider Atome mitgezählt werden, wie dies in der Abbildung 7 manchmal angegeben ist. Für die einzelnen Atome waren die Lewisschen Elektronenschalen als dreidimensional zu verstehen – im Gegensatz zu den Bohrschen ebenen Elektronenbahnen – und stehen in dieser Hinsicht der heutigen Quantenmechanik also näher als die Bohrsche Theorie. Allerdings war die Lewissche Theorie allein aus dem Empirischen und Schematischen entstanden und war rein qualitativ, gab also keine Erklärung dafür, wie oder warum sich die Elektronen bewegen oder wie sich die Elektronen zu einer Bindung zwischen den Atomen oder in Paar- und Oktettschalen anordnen sollten. In Bohrs ersten Veröffentlichungen<sup>[1]</sup> finden sich einige dreidimensionale Skizzen zur chemischen Bindung zwischen Atomen (z.B. für H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>); dabei laufen die Elektronen jedes Paars, einander gegenüberbleibend, auf der gleichen Kreisbahn um.

Die Heitler-Londonsche AO-Theorie der chemischen Bindung wird allgemein als quantenmechanisches Gegenstück zur Lewisschen Theorie der Elektronenpaar-Bindung angesehen. Jedoch erlaubt ein Elektronenpaar in einem bindenden MO eine etwa gleich gute Beschreibung im Fall symmetrischer (homöopolarer) Bindung, im Fall polarer Bindung (z.B. in HCl, H<sub>2</sub>O) sogar eine weit bessere.

Eine Rechtfertigung für die letzte Behauptung ergibt sich leicht, wenn man das bindende MO in der LCAO-Näherungsform anschreibt:  $\alpha\chi_a + \beta\chi_b$ , wobei  $\chi_a$  und  $\chi_b$  AOs der Atome a bzw. b sind. Für homöopolare Bindungen gilt  $\alpha = \beta$ , für polare Bindungen  $\alpha \neq \beta$ , je nach Polarität der Bindung (z.B. gilt  $\alpha < \beta$  für ein HCl- und  $\alpha \ll \beta$  für ein NaCl-Molekül, wenn a = H bzw. Na. Für ideal ionisches NaCl würden gelten  $\alpha = 0$  und  $\beta = 1$ ; nun ist aber NaCl nicht rein ionisch gebaut, oder, falls man es so bezeichnen will, muß man ergänzen, daß das Cl<sup>-</sup>-Ion stark polarisiert ist). Somit hat also die MO-Theorie mit chemischen MOs für die Darstellung polarer Bindungen die gleiche Flexibilität wie die Lewissche Theorie, während die AO-Theorie dafür Mischungen von Heitler-London- und Ionen-Bindungen ansetzen muß. Die mit chemischen MOs arbeitende MO-Theorie liefert auch ein Gegenstück zu den Lewisschen einsamen Elektronenpaaren (NH<sub>3</sub> ist ein gutes Beispiel!) und zeigt, wie für diese Elektronen ein Übergang in MOs für polare Bindungen von Koordinationsverbindungen möglich ist.

Abbildung 6 zeigt zunächst, auf welche älteren Quellen sich Lewis mit seiner Bindungstheorie bezogen hat, und dann, wie durch das Aufkommen der Quantenmechanik 1926 via MO-Theorien Fortschritte erzielt wurden; schließlich zeigt Abbildung 6 den zur exakten Beschreibung erforderlichen Schlußschritt, die Elektronen-Korrelation. Desgleichen ist der alternative Weg skizziert, wie man über AO-Atom- und AO-Bindungs-Theorien mit schließlicher Elektronen-Korrelation zu exakten Wellenfunktionen kommt, die – wenn auch nicht unbedingt in der Form – mit den

nach der MO-Theorie gewonnenen Wellenfunktionen übereinstimmt.

Abbildung 8 veranschaulicht für das CH<sub>4</sub>-Molekül, wie chemische und spektroskopische MOs miteinander zusammenhängen, und wie chemische MOs an Stelle spektroskopischer MOs für ein Atom wie Neon herangezogen werden können. Im Bild ist für das Neon-Atom nur eines der vier lokalisierten (oder chemischen) AOs, die sich lediglich in der räumlichen Orientierung unterscheiden, gezeichnet; jedes dieser AOs ist symmetrisch zu einer vom Würfelmittelpunkt nach einer Ecke des Tetraeders 1–2–3–4 laufenden Geraden. Die vier BMOs (Bindungs-MOs) des CH<sub>4</sub> würden – hätte man sie an Stelle der vier Lewisschen Elektronen-Punktpaare gezeichnet – den chemischen AOs des Neon-Atoms recht ähnlich sehen, abgesehen davon, daß die BMOs um ihre Wasserstoffkerne herum etwas weiter ausgreifen. In der Abbildung sind noch LCMAO-Formeln (in LCMAO bedeutet M „modifiziert“, vgl. den Schlußteil dieses Vortrags) dieser BMOs angegeben, desgleichen für die spektroskopischen MOs des CH<sub>4</sub>.

Als nächstes ist auf das einfache LCAO-Verfahren (Linear Combination of Atomic Orbitals) einzugehen, das viele Jahre lang gängigste Verfahren, um zur näherungsweisen Form lokalisierter und delokalisierte MOs zu kommen<sup>[6]</sup>. Für Metallatome führte Bloch 1928 vollständig delokalisierte MOs ein, die sich über das ganze Metall hin erstreckten und näherungsweise durch Linearkombinationen der Valenzelektronen-AOs aller Atome konstruiert wurden. Lennard-Jones wies 1929 auf die Brauchbarkeit einfacher LCAO-Ansätze hin, um Näherungen für Valenzschalen-MOs zweiatomiger Moleküle zu gewinnen; für die inneren Schalen verwendete er AOs<sup>[g]</sup>. Später wies Herzberg darauf hin, daß die Anzahl der Bindungen in einem zweiatomigen Molekül gleich der halben Differenz der Anzahl Elektronen in bindenden MOs (additive Formen, d.h. in  $\alpha\chi_a + \beta\chi_b$  haben  $\alpha$  und  $\beta$  gleiches Vorzeichen) und der Anzahl Elektronen in antibindenden MOs (subtraktive Formen;  $\alpha$  und  $\beta$  mit verschiedenen Vorzeichen) sei. Hückel entwickelte eine außerordentlich einfache LCAO-Rechnung für  $\pi$ -Elektronen-Systeme ungesättigter organischer Verbindungen, eine Methode, die trotz Grobheiten und strenger Beschränkungen für den Organiker seit vielen Jahren ungewöhnlich nutzbringend ist. Aber noch ehe sich die Organiker richtig zu interessieren begannen, hatten Coulson, Longuet-Higgins, Dewar und andere das Thema weiter entwickelt; und besonders Dewar hat sich sehr eindringlich an die Organiker gewendet.

Ich möchte nun nicht länger bei Historischem verweilen, sondern vielmehr einiges über den gegenwärtigen Stand und über die zukünftige Entwicklung sagen. Zunächst eine kurze Schilderung der weiteren Entwicklung der MO-Theorie.

Ich hatte bereits auf die Verwendung der LCAO-Methode bei der etwas groben und näherungsweisen Er-

[g] Die vielleicht erste Anwendung einer solchen LCAO-Beschreibung galt dem H<sub>2</sub><sup>+</sup> (Pauling). Allerdings kann man hier in gleicher Weise von einem Anwendungsbeispiel für die AO- wie auch für die MO-Theorie sprechen.

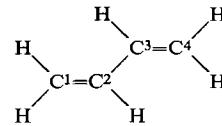
mittlung von MOs für zweiatomige Moleküle, für Metalle und für viele wichtige organische Moleküle (bis vor kurzem allerdings nur unter Berücksichtigung von  $\pi$ -Elektronen) hingewiesen. Von 1932 bis 1935 galt mein Interesse den aufregenden Möglichkeiten, die Elektronenstrukturen und Spektren kleiner mehratomiger Moleküle, die vielfach Prototypen größerer organischer und anorganischer Moleküle sind, zu verstehen. Dabei bediente ich mich der LCAO-Methode und der Symmetrieeigenschaften der Moleküle. Um diese Zeit machte mich *J. H. Van Vleck* darauf aufmerksam, daß man die Bethesche gruppentheoretische Bestimmung irreduzibler Darstellungen von Orbitalen eines Atoms im Kristallverband auf die Klassifizierung von MOs anwenden könne. Für die verschiedenen MO-Typen nahm ich ein Symbol-System, das dem von *Placzek* in einer Arbeit über Raman-Spektren<sup>[8]</sup> (einen Korrekturabzug dieser Arbeit hatte ich mir besorgt) verwendeten sehr ähnlich war. Einen geradezu nach einer MO-Interpretation schreienden Molekültyp stellten die Komplexionen hoher Symmetrie dar. Aber nach einer kurzen Sondierung schob ich dieses Thema auf, gewissermaßen als „Leckerbissen“ für eine spätere Gelegenheit, die allerdings weiter und weiter hingeschoben wurde. In jüngster Zeit haben andere diesem Thema mit der Ligandenfeld-MO-Theorie voll und ganz Gerechtigkeit widerfahren lassen.

Ein Aspekt meiner späteren Arbeiten war die Absolutintensität von Molekül-Spektren, insbesondere von intramolekularen Charge-transfer-Spektren. Daraus erwuchsen Vorstellungen über die Konjugation und Hyperkonjugation organischer Moleküle. Wiederum später, beim Versuch, einige neu gefundene Spektren des in Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln gelösten Jods zu interpretieren, begannen mich die zwischenmolekularen Wechselwirkungen, wobei es unter partiell Elektronen-Transfer von einem Donator- zu einem Akzeptor-Molekül zu einem Molekülkomplex kommt, zu interessieren. In diesem Zusammenhang geriet ich in das Studium intermolekularer Charge-transfer-Spektren. Das Jod-Benzol-Spektrum nach *Benesi* und *Hildebrand* ist das klassische Beispiel für derartige Spektren.

Ich habe alle diese Fakten erwähnt, weil sie in der Entwicklung unseres Verständnisses der Moleküle bei Verwendung immer weniger lokalisierte genauerer MOs eine Rolle spielen. Ich habe bereits gesagt, daß die besten oder wahrsten MOs die vollständig delokalisierten sind. Es ist sehr lehrreich, wenn man mit lokalisierten MOs beginnt, um dann schrittweise durch Delokalisierung zu theoretisch exakteren Beschreibungen zu kommen.

Lassen Sie uns etwa das 1,3-Butadien-Molekül betrachten. Der einfachste Satz chemischer Orbitale müßte hier aus einem K-Schalen-(1s)-Orbital für jedes der vier Kohlenstoffatome, sechs  $\sigma$ -Bindungs-Orbitalen für die C–H-Bindungen, drei  $\sigma$ -Bindungs-Orbitalen für die C–C-Bindungen und zwei  $\pi$ -Bindungs-Orbi-

talen für die C–C-Bindungen bestehen, im Einklang mit der chemischen Formel.



Der  $\pi$ -Elektronen-Anteil an der Gesamtelektronen-Konfiguration würde dann aus zwei Elektronenpaaren in zwei Bindungs-MOs,  $\Phi_{12}$  und  $\Phi_{34}$ , bestehen und sich in der LCAO-Näherung wie folgt beschreiben lassen:

$$\Phi_{12} = a(\chi_1 + \chi_2); \quad \Phi_{34} = a(\chi_3 + \chi_4)$$

Hierbei sind  $\chi_1$  bis  $\chi_4$   $\pi$ -Elektronen-AOs an den Atomen 1 bis 4 gemäß der chemischen Formel. Das Elektronenpaar im MO  $\Phi_{12}$  liefert eine  $\pi$ -Bindung zwischen den Atomen 1 und 2; Analoges gilt für  $\Phi_{34}$  und die Atome 3 und 4.

Eine merklich besser genäherte Wellenfunktion<sup>[9]</sup> erhält man nun, wenn die beiden lokalisierten  $\pi$ -Bindungs-MOs  $\Phi_{12}$  und  $\Phi_{34}$  durch zwei neue vollständig delokalisierte MOs (spektroskopische  $\pi$ -Elektronen-MOs), von denen sich jedes einzelne über sämtliche vier Atome erstreckt, ersetzt werden:

$$\Phi_I = b\chi_1 + c\chi_2 + c\chi_3 + b\chi_4$$

$$\Phi_{II} = b'\chi_1 + c'\chi_2 - c'\chi_3 - b'\chi_4$$

(wobei  $c$  etwas größer als  $b$ ,  $c'$  etwas kleiner als  $b'$  ist; alle vier Größen sind positiv).

Beide MOs,  $\Phi_I$  und  $\Phi_{II}$ , bewirken  $\pi$ -Bindungen zwischen den Atomen 1 und 2 sowie zwischen den Atomen 3 und 4, so daß die  $\pi$ -Bindung insgesamt nicht wesentlich geändert wird. Allerdings führen nun die Elektronen in  $\Phi_I$  zu einer  $\pi$ -Bindung zwischen den Atomen 2 und 3, die Elektronen in  $\Phi_{II}$  aber zu einer Antibindung zwischen den Atomen 2 und 3. Da jedoch  $c > b$  und  $b' < c'$ , überwiegt der Bindungseffekt der  $\Phi_I$ -Elektronen den Antibindungseffekt der  $\Phi_{II}$ -Elektronen; es resultiert also eine gewisse  $\pi$ -Bindung zwischen den Atomen 2 und 3. Ohne Delokalisierung würden die  $\pi$ -Elektronen-Paare in  $\Phi_{12}$  und  $\Phi_{34}$  zu einem reinen Antibindungseffekt (Abstoßung) zwischen den Atomen 2 und 3 geführt haben<sup>[9]</sup>.

Die Delokalisierung äußert sich hier in einer geringfügigen Abnahme der berechneten Energie gegenüber dem Ergebnis einer ohne Delokalisierung durchgeführten Rechnung. Bemerkenswerter aber ist, daß die Delokalisierung für die stabile Anordnung der Atome in einer Ebene verantwortlich ist und Unterschiede im chemischen Verhalten gegenüber dem sonst gleichen, aber nicht delokalisierten System voraussagt. Sind Doppelbindungen wie im Fall des 1,3-Butadiens durch lediglich eine Einfachbindung getrennt, so spricht man von konjugierten Doppelbindungen. Die Sonderigenschaften von Molekülen mit konjugierten  $\pi$ -Elektronensystemen lassen sich allgemein nach der MO-Theorie unter Annahme einer  $\pi$ -Elek-

[8] Zur Klassifikation von Molekülzuständen vgl. *J. chem. Physics* 23, 1997 (1955).

[9] *R. S. Mulliken, J. physic. Chem.* 66, 2306 (1962).

tronen-Delokalisierung verstehen. Die wirklichen Moleküle weisen natürlich Eigenschaften auf, die einer Konjugation oder  $\pi$ -Delokalisierung zugeordnet werden können; d.h. die Verwendung lokalisierter Orbitale liefert eine schlechtere Beschreibung des Molekülstands.

In einer vollständigen Delokalisierungfordernden Beschreibung werden die verschiedenen lokalisierten  $\sigma$ -Bindungs-MOs durch spektroskopische MOs ersetzt, die vollständig delokalisierte und über das gesamte Molekül erstreckte  $\sigma$ -MOs verschiedenen Symmetrietyps darstellen. Diese Endphase der Delokalisierung kann als eine – wenn auch nicht als eine sehr typische oder sehr wichtige – Variante der Hyperkonjugation verstanden werden.

In den dreißiger Jahren versuchte ich über die MOs so viel wie möglich aus qualitativen Energie- und Symmetrie-Betrachtungen sowie aus empirischen Daten, u.a. aus den Molekül-Spektren, abzuleiten. Damals und bis Anfang der vierziger Jahre war die Molekülspektroskopie ein Hauptarbeitsgebiet unseres Laboratoriums, unter der kundigen Leitung insbesondere Dr. Hans Beutlers und später Dr. Stanislaus Mrozowskis. Gegen Ende dieser Arbeitsperiode war es dank der enthusiastischen Mithilfe von Frau C. A. Rieke möglich, per Tischrechenmaschine nach der Hückel-LCAO-Methode zahlreiche Berechnungen zur Hyperkonjugation und über  $\pi$ -Elektronensysteme durchzuführen. Der Inhalt etlicher Laborjournale konnte infolge der durch den Krieg bedingten Aufgaben allerdings nie mehr veröffentlicht werden.

Ein anderes Objekt, das um diese Zeit unser Interesse weckte, waren die Überlappungsintegrale, die bisher jeder mit der Hückel-Methode Arbeitende vernachlässigte, da sie die Rechnungen komplizierten. Nach dem Krieg griff ich dieses Thema wieder auf und veröffentlichte Beiträge über Zusammenhänge zwischen Überlappungsintegralen und chemischer Bindung. Auch andere Unzulänglichkeiten der Hückelschen MO-Rechnung beunruhigten mich [6].

C. C. J. Roothaan kam 1947 als Physik-Doktorand zu mir, von R. de L. Kronig in Delft so gut ausgebildet, daß ich ihn lediglich auf einige Probleme hinweisen konnte, für die Berechnungen von Interesse gewesen wären. Eine seiner Untersuchungen nach der Hückel-Methode galt der Struktur des Äthylen-Moleküls und seiner angeregten Zustände sowie deren Verhalten bei einem Verdrehen des Moleküls. Das Ergebnis dieser theoretischen Rechnungen bekräftigte den qualitativ gezogenen Schluß, daß das tordierte Äthylen-Molekül durch Hyperkonjugation erheblich stabilisiert wird. Ich wollte Roothaan dazu bewegen, seine Promotionsarbeit über Hückel-Berechnungen an substituierten Benzolen zu machen. Aber nachdem er einige sehr gute Berechnungen dazu ausgeführt hatte, revoltierte er gegen die Hückel-Methode, warf seine ausgezeichneten Ergebnisse beiseite und entwickelte im Zuge seiner Promotion ganz selbständig seine heute allgemein bekannte LCAO-SCF (Self Consistent Field)-Methode für die alle Elektronen umfassenden Berechnungen von Atom- und Molekül-Wellenfunktionen. Diese

Methode wird heute wohl allgemein als die Hartree-Fock-Roothaan-Methode bezeichnet. Nach kurzem Aufenthalt an der Catholic University kehrte Roothaan in unseren Kreis zurück, wo er den nicht zu zügelnden Ehrgeiz entwickelte, die sich dann als fast unvorstellbar schwierig erweisende Berechnung von Elektronen-Abstoßintegralen zu meistern. Diese Abstoßungsintegrale waren mit die Haupthindernisse auf dem Weg, die MO-Theorie von einer darstellenden und halb-empirischen zu einer mehr quantitativ exakten Theorie auszubauen.

Andere sehr bedeutende Arbeiten aus dieser Zeit und zu diesen Problemen stammten von Klaus Ruedenberg, der seither sehr viel zu einem tieferen Verständnis der chemischen Bindung beigesteuert hat.

Ich möchte kurz auf die rein theoretische Berechnung von Molekül-Strukturen und -Eigenschaften zurückkommen, zunächst aber noch eine andere Entwicklung erwähnen, die sehr viele Früchte gezeitigt hat. Robert Parr verbrachte den Sommer 1949 in Chicago, wo wir gemeinsam interessante Anwendungen der semiempirischen LCAO-SCF-Methode unter alleiniger Berücksichtigung von  $\pi$ -Elektronen (die Pionierarbeit hierzu war 1939 von Goepert-Mayer und Sklar geleistet worden) auf organische,  $\pi$ -Elektronen enthaltende Moleküle durcharbeiteten. Wenig später entwickelte Parr zusammen mit Pariser die Pariser-Parr-Methode zur Behandlung von  $\pi$ -Elektronensystemen, die (zusammen mit der ziemlich ähnlichen Methode von Pople) eine gewaltige Verbesserung der Hückel-Methode bedeutete und sich zum besseren Verständnis wichtiger Moleküle der organischen Chemie und der Biochemie als außerordentlich nützlich erwies.

Ende der vierziger Jahre stand es noch keineswegs fest, ob wirklich exakte theoretische Berechnungen an Molekülen durchführbar sein würden, und wir waren froh, mit semi-empirischen Methoden<sup>[10]</sup> weiterzukommen. Wir wußten nicht, daß große Digital-Rechner bald zur Verfügung stehen und hinsichtlich Größe und Verwendungsbereich rasch verbessert werden würden, um so die von der Theorie ausgehende Rechnung zu einem Mittel zu machen, das mit dem Laboratoriums-Experiment zu konkurrieren beginnt, ja in einigen Fällen bereits darüber hinausgeführt hat. Der Rest dieses Vortrags soll von dem bereits erzielten Fortschritt auf dem Rechensektor handeln.

Was ich Ihnen nun vortragen werde, ist nicht Ergebnis meiner Bemühungen, sondern der meiner Chicagoer Mitarbeiter. Ich möchte dabei betonen, daß ich es mir aus Zeitmangel versagen muß, näher auf die ebenfalls wichtigen Untersuchungen vieler anderer in anderen Arbeitskreisen und anderen Ländern einzugehen; ich hoffe, daß mir jene Leute diese Unterlassungssünde verzeihen werden.

Lassen Sie mich kurz – mit geringfügigen Abweichungen – eine Arbeit von 1958<sup>[11]</sup> zitieren, die allerdings

[10] R. S. Mulliken, Chem. Reviews 41, 201 (1947).

[11] R. S. Mulliken u. C. C. J. Roothan: „Broken Bottlenecks and the Future of Molecular Quantum Mechanics“, Proc. nat. Acad. Sci. (USA) 45, 394 (1959).

infolge der raschen Entwicklung größerer und besserer Computer bereits überholt ist:

»Dirac hat einmal geäußert, daß im Prinzip die gesamte Chemie in den Gesetzen der Quantenmechanik verborgen liege, die mathematischen Schwierigkeiten aber eine praktische Nutznießung ausschließen würden . . .

In den Jugendjahren der Quantenmechanik befaßten sich viele der besten theoretischen Physiker mit Molekülberechnungen, hoffend, mit diesem neuen Werkzeug „Quantenmechanik“ Moleküleigenschaften verstehen und erklären zu können. Aber mit Ausnahme der allereinfachsten Fälle, denen des Helium-Atoms und des Wasserstoff-Moleküls, erwiesen sich die Berechnungen als kompliziert und mühsam, ohne mehr als rohe Näherungswerte herzugeben. Enttäuscht und abgeschreckt wandten sich viele Theoretiker anderen Problemen zu.

Das vielleicht schwierigste Hindernis lag in der numerischen Bestimmung gewisser Integrale, welche die Abstoßungsenergien zwischen Elektronen aus verschiedenen Orbitalen repräsentieren. Nach den ersten Jahren der Quantenmechanik galt die Mühe vieler japanischer, englischer und amerikanischer, aber auch anderer Forscher der Lösung dieser schwierigen Integrale; aber erst in den fünfziger Jahren wurde ein wirklich greifbarer Fortschritt erzielt. Zu den Aktivisten zählten *Kotani* und Mitarbeiter in Japan, *C. F. Boys* in Cambridge (England), *Coulson* und Mitarbeiter in Oxford, *Löwdin* mit seiner Gruppe in Uppsala, *Slater* und Mitarbeiter am Massachusetts Institute of Technology und schließlich wir in Chicago. Ein wesentliches und wirklich entscheidendes Stück Arbeit lag – neben dem Entwickeln der Formeln für die Molekül-Integrale – im Programmieren für die großen elektronischen Digital-Rechner der ansonsten über alle Maßen zeitaufwendigen Berechnungen dieser Abstoßungs-Integrale und deren Kombination zur Gewinnung der Molekül-Wellenfunktionen sowie damit zusammenhängender Moleküleigenschaften. Die Pionierarbeit war von *C. F. Boys* geleistet worden.« Für die im großen Stil betriebenen Maschinen-Rechnungen in Chicago war in erster Linie mein Kollege *Roothaan*, zusammen mit seinen Mitarbeitern und Studenten, zuständig. In einer stufenweisen Entwicklung war man dabei zu immer gewaltigeren Rechenmaschinen gelangt. Die Rechnungen, die ich hier meine, sind sogenannte nicht-empirische, d.h. rein theoretische Rechnungen (ab initio-Rechnungen), bei denen sämtliche Elektronen eines Atoms oder Moleküls berücksichtigt werden, im Gegensatz zu den auch jetzt noch außerordentlich wertvollen – bereits erwähnten – halbempirischen Methoden, die speziell nur auf die  $\pi$ -Valenzelektronen abgestellt sind. Zu einem tieferen Verständnis gelangt man erst dann, wenn alle Elektronen, die der inneren und die der äußeren Schalen,  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronen, herangezogen werden. Die erste Chicagoer Allelektronen-Rechnung (ab initio-Rechnung) stammt aus *C. W. Scherr*s Dissertationarbeit und wurde 1955 veröffentlicht. Es handelte sich um eine LCAO-SCF-Rechnung nach der

Roothaanschen Methode am Stickstoff-Molekül, eine Rechnung, die allerdings in den LCAO-Ansätzen nur einen Skelett-Satz („skeleton crew“) an AOs verwendete, eine sogenannte Minimal-Basis. Für diese Rechenarbeit benötigten *Scherr* und zwei Helfer an einer Tischrechenmaschine zwei Jahre. Heute läßt sich diese Arbeit mit den größten Computern in etwa zwei Minuten erledigen, vorausgesetzt natürlich, daß die Vorarbeit, das Schreiben des Maschinenprogramms, getan ist. Ein gutes Maschinenprogramm für die Berechnung der Elektronenstruktur von Molekülen aufzustellen, ist jedoch eine schwierige und zeitraubende Sache. Unter *Roothaan* Anleitung sind in Chicago zwei Generationen von Maschinenprogrammen geschaffen worden, eine dritte ist im Werden.

Mit diesen beiden Programmen wurden ausgedehnte Berechnungen an zweiatomigen Molekülen angestellt. Mit dem ersten Programm haben insbesondere Dr. *B. J. Ransil* und Mitarbeiter gerechnet, mit dem zweiten Programm Dr. *P. E. Cade*, Dr. *W. M. Huo* sowie Dr. *A. C. Wahl* und Mitarbeiter; für dieses zweite Programm zeichneten weitgehend *Wahl* und *Huo* als verantwortlich. Desgleichen erstellten wir Maschinenprogramme und sehr detaillierte Berechnungen für Atome. Das zweite Maschinenprogramm barg die Möglichkeit, MOs aus einer großen Anzahl von Slater-typ-Orbitalen – nach *Roothaan* und anderen besser als Slater-typ-Funktionen (STFs) bezeichnet – aufzubauen. Diese LC-STF-Näherung gibt ein Anwendungsbeispiel für die allgemeine Form der Roothaanschen Methode des Aufbaus von MOs.

Bis vor kurzem waren LCAO-Berechnungen meistens Berechnungen mit einer Minimal-Basis gewesen, bei denen die Anzahl der zum Aufbau der MOs verwendeten AOs gleich der Anzahl der besetzten AOs der das Molekül bildenden Atome war; im Höchstfall ist pro Atom je ein Valenzschalen-AO mehr berücksichtigt worden.

Die Minimal-Basis für die LCAO-MOs des  $\text{Li}_2$  enthält beispielsweise 1s- und 2s-AOs, genau wie im Lithiumatom, plus ein 2p $\sigma$ -AO, welches im freien Atom im Normalzustand nicht benutzt wird. Die Einbeziehung des 2p $\sigma$ -AO macht eine 2s–2p $\sigma$ -Hybridisierung möglich, die zur Gewinnung lediglich guter LCAO-MOs erforderlich ist. Für das  $\text{N}_2$ -Molekül besteht die Minimal-Basis aus 1s, 2s, 2p $\sigma$ - und 2p $\pi$ -AOs für jedes Atom, die im Grundzustand des freien Atoms sämtlich besetzt sind.

In älteren Berechnungen wurde jedes AO in einem LCAO-MO-Ausdruck durch ein einziges Slater-AO (d.h. ein STF, dessen Ausdehnung durch einige sehr nützliche, von *Slater*<sup>[12]</sup> 1930 gegebene empirische Regeln beschrieben wird) näherungsweise dargestellt. Viel exaktere MOs lassen sich gewinnen, wenn man SCF-AOs statt Slater-AOs im LCAO-Ansatz verwendet; man kann diese MOs vielleicht LC-SCFAO-MOs nennen. Solche LCAO-Ausdrücke sind jedoch zur Be-

[12] Ein Überblick über Slaters Arbeiten findet sich in: *R. S. Mulliken*, *Quantum Theory of Atoms, Molecules, and Solid State*. Academic Press, Inc., New York 1966, S. 5 bis 13. – Siehe auch *J. C. S. Slater*, *Int. J. Quantum Chem. I*, 37 (1967).

schreibung exakter wahrer SCF-MOs noch nicht ausreichend. Verwendet man in den üblichen LCAO-Ausdrücken passend modifizierte SCF-AOs, die man MAOs nennen kann, so ist es möglich, die wahren SCF-MOs zu reproduzieren [13]. Diese Modifizierungen umfassen Maßstabänderungen („scaling“; Schrumpfen oder Expandieren) sowie Polarisierungen oder Hybridisierungen. Man kann sich dann vorstellen, daß die wahren SCF-MOs durch einfache LC-MAOs statt durch einfache LCAO-Ausdrücke beschrieben werden. Für Rechenzwecke jedoch verwendet man umfangreiche Linearkombinationen einer großen Anzahl von STFs oder GFs (Gaußschen Funktionen). Trotzdem sind einfache LC-MAO-Ausdrücke am anschaulichsten und am leichtesten zu verstehen.

Für die tatsächlichen Rechnungen wird jedes MAO in einer Linearkombination einer meist großen Anzahl STFs oder GFs entwickelt. Die Roothaansche Methode ist in diesem Sinne eine echte LC-STF-Methode, die sich umfangreicher Linearkombinationen von STFs bedient. Auf diese Weise gelang es, beinahe perfekt die Formen der bereits erwähnten wahren oder spektroskopischen MOs zu gewinnen. Aus den korrespondierenden SCF-MO-Wellenfunktionen konnten Daten etlicher Moleküleigenschaften (teilweise auch experimentell nicht bekannter) mit beachtlicher Genauigkeit berechnet werden. Die Abbildungen 1 bis 5 über die Valenzschalen-MOs des Sauerstoff-Moleküls, wie sie von *P. E. Cade, C. L. Malli* und *A. C. Wahl* berechnet worden sind, wurden bereits gezeigt. Ich möchte jetzt die Abbildungen 9 bis 11 vorstellen, die einige der über SCF-MO-Wellenfunktionen berechneten Molekül-Eigenschaften enthalten. Ich danke insbesondere Dr. *Cade* für die Genehmigung zur Wiedergabe dieser Kurven.

In Abbildung 9 sind die von *Cade* und *Huo* [14] mit exakten SCF-MO-Wellenfunktionen berechneten Dipolmomente sämtlicher zweiatomiger Hydride der Elemente der 2. und 3. Periode angegeben. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung berechneter und experimenteller Werte für die fünf Fälle (LiH, HF, HCl, OH und CH), zu denen experimentelle Daten vorliegen, dabei so gut, daß man hinsichtlich der Richtigkeit der anderen berechneten Werte recht zuversichtlich sein darf. In diesen anderen Fällen handelt es sich meist um Radikale, an denen Messungen schwierig durchzuführen sind. Wir haben hier also ein treffendes Beispiel für eine Situation – die immer häufiger eintreten wird –, daß sich Molekül-, insbesondere Radikal-Eigenschaften leichter aus theoretischen Berechnungen als aus dem Experiment werden ableiten lassen.

Abbildung 10 gibt die bisher unveröffentlichten Quadrupolmomente zweiatomiger Moleküle und Radikale der Elemente der 2. Periode wieder, wie sie aus exakten SCF-MO-Wellenfunktionen von Chicagoer Mitarbeitern (*Cade, Wahl, Malli, K. S. Sales, J. B. Green-shields*) mit unserem zweiten Maschinenprogramm er-

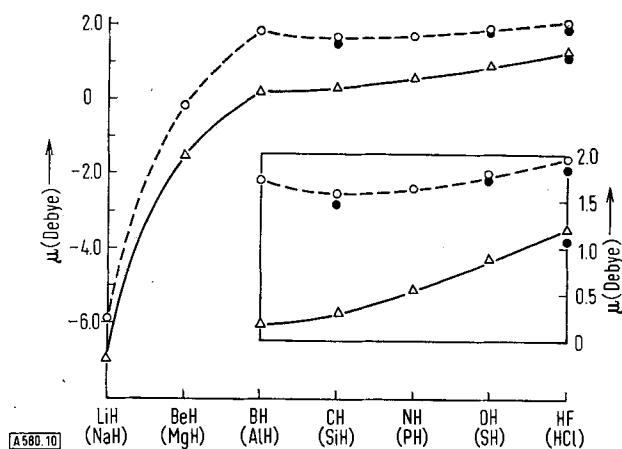


Abb. 9. Dipolmomente für die Grundzustände der Hydride AH der Elemente der 2. und 3. Periode. Berechnete Werte für die 2. Periode: ○; berechnete Werte für die 3. Periode: △; experimentelle Werte: ●. [Mit Genehmigung der Autoren [14] und des American Institute of Physics.]

halten wurden. In einigen Fällen ist das Vorzeichen des Quadrupolmoments positiv, in anderen negativ; bis kürzlich konnte über das Vorzeichen experimentell in keinem einzigen Fall entschieden werden.

In Abbildung 10 bezeichnen die weißen Kreise berechnete, die schwarzen Punkte vor kurzem experimentell bestimmte Werte (experimentell: für N<sub>2</sub> von *A. D. Buckingham*; für O<sub>2</sub> mikrowellenspektroskopisch mit unbekannten Vorzeichen, und jetzt von *Buckingham* ein Wert, der im Maßstab der Abbildung mit dem berechneten zusammenfällt).

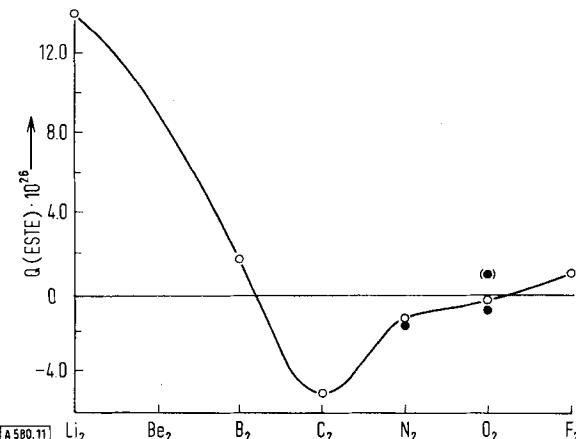


Abb. 10. Elektrische Quadrupol-Momente homonukleärer zweiatomiger Moleküle aus Elementen der 2. Periode; berechnet: ○; experimentell: ●. [Nach *P. E. Cade*, bisher unveröffentlicht.]

Abbildung 11 zeigt berechnete Gradienten des elektrischen Feldes (Kernquadrupol-Kopplungskonstanten) an den Kernen A und H (oder D) der Hydrid-Moleküle und -Radikale der Elemente der 2. Periode. Experimentelle q<sub>H</sub>-Werte liegen lediglich für LiH und HF vor [h] (indirekt aus den gemessenen eqQ-Werten sowie dem Kernquadrupolmoment des Deuteriums, das aus genauen Messungen von eqQ sowie Berechnungen von q an HD und D<sub>2</sub> bekannt ist).

Hat man exakte SCF-Wellenfunktionen mit spektroskopischen MOs, so ist zu diskutieren, wie gut sich damit den Chemiker interessierende Fragen beant-

[h] Gemessen wurden LiD und DF, jedoch sollten die Werte der protonierten Verbindungen kaum von denen der deuterierten abweichen.

[13] R. S. Mulliken, J. chem. Physics 36, 3428 (1962), Sec. II, 1–3; ibid. 43, S39 (1965).

[14] P. E. Cade u. W. M. Huo, J. chem. Physics 45, 1063 (1966); weitere Beiträge im Druck.

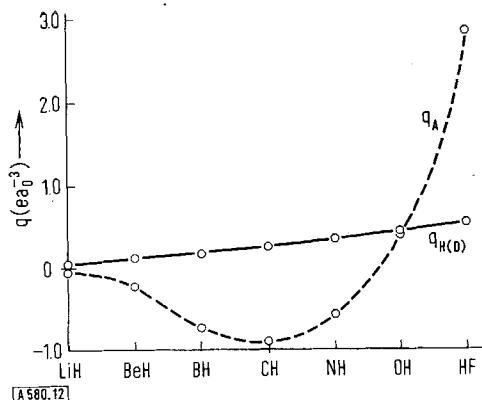


Abb. 12. Berechnete elektrische Feldgradienten ( $q_A$  = am Kern A;  $q_{H(D)}$  am Kern H oder D) für Hydride der Elemente der 2. Periode. [Nach P. E. Cade u. W. Huo, J. chem. Physics, im Druck.]

worten lassen. Ich bin bereits auf Dipol- und Quadrupolmomente eingegangen, die, soweit ein Vergleich möglich war, auf 5 bis 10 %<sup>[i]</sup> genau mit den experimentellen Werten übereinstimmen. Eine ähnlich gute Übereinstimmung findet man für die Ionisierungsenergien. Darüberhinaus kann man alle Ionisierungsenergien berechnen, die dem Entfernen eines einzelnen Elektrons, sei es aus einer äußeren oder einer inneren Schale, entsprechen. In all diesen Fällen handelt es sich um Eigenschaften, die vom Verhalten jeweils eines einzelnen Elektrons abhängen. In diesem Fall sind die nach einem Theorem<sup>[14a]</sup> aus exakten SCF-Wellenfunktionen berechneten Daten in erster Näherung genau.

Wie steht es aber mit Bindungs(Dissoziations)-Energien, die für den Chemiker von ganz besonderem Interesse sind? Hier können wir die SCF-Energie (d.h. die berechnete Energie der SCF-Molekül-Wellenfunktion) von der Summe der SCF-Energien der beteiligten Einzelatome abziehen; man möchte meinen, daß die Differenz die Dissoziationsenergie ergäbe. Aber die Übereinstimmung ist meist schlecht; die berechneten Dissoziationsenergien sind oft nur halb so groß wie sie sein müßten und kommen bisweilen sogar negativ heraus.

Für diese Disharmonie gibt es eine gute Erklärung, nämlich daß die Elektronen-Korrelations-Energie in einem Molekül im allgemeinen größer ist als in den zugrundeliegenden Atomen. In der Tat gibt es, worauf Clementi hingewiesen hat, für jede chemische Bindung eines Moleküls eine mehr oder weniger gleichbleibende zusätzliche Korrelations-Energie. Zur Berücksichtigung dieser dringlichen Korrekturen an den berechneten SCF-Bindungsenergien kann man sich empirischer Abschätzungen bedienen. Ein besseres Verfahren steht aber jetzt in Aussicht: Anstatt sich nämlich mit einer SCF-Wellenfunktion, die einer bestimmten Elektronenkonfiguration zugeordnet ist, d.h. mit einer einzigen Zuordnung der Elektronen zu den MOs (gemäß einem Aufbauprinzip) zufrieden zu

geben, kann man dieser Wellenfunktion eine geeignete Menge anderer Wellenfunktionen von vernünftig ausgewählten Elektronenkonfigurationen zumischen.

Derart konnten *Das* und *Wahl*<sup>[4]</sup> in Chicago Fortschritte in Richtung auf theoretisch richtig berechnete Dissoziationsenergien machen; *Clementi* und andere führen diese Arbeit weiter.

Alle bisher erwähnten Arbeiten befaßten sich mit zweiatomigen Molekülen. Die Chemie hat es aber meist mit viel größeren Molekülen zu tun. Ein bemerkenswerter Fortschritt wurde von *McLean* in Chicago erzielt, der ein Maschinenprogramm für linear vielatomige Moleküle entwickelt hat. Mit diesem Programm führten *McLean* und *Clementi* SCF-MO-Berechnungen (LC-STF-Näherung unter Berücksichtigung aller Elektronen) an Kohlendioxid, Acetylen, Dicyan, Cyanwasserstoff und zahlreichen anderen Molekülen durch. Neuerdings haben einige Arbeitsgruppen Linearkombinationen mit einem anderen Typ von Basisfunktionen, nämlich mit Gaußschen Funktionen an Stelle von STFs, zum Aufbau von Näherungs-SCF-MOs verwendet. Um etwa gleiche Genauigkeit zu erzielen, müssen mindestens doppelt so viele Gaußsche Funktionen wie STFs verwendet werden. Das Verfahren wurde zuerst von *S. F. Boys* vorgeschlagen. Obgleich Gauß-Funktionen per se viel dürftigere Baueinheiten für wahre MOs sind als STFs, sind numerische Rechnungen mit Gaußschen Funktionen leichter, und man konnte mit ihnen recht gute Näherungen für wahre SCF-MOs gewinnen. Neben anderen haben *Moskowitz* und *Harrison* neuerdings Gaußsche Funktionen verwendet (mit einem Maschinenprogramm, das *Harrison* bei seinem Aufenthalt bei *Slater* am Mass. Institute of Technology geschaffen hatte), desgleichen *Allen* und Mitarbeiter in Princeton und dann *Clementi* (der fast das ganze Jahr 1966 in Chicago verbrachte und vom San José Research Laboratory der IBM beurlaubt war). Im Laufe des vergangenen Jahres gelang es *Clementi* – unter Mithilfe anderer und unter großem Aufwand an Maschinenzeit (hauptsächlich im IBM-Laboratorium Yorktown) – Allelektronen-SCF-MO-Rechnungen mit ziemlicher Genauigkeit für eine respektable Anzahl Moleküle (Ammoniak, Äther, Pyrrol, Benzol, Pyridin und Pyrazin) durchzuführen. Des weiteren hat *Clementi* detailliert untersucht, wie sich MOs, Energien und Ladungsverteilungen ändern, wenn sich ein Chlorwasserstoff-Molekül einem Ammoniak-Molekül nähert.

Aber zunächst zur Populationsanalyse<sup>[15]</sup>. Diese Technik erlaubt in eindrucksvoller Weise zu berechnen, wie sich die Gesamtelektronenpopulation eines Moleküls auf die einzelnen Atome verteilt. Unter anderem liefert dieses Verfahren für jedes Atom eine Zahl, die mit der elektrischen Ladung an diesem Atom identifiziert werden kann. Das Verfahren liefert auch sogenannte Überlappungs-Populationen, die – wie sich herausstellte – gut mit der Stärke chemischer Bindungen korreliert werden können. Irgendwie scheinen diese Bemerkungen meiner Grundeinstellung zu

[i] Diese in Prozenten ausgedrückte Übereinstimmung wird natürlich witzlos, wenn die zu bestimmende Größe selbst nahezu Null ist.

[14a] M. Cohen u. A. Dalgarno, Proc. phys. Soc. (London) 77, 748 (1961).

[15] R. S. Mulliken, J. chem. Physics 23, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955).

widersprechen, nämlich daß ein Molekül besser als Individuum denn als Summe von Atomen verstanden werden kann. Ein Molekül enthält nun aber einmal Atomkerne. Und die sogenannte Ladung eines jeden Atoms eines Moleküls kann als altmodischer und vertrauter Terminus dafür, wie die elektrische Ladung in der Nachbarschaft der einzelnen Kerne angeordnet ist, gelten.

Die SCF-MO-Wellenfunktionen wie sie in Chikago oder auch anderswo gewonnen wurden, lieferten viele interessante Ergebnisse, wenn sie einer Populationsanalyse unterworfen wurden. Ich will mich hier auf ein besonders interessantes Beispiel beschränken (das sich auf Clementis Berechnungen stützt), was passiert, wenn sich ein HCl- und ein NH<sub>3</sub>-Molekül einander nähern. Es handelt sich um ein Beispiel für eine Molekülkomplex-Bildung wie sie besonders in biochemischen Systemen sehr wichtig ist: Komplexbildung über ein Wasserstoffatom. Lange war strittig, wie sich die Verteilung der elektrischen Ladung im Verlauf der Annäherung der beiden Partner eines wasserstoff-gebundenen Komplexes ändert. Clementis Wellenfunktionen liefern nach einer Populationsanalyse eine Antwort auf diese Frage; auch seine SCF-MO-Rechnungen zeigen, wie sich im Verlauf der Annäherung die Energie ändert.

Was Clementi berechnete, waren spektroskopische oder wahre MOs für das kombinierte System NH<sub>3</sub> + HCl. Diese Gesamtkomplex-MO-Methode nun, die in gleicher Gültigkeit zum Verständnis der Elektronenstruktur jedes beliebigen Elektronendonator-Elektronenakzeptor-Molekülkomplexes herangezogen werden könnte [k], bietet ein weiteres Beispiel für die beim Übergang von lokalisierten zu delokalisierten MOs (hier Übergang von den MOs der beiden Moleküle zu denen des Gesamtkomplexes) resultierenden Vorteile: Verständnisverleichterung und höhere Genauigkeit.

Zur Rechtfertigung der Anwendung von Gesamtkomplex-MOs sei darauf hingewiesen, daß jedes der Einzelmoleküle, NH<sub>3</sub> und HCl, in der MO-Sprache eine Konfiguration mit abgeschlossener Elektronenschale besitzt. Wenn sich nun zwei Atome, beispielsweise zwei Heliumatome, die AO-konfigurativ abgeschlossene Schalen haben, einander nähern, so bleibt die SCF-MO-Näherung für alle Atomabstände eine gute Näherung. Mit anderen Worten, es kommt in so einem Fall nicht zu einem beträchtlichen Anwachsen der Elektronen-Korrelations-Energie wie bei der Näherung zweier Atome mit ungepaarten Valenzelektronen (wenn sich also beispielsweise zwei H-Atome oder zwei N-Atome zur Molekülbildung einander nähern). Es sei nochmals daran erinnert, daß

[k] Bisher bin ich im allgemeinen anders vorgegangen [16], unter Verwendung einer Wellenfunktion, die teilweise oder weitgehend aus MOs für Elektronenkonfigurationen des freien Donators und Akzeptors hergeleitet ist, jedoch unter Zumischen einer zweiten Konfiguration des Komplexes, nach der ein Elektron vom Donator auf den Akzeptor übergegangen ist. Für lockere Komplexe sind beide Verfahren in erster Näherung gleichwertig, allerdings erweist sich die Gesamtkomplexmethode jetzt als vorteilhafter, nachdem Allelektronen-SCF-Rechnungen für relativ große Molekülsysteme durchgeführt werden können.

[16] R. S. Mulliken, J. Amer. chem. Soc. 74, 811 (1952); J. Chim. physique 60, 20 (1964).

die bei der Bildung echter Moleküle anwachsende Korrelationsenergie sich so auswirkt, daß die SCF-MO-Energien im Hinblick auf die SCF-AO-Energien schlechte Dissoziationsenergien lieferten.

In Analogie zum Fall zweier Atome mit abgeschlossenen Schalen scheint die SCF-MO-Näherung ohne nennenswert varierende Elektronen-Korrelations-Korrekturen gültig zu bleiben, wenn sich Moleküle mit abgeschlossenen Elektronenschalen einander nähern. Der Umstand, daß zwei Heliumatome keineswegs ein stabiles Molekül bilden, spielt dabei keine Rolle. Die Clementischen SCF-MO-Rechnungen am System NH<sub>3</sub> + HCl sollten daher dazu taugen, den Charakter von Wasserstoff-Bindungen zu verstehen. In der Tat lassen die Clementischen Rechnungen einen allmählichen Ladungsübergang vom NH<sub>3</sub>-Molekül zum Cl-Atom, begleitet von mäßiger Dehnung des H-Cl-Abstands, erkennen; im Gleichgewichtszustand hat man eine Struktur, die näherungsweise einem NH<sub>4</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Ionenpaar entspricht, jedoch unter beträchtlicher Polarisierung des Cl<sup>-</sup>-Ions (Wasserstoff-Bindung des NH<sub>4</sub><sup>+</sup> an das Cl<sup>-</sup>). Das System NH<sub>3</sub> + HCl ist also offensichtlich eher Beispiel für eine Ionenpaar-Bildung als für eine gewöhnliche lockere Wasserstoff-Bindung; die Änderung der Ladungsverteilung in den Anfangsphasen der Annäherung der Partner sollte wohl aber doch den Verhältnissen bei der gewöhnlichen H-Bindung nahekommen und daher für diese aufschlußreich sein.

Lassen Sie mich zum Abschluß nochmals und ganz betont meine Überzeugung äußern:

Die Ära der „Computer-Chemie“, in der Hunderte oder Tausende von Chemikern nicht ins Laboratorium, sondern zur Rechenmaschine gehen werden, um sich über zunehmend vielseitige chemische Fragen Information zu verschaffen [11], ist bereits angebrochen. Vor der Hand gibt es ein Hindernis: Irgendwer muß für die Rechenzeiten zahlen. Dabei dürfte klar sein, daß die Bereitstellung angemessener Mittel durch Regierung und Organisationen zur Berechnung von Molekülstrukturen mindestens ebenso gerechtfertigt ist wie die Bereitstellung von Mitteln für Cyclotrone, Bevatrone und Linearbeschleuniger, die zum Studium der Kernstrukturen und Hochenergie-Teilchen gebraucht werden, oder von Mitteln für Raketen zur Erforschung von Mond, Planeten und Weltraum. Denn die Chemie – desgleichen die Festkörperphysik – befaßt sich mit der Basis der materiellen Welt, aus der unser aller Leben entspringt. Schon heute ist es aber leider so, daß der auf Grund der vorhandenen Maschinen mögliche rasche Fortschritt nicht zustande kommt, einfach weil die für Rechenzeiten vorhandenen Mittel bei weitem zu gering sind. Die Rechenzeiten für Molekülberechnungen sind verhältnismäßig lang, aber dennoch sind die zur Ausnutzung bereits existierender oder noch entwickelbarer Programme benötigten Zeiten und damit der Geldaufwand lächerlich klein, im Vergleich zum Aufwand, der gegenwärtig für Probleme der Kern- und Hochenergie-Physik sowie für Weltraumfragen getrieben wird.