

- [131] P. Braunstein, J. Dehand u. M. Pfeffer, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 10, 581 (1974); J. Dehand, J. Jordanov, M. Pfeffer u. M. Zinsius, C. R. Acad. Sci. C 281, 651 (1975); J. Dehand, M. Pfeffer u. M. Zinsius, Inorg. Chim. Acta 13, 229 (1975).
- [132] R. J. Cross u. N. H. Tennent, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 1444.
- [133] M. I. Bruce, M. Z. Iqbal u. F. G. A. Stone, Chem. Commun. 1970, 1325.
- [134] G. W. Parshall, W. H. Knoth u. R. A. Schunn, J. Am. Chem. Soc. 91, 4990 (1969).
- [135] H. Itatani u. J. C. Bailar, J. Am. Chem. Soc. 89, 1600 (1967).
- [136] P. Abley u. F. J. McQuillin, Chem. Commun. 1969, 1503.
- [137] S. Murahashi u. S. Horie, J. Am. Chem. Soc. 78, 4816 (1956); Bull. Chem. Soc. Jpn. 33, 78, 88 (1960).
- [138] A. Rosenthal u. I. Wender in I. Wender u. P. Pino: Organic Synthesis via Metal Carbonyls. Wiley, London 1968, S. 405.
- [139] A. Rosenthal, R. F. Astbury u. A. Hubscher, J. Org. Chem. 22, 1037 (1958); A. Rosenthal u. M. R. S. Weir, ibid. 28, 3025 (1963).
- [140] T. Joh, N. Hagihara u. S. Murahashi, Nippon Kagaku Zasshi 88, 786 (1967).
- [141] Y. A. Ustynyuk u. I. V. Barinov, J. Organomet. Chem. 23, 551 (1970).
- [142] M. I. Bruce, B. L. Goodall u. F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 1651.
- [143] D. R. Fahey, J. Organomet. Chem. 27, 283 (1971).
- [144] Y. Mori u. J. Tsuji, Tetrahedron 27, 3811 (1971).
- [145] I. Rhee, Y. Hirota, M. Ryang u. S. Tsutsumi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 43, 947 (1970).
- [146] J. Tsuji, Acc. Chem. Res. 2, 151 (1969).
- [147] M. Laing u. P. M. Treichel, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 746.
- [148] S. D. Robinson, Chem. Commun. 1968, 521.
- [149] J. S. Valentine, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 857.
- [150] S. J. La Placa u. J. A. Ibers, Inorg. Chem. 4, 778 (1965).
- [151] W. D. Bonds u. J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 94, 3413 (1972).
- [152] A. P. Ginsberg u. W. E. Lindsell, Inorg. Chem. 12, 1983 (1973).
- [153] V. G. Andrianov, Y. A. Chapovskii, V. A. Semion u. Y. T. Struchkov, Chem. Commun. 1968, 282.
- [154] M. I. Bruce, M. Z. Iqbal u. F. G. A. Stone, J. Organomet. Chem. 31, 275 (1971).
- [155] T. Joh, N. Hagihara u. S. Murahashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 40, 661 (1967).
- [156] M. I. Bruce, B. L. Goodall, M. Z. Iqbal u. F. G. A. Stone, Chem. Commun. 1971, 661.
- [157] I. Jardine u. F. J. McQuillin, Tetrahedron Lett. 1972, 459.

Frühgeschichte der quantenmechanischen Behandlung der chemischen Bindung^[**]

Von Friedrich Hund^[*]

Die Aufstellung der Schrödinger-Gleichung (1926) machte eine Theorie der Elektronenstruktur von Molekülen und damit eine physikalisch begründete Theorie der homöopolaren chemischen Bindung möglich. In den Jahren 1927 bis 1929 wurde die Bindung in zweiatomigen Molekülen, bis 1931 auch die Stereochemie qualitativ von den Physikern verstanden.

1. Übersicht

Die Geschichte eines Wissenschaftszweiges geschieht meist in kleinen Schritten. Eine Darstellung dieser Geschichte jedoch muß Entwicklungslinien aufzeigen; ihre Bewertung ist subjektiv. Einer, der die Geschichte miterlebt hat, läuft Gefahr, die Entwicklung so darzustellen, wie er sie damals verstanden hat. Es bleibt zu hoffen, daß der vorliegende Bericht dieser Gefahr einigermaßen entgangen ist.

In den frühen Zeiten der „Quantenchemie“ handelte es sich in erster Linie nicht darum, Größen auszurechnen, sondern darum, die chemischen Phänomene qualitativ zu verstehen; gemeint ist, mit physikalischen Begriffen zu verstehen. Das Thema meiner Darstellung könnte also auch heißen: Wie haben die Physiker die Chemie verstanden? Die Vorstellung der Chemiker vom Atom, das Periodensystem und die Regeln für Valenzzahl, Absättigung, Valenzwinkel waren eine Herausforderung an die Physik; die Antwort darauf war die Quantenmechanik der Atome und Moleküle. Sehen wir diese Quantenmechanik als Lehre von der gegenseitigen Einschrän-

kung eines Partikel- und eines Wellen- oder Feld-Aspektes der Materie an, so erscheint uns die chemische Bindung als ein Merkmal des Feldaspektes der Materie in der Atomhülle, die Ganzahligkeitsgesetze aber als Merkmal des Teilchenaspektes, also der Elektronen. Beide Aspekte waren ausgedrückt – wenn auch etwas später verstanden – in der 1926 aufgestellten Schrödinger-Gleichung. Sie war eine „Wellengleichung“; sie war aber auch eine Gleichung für ein System mit einem Elektron, mit zwei Elektronen usw.

Ein unvollständiger Ausdruck dieses Sachverhaltes war die vorläufige Atomdynamik der Jahre 1913 bis 1924. Sie hat zu einem „Aufbauprinzip“ für Atome geführt, bei dem der Reihe nach 1s-, 2s-, 2p-, 3s- usw. Elektronen aufgenommen wurden, deren Anzahl je „Elektronenschale“ durch eine Höchstzahl, zuletzt 2, 6, 10... für s-, p-, d-Schalen, begrenzt war. Ein Vektormodell, bei dem ein (in Einheiten $h/2\pi$ gemessener) Drehimpulsvektor S (des Gesamtspins) mit einem Drehimpulsvektor L (der Bahnen) zu einer Resultierenden J zusammengesetzt wurde und L aus den Bahndrehimpulsen l_1, l_2 ... der einzelnen Elektronen gebildet war, erlaubte es, zusammen mit dem Paulischen Ausschließungsprinzip, die Struktur der Atomspektren weitgehend zu verstehen. Versuche, die Molekülspektren in analoger Weise zu behandeln, führten nur zu Teilerfolgen.

Die Bildung eines Moleküls aus zunächst zwei Atomen war nämlich mit diesen Mitteln nicht zu verstehen. Der Anteil

[*] Prof. Dr. F. Hund
Charlottenburgerstraße 19, D-3400 Göttingen

[**] Nach einem Vortrag bei der Konferenz „A-76: Exploring the Chemical Bond – New Developments“ der Chemical Physics Section der Atomic Physics Division, European Physical Society, in Amsterdam (30. August–1. September 1976).

von Rotation und Schwingung an den Termen der Molekülspektren konnte einigermaßen erklärt werden. Die „Elektronenterme“ mußten dann Zuständen der Elektronenhülle im Felde zweier Atomkerne entsprechen und die Bildung eines Moleküls aus zwei Atomen der Änderung des Grundzustandes beim Übergang von weitgetrennten Kernen zu benachbarten Kernen. Ein solches System konnte befriedigend erst mit der Schrödinger-Gleichung behandelt werden. Bald nach deren Aufstellung begann dann eine rasche Entwicklung der Theorie von Molekülbau und chemischer Bindung, von Deutungen der chemischen Valenz zunächst bei zweiatomigen Molekülen, dann bei mehratomigen. Verhältnismäßig zwanglos zeigten sich folgende Schritte: *Molekülbau in Analogie zum Atombau* (1925/26), *erstes Verständnis der Elektronenstruktur eines zweiatomigen Moleküls* (1926), *Deutungen der Valenz* (1927–1929), *Verständnis der Stereochemie* (1930/31). Wie schon gesagt, es handelte sich damals in erster Linie um ein qualitatives Verstehen. Es waren die glücklichen Zeiten, in denen „der Rahmen noch nicht abgeschöpft“ war.

2. Die Schrödinger-Gleichung als Werkzeug

Voraussetzung für ein Verständnis der chemischen Bindung war ein Verstehen des Molekülbaus. Vor der Aufstellung der Schrödinger-Gleichung gelang das nur zum Teil in Analogie zum damaligen Verständnis des Atombaus. Die Terme der Atomspektren zeigten „Multiplizitäten“, geradzahlige (Dublets, Quartetts usw.) bei ungerader, ungeradzahlige (Singulets, Triplets usw.) bei gerader Anzahl der Elektronen. Ähnliches fand man bei den Elektronentermen zweiatomiger Moleküle (Mecke, Birge, Mulliken 1924/25); auch fand man analoge Grundstrukturen der Elektronenterme bei Molekülen gleicher Elektronenzahl, so in der Reihe BO, CN, CO⁺, N₂⁺ Doublets wie beim Na-Atom, in der Reihe CO, N₂, NO⁺ Singulets und Triplets wie beim Mg-Atom. Mulliken führte Bezeichnungen ein, die diese Analogien ausdrückten; später hießen sie ${}^1\Sigma$, ${}^2\Sigma$, ${}^3\Sigma$, ${}^1\Pi$, ${}^2\Pi$, ${}^3\Pi$.

Das Vektormodell mußte wegen der Symmetrie um die Moleküalachse, statt der Kugelsymmetrie beim Atom, abgeändert werden; an die Stelle der Drehimpulsquantenzahl L trat die Quantenzahl des Drehimpulses um jene Achse, später A genannt. Neu beim Molekül war die Zusammensetzung von S und A mit dem Drehimpuls der Rotation. Das gab je nach den Verhältnissen verschiedene „Kopplungsfälle“ (Hund 1926). Sie halfen bei der Unterscheidung von Bandentypen, die den später so genannten $\Sigma \rightarrow \Sigma$ -, $\Pi \rightarrow \Sigma$ -, $\Pi \rightarrow \Pi$ -Übergängen entsprachen. In die Zeit des Aufarbeitens dieser „Termozoologie“ – in der man Gesichtspunkte, die sich bei Atomspektren bewährt hatten, auf Molekülspektren übertrug (besonders erfolgreich war Mulliken) – fiel die Kenntnisnahme der Schrödinger-Gleichung.

Diese Gleichung erschien als verlässliche und – verglichen mit der 1925 aufgestellten Quantenmechanik von Heisenberg, Born, Jordan und Dirac – als handliche Grundlage für die Berechnung von Elektronenzuständen eines Moleküls, genauer von Energien von Elektronen im Kraftfeld zweier Kerne als Funktion des Abstandes zwischen diesen Kernen. Dieser Energieverlauf war dann genähert die potentielle Energie für die Schwingung der Kerne. Eine Näherungsrechnung für den Grundzustand des einfachsten Moleküls, H₂⁺, führte Burrau gleich nach Bekanntwerden der Schrödinger-Gleichung aus^[11].

Allgemein ermöglichte die Schrödinger-Gleichung einige qualitative Aussagen, die man anhand der vorläufigen Atomdynamik nicht machen konnte. Das „Korrespondenzprinzip“, der wesentliche Leitfaden dieser vorläufigen Atomdynamik, erlaubte schon beim einfachen Fall eines einzigen Elektrons im eindimensionalen Potential $V(x)$ nur dann eine Näherungsaussage über die Energien $E(n)$ der Quantenzustände, wenn $V(x)$ eine einigermaßen glatte Funktion war. Bei Potentialen wie dem von Abbildung 1, dem vereinfachten Modell eines zweiatomigen Moleküls, versagte es.

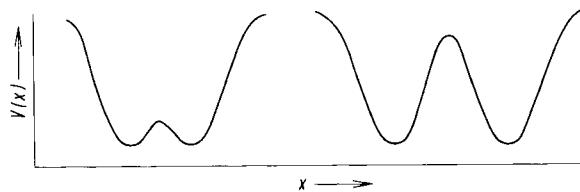


Abb. 1. Modell eines zweiatomigen Moleküls.

Die Schrödinger-Gleichung, im eindimensionalen Falle eine gewöhnliche Differentialgleichung, läßt sich (etwa graphisch) lösen. So konnte im eindimensionalen Modell zwischen dem Fall weitgetrennter Potentialmulden und dem Fall benachbarter oder schließlich vereinigter Mulden interpoliert werden. Insbesondere ergab sich mit gleichen Mulden beim Übergang von weitgetrennten Mulden her eine Aufspaltung, im Dreidimensionalen die Aufspaltung eines Atomterms in zwei Terme des Zwei-Kern-Systems. So konnten qualitative Termschemata des Molekül-Ions H₂⁺ als Interpolation zwischen He⁺ und H + H⁺ oder des Moleküls H₂ zwischen He und H + H gewonnen werden^[21]. Als Modell der chemischen Bindung (was sie hätten abgeben können) sind aber diese Überlegungen erst später benutzt worden.

Die beiden neuen Züge der Quantenmechanik gegenüber der klassischen Mechanik, die Unteilbarkeit des Wirkungsquantums h (Dualismus Welle–Teilchen, Unbestimmtheitsbeziehung) und die Unteilbarkeit von Elementarteilchen und Ununterscheidbarkeit von gleichartigen Elementarteilchen zeigte die Schrödinger-Gleichung in charakteristischer und sehr bildhafter Weise. Mit dem Wellenaspekt hing zusammen das Übergreifen der Wellenfunktion über die Grenzpunkte der klassischen Bewegung hinaus. Dieser Zug war bei der Interpolation zwischen Zuständen des Zweizentrensystems mit weitgetrennten Zentren und benachbarten Zentren benutzt worden, und er gab das erste Beispiel des „Tunneleffektes“ ab. Die Ununterscheidbarkeit von gleichartigen Elementarteilchen, zunächst von Elektronen, wurde durch das Symmetrieverhalten der Wellenfunktionen zum Ausdruck gebracht. Nur die Lösungen der Schrödinger-Gleichung entsprachen der Wirklichkeit, die von den Koordinaten der Elektronen antimetrisch abhingen. So erklärte Heisenberg 1926 das Singulett- und das Triplettsystem (Para- und Ortho-System) des He-Spektrums; beim ersten war der Spinanteil der Eigenfunktion antimetrisch, der Bahnanteil symmetrisch; beim zweiten war es umgekehrt. Ähnliches galt für das H₂-Spektrum. Für gleiche Kerne galt der entsprechende Gesichtspunkt: Annahme eines Protonenspins ($1/2$) und geeigneter Spinwerte für andere Kerne erklärte den bei Molekülen mit zwei gleichen Kernen beobachteten Intensitätswechsel in den Rotationsbanden.

All das half bei der Deutung der Bandenspektren, die damals eifrig betrieben wurde (1926/27). Die erste Deutung der chemi-

schen Bindung kam jedoch 1927 von einer etwas andersartigen Benutzung der Schrödinger-Gleichung.

3. Deutung der Valenz

Dieser Anfang der „Quantenchemie“ bestand darin, daß Heitler und London 1927 das H₂-Molekül mit der Schrödinger-Gleichung und einem sehr grob aussehenden Näherungsverfahren behandelten^[3]. Sie näherten die Eigenfunktion der beiden Elektronen (1, 2) in der Form

$$u(1,2) = a(1)b(2) \pm b(1)a(2) \quad (\text{I})$$

durch die Eigenfunktionen a, b von Elektronen in zwei H-Atomen an. In der gröbsten Näherung der Energie der beiden Zustände als Funktion des Kernabstandes r

$$E(r) = C(r) \pm A(r) \quad (\text{II})$$

war $A(r)$ der Anteil, der nur in der neuen Quantenmechanik als Folge des Übergreifens der Wellenfunktion von einem Atom in das andere verständlich war. A war negativ, so daß die Kombination mit dem + -Zeichen die tiefere Energie ergab. A konnte nun als Maß der chemischen Bindung angesehen werden. Für diejenigen Physiker, denen diese Deutung zunächst etwas zu formal erschien, war beruhigend, daß der ja bildhafte Verlauf der Eigenfunktionen (I) qualitativ das Ergebnis (II) mit $A < 0$ zeigte. In der Reduktion auf eine Dimension deutet Abbildung 2 links die Eigenfunktionen der energetisch tiefsten Zustände des Moleküls an, rechts die Eigenfunktionen, die bei getrennten Atomen je ein Elektron bei einem Atom zeigen und zur gleichen tiefsten Energie gehören.

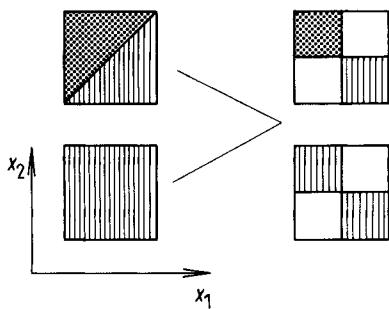
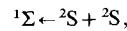


Abb. 2. Eindimensionales Modell des H₂-Moleküls.

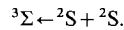
Das Verfahren von Heitler und London war aus zwei Gründen von Bedeutung: es führte zu einem Modell der chemischen Valenz, und es war Vorbild für ähnlich rohe Näherungen, bei denen die Eigenfunktion nicht durch ein vollständiges orthogonales Funktionssystem, sondern durch ein sehr unvollständiges System im allgemeinen nicht orthogonaler Funktionen angenähert wurde. So wagte man bald, Funktionen eines Elektrons in einem symmetrischen zweiatomigen Molekül in der Form $a \pm b$ anzunähern und die in Abschnitt 2 erwähnte Aufspaltung eines Atomterms in zwei Molekülerme grob quantitativ zu fassen.

Heitler und London schufen nun ein vereinfachtes Modell für die chemische Valenz^[4, 5]. Bei H₂ entstand aus den ²S-Zuständen der H-Atome mit dem + -Zeichen in Gleichung (I) ein ¹ Σ -Zustand des Moleküls, mit dem - -Zeichen ein höherer,

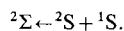
nicht bindender ³ Σ -Zustand. Die Betätigung der Valenz entsprach dem Übergang:



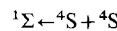
die Nichtbetätigung der Valenz entsprach:



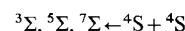
Bei einer Bildung eines hypothetischen HeH-Moleküls konnte keine Valenz betätigt werden:



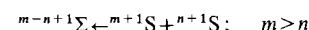
Im Grundzustand des N₂-Moleküls



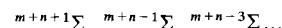
waren drei Valenzen abgesättigt, in höheren Zuständen



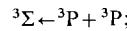
zwei, eine, keine Valenz. Wenn man von allem absah, was bei P, D...Π...Zuständen vorkam, so hatte man ein einfaches Schema; in



treten ein m -wertiges und ein n -wertiges Atom unter Absättigung aller n Valenzen zusammen; in



werden 0, 1, 2... Valenzen abgesättigt. Dieses von Heitler und London 1927/28 erdachte Schema ließ sich auch auf das Zusammentreten von Molekülen mit weiteren Atomen anwenden. Es war eine Abbildung der Regeln der Chemie über Valenzzahl und Absättigung auf quantenmechanische Ausdrücke. Es war so ein Modell der Valenz, allerdings ein sehr vereinfachtes, denn es fand seine Grenze, sobald P-, D-...Atomterme auftauchten. So entsprach dem wirklichen Grundzustand des O₂-Moleküls das Schema



nach den Regeln des Valenzmodells wäre das die Absättigung nur einer Valenz bei zwei zweiwertigen O-Atomen.

Für die mit $L > 0$ zusammenhängenden Bindungsmöglichkeiten schuf Heitler 1929 die Beziehung „Bahnvalenz“; worauf sie beruht, wurde aber erst zwei Jahre später aufgeklärt. Das oben genannte einfache Schema entsprach dann der „Spinvalenz“.

4. Aufbauprinzip für zweiatomige Moleküle

In der Theorie des Molekülbaus wurde die Schrödinger-Gleichung dazu benutzt, das Verhältnis von Rotation, Schwingung und Elektronenbewegung exakter zu fassen (Born und Oppenheimer, Kronig 1927). Die Elektronenstruktur zweiatomiger Moleküle versuchte man mit einem Aufbauprinzip zu verstehen, wie es Bohr bei den Atomen zur Übersicht über das Periodensystem der Elemente angewandt hatte. Den ge-

danklichen Übergang von einem Atom zu dem mit einer um 1 erhöhten Atomnummer hatte er vollzogen, indem er die Kernladung um 1 erhöhte und ein Elektron auf einer noch nicht abgeschlossenen Bahn zufügte, also der Reihe nach 1s-, 2s-, 2p-, 3s-, 3p- usw. Elektronen anlagerte. Bei den zweiatomigen Molekülen waren nun, der Symmetrie um eine Achse entsprechend, (in späterer Bezeichnung) σ -, π -, δ -Elektronen, bei einem Molekül mit zwei gleichen Kernen σ_g , σ_u , π_u , π_g usw. Elektronen anzulagern. Mulliken las 1928 aus den Elektronentermtypen (Σ, Π, Δ) der empirischen Molekülspektren einiger Moleküle eine solche Deutung durch Zustände einzelner Elektronen heraus^[6]. Er bemerkte dabei, daß bestimmte Elektronenzustände bei Verringerung des Kernabstandes energetisch in die Höhe rückten – „promoted electrons“ nannte er sie – und so nicht zur Bindung der Atome im Molekül beitrugen.

Die Interpolation zwischen dem Grenzfalle nahe benachbarter Kerne und dem Grenzfalle weit getrennter Kerne versprach, die vom Kernabstand abhängige energetische Reihenfolge in der Anlagerung der Elektronen zu geben. So entstand zunächst in Tabellenform (Hund 1928^[7]) eine Art Normalschema (heute nennt man es wohl Korrelationsdiagramm). Für zwei gleiche Kerne erhielt es schließlich die in Abbildung 3 gezeigte Form.

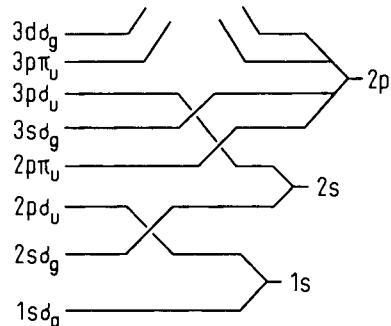
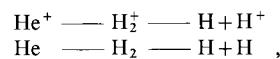


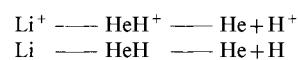
Abb. 3. Elektronenzustände in einem zweiatomigen Molekül mit gleichen Kernen.

Die daraus herzustellenden Diagramme der Elektronenterme waren nicht ganz eindeutig, da zunächst offen blieb, ob bei variablem Kernabstand nur die streng erfüllten Symmetrien zu berücksichtigen seien oder auch die genähert erfüllten. Herzberg und Lennard-Jones zeigten 1929, daß den wirklichen Verhältnissen am ehesten die Zuordnung entsprach, die alle Symmetriekoeffizienten der einzelnen Elektronen bestehen ließ^[8, 9].

Diese Ansätze einer Theorie der Elektronenstruktur der zweiatomigen Moleküle ergaben auch Gesichtspunkte für die chemische Bindung, die die Heitler-Londonschen Gesichtspunkte ergänzten. Die Zufügung eines Elektrons im Aufbauprinzip konnte den Zusammenhalt des Moleküls festigen oder lockern. So zeigte die Interpolation in den Reihen



dass wegen der hohen Ionisierungsenergie des He-Atoms die Ionisierungsenergie bei H_2 höher zu erwarten war als bei H, dass also das zweite Elektron bei H_2 die schon bei H_2^+ vorhandene Bindung verstärkt. Hingegen ließen die Interpolationen



eine niedrigere Ionisierungsarbeit beim hypothetischen HeH als bei H erwarten, also eine Lockerung der vielleicht in HeH^+ vorhandenen Bindung^[7]. Das von Herzberg 1929 benutzte Aufbauprinzip des Moleküls mit Hilfe der Interpolation der Zustände der einzelnen Elektronen führte ihn zu einer sehr einfachen und einleuchtenden Auffassung der chemischen Bindung. Bei der Annäherung zweier gleicher Atome spalten die Energien der einzelnen Elektronen gemäß Abbildung 3 auf. Besetzung eines Molekülzustandes aus der unteren Hälfte der so entstehenden Zustände durch ein Elektron verstärkt eine Bindung, Besetzung eines Zustandes aus der oberen Hälfte lockt sie. Seine Wellenfunktion hat ja eine neue Knotenebene zwischen den beiden Atomen bekommen. Bei der Bildung von N_2 aus N+N werden gerade die Zustände der unteren Hälfte (π_u, σ_g) besetzt; von den drei p-Elektronen jedes N-Atoms gehen zwei in den bindenden π -Zustand, eines in den bindenden σ -Zustand; drei Valenzen werden so abgesättigt. Bei der Bildung von O_2 wird zusätzlich ein lockernder Zustand (π_g) besetzt; von den vier p-Elektronen jedes O-Atoms gehen drei in bindende Zustände, eines in einen lockernden Zustand; zwei Valenzen werden so abgesättigt. *Die Wertigkeit eines Atoms ist die Zahl der Elektronen, die in bindende Zustände übergehen können, vermindert um die Zahl der Elektronen, die in lockernde Zustände gehen müssen.* Bei Molekülen mit ungleichen Kernen ließen sich ähnliche Überlegungen anstellen.

Das Verhältnis der beiden Deutungen der chemischen Bindung – der Heitler-Londonschen und der von den Zuständen einzelner Elektronen ausgehenden –, das z. B. auf der Bunsentagung 1928 nur unvollkommen erfaßt worden war, wurde bald besser verstanden. Wenn man den tiefsten Zustand σ_g eines einzelnen Elektrons des H_2 -Moleküls in der Form $a+b$ durch die Zustände a, b in Atomen annäherte, so ergab sich für den Grundzustand^[2] des Moleküls

$$\begin{aligned} & [a(1)+b(1)][a(2)+b(2)] \\ & = [a(1)b(2)+b(1)a(2)]+[a(1)a(2)+b(1)b(2)], \end{aligned}$$

also die Mischung eines nach Heitler und London aus Atomzuständen gebildeten Zustandes mit einem aus Ionenzuständen $\text{H}^+ + \text{H}^-$ gebildeten. Verglichen mit der Wirklichkeit war bei der Beschreibung mit Zuständen einzelner Molekülelektronen (von Mulliken bald „molecular orbitals“ genannt) der Beitrag der Ionen überbetont; bei Heitler-London war er ganz weggelassen. Beide Verfahren konnten als Ausgangspunkte eines fortsetzbaren Näherungsverfahrens angesehen werden. Die Gesichtspunkte ergänzten einander. Als Näherung war für weitgetrennte Kerne, also für den Übergang in getrennte Atome und daher für einen quantitativen Ausdruck der Bindung,

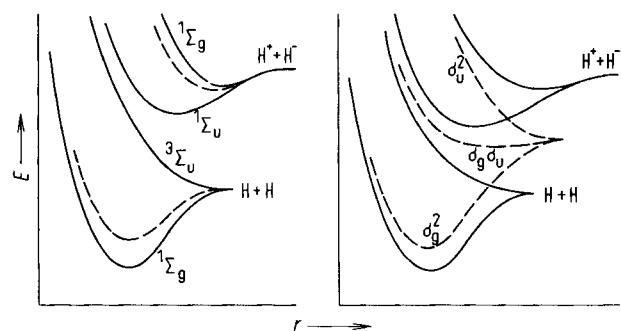


Abb. 4. H_2 -Molekül nach Heitler-London (links) und mit Zuständen einzelner Elektronen (rechts).

der Heitler-London'sche Gesichtspunkt sicher überlegen. Für nahe Kerne war die Näherung durch „molecular orbitals“ vielleicht besser; der Einfluß der Wechselwirkung der Elektronen konnte wie bei Atomen leicht ergänzt werden (bei $\sigma_g \sigma_u$ von H₂ als Aufspaltung in einen tieferen $^3\Sigma$ - und einen höheren $^1\Sigma$ -Zustand). Abbildung 4 gibt links von Heitler-London ausgehend, rechts von den „molecular orbitals“ ausgehend qualitativ den Verlauf der Energiewerte als Funktionen des Kernabstandes r wieder (die erste Näherung jeweils gestrichelt).

5. Stereochemie

Die für die Chemie sehr wichtige Vierwertigkeit des Kohlenstoffs paßte ohne Gewalt weder in das Heitler-London'sche Schema der Spinvalenz, noch in das Herzbergsche Schema der bindenden und lockernden Elektronen. *Pauling* deutete aber schon 1928 an, daß, wenn man den energetischen Abstand der s- und p-Elektronen des Atoms als klein ansah gegenüber der Energie einer Bindung in einem Molekül, man vier bindungsfähige Elektronen hatte^[10].

Bei Kohlenstoffverbindungen treten häufig Doppelbindungen auf, z. B. im Ethylen H₂C=CH₂. Ersetzt man eines oder mehrere der H-Atome durch ein anderes Atom, so ergibt eine Verdrehung um die Doppelbindung ein Molekül mit anderen Eigenschaften, während durch Verdrehung um eine Einfachbindung kein neues Isomer entsteht. Einfachbindungen sind drehbar, Mehrfachbindungen sind nicht drehbar, sagt man abkürzend. *Hückel* erkannte 1930 den Grund dafür^[11]. Einfachbindungen sind σ -Bindungen (beruhen auf einem bindenden σ^2 -Zustand, zwei Elektronen in Zuständen, deren Eigenfunktion rotationssymmetrisch um die Verbindungslinie der beteiligten Atome ist). Doppelbindungen enthalten eine (etwas festere) σ -Bindung und eine (etwas weniger feste) π -Bindung; die Eigenfunktion der beiden π -Elektronen hat eine Knotenebene, in der die Verbindungslinie liegt. Wenn das Molekül eine ausgezeichnete Ebene hat, so ist eine Verdrehung um die $\sigma\pi$ -Bindung mit Energieaufwand verbunden.

Bei mehratomigen Molekülen gibt es Regeln über Valenzwinkel, z. B. Winkel am O-Atom, Tetraederanordnung am C-Atom. Die Erklärung fanden 1930/31 *Slater*^[12] und *Pauling*^[13]: Für eine feste Bindung ist es günstig, wenn die Eigenfunktionen der beiden beteiligten Atomelektronen sich besonders stark überlappen; wenn ein Atom zwei p-Elektronen mitbringt, so können diese zu zwei σ -Bindungen beitragen, wenn zwei zueinander orthogonale p-Funktionen dieses Atoms gut überlappen können, die Verbindungslinien zu Nachbaratomen also ungefähr senkrecht zueinander stehen. Das Näherungsverfahren dafür wurde von *Slater* ausgearbeitet^[12]: Die Eigenfunktion des Moleküls wurde als Kombination von Funktionen der einzelnen Elektronen in den getrennten Atomen gebildet, und aus den vielen so möglichen Kombinationen wurden die bevorzugt, bei denen sich die Einelektronenfunktionen besonders gut überlappen, die also Valenzstrukturen entsprechen.

Die besonderen Verhältnisse bei aromatischen Verbindungen, zunächst beim Benzol, verstand *Hückel* (1931)^[14], indem er von den vier Valenzelektronen jedes C-Atoms drei in σ -Bindungen unterbrachte, das jeweils vierte aus Symmetriegründen in einer nicht zwischen zwei benachbarten C-Atomen lokalisierten π -Bindung, sondern in einem zum ganzen Ring gehöri-

gen Zustand. *Hückel* bediente sich dabei zweier Näherungswege, der Slaterschen Kombinationen aus Eigenfunktionen einzelner Elektronen in getrennten Atomen und des Mullikenschen Aufbaus aus Funktionen einzelner Elektronen im Mehrzentrensystem.

Man hatte nun zwei Ausgangspunkte oder zwei Verfahren, die die Valenzregeln der organischen Chemie qualitativ erklären konnten, und man sah ihr gegenseitiges Verhältnis. Man kam so zu einer naheliegenden Klassifikation der Valenzen als s-, p-, p²-, p³-Valenzen; bei Geringachtung des Energieunterschiedes von s- und p-Elektronen gab es auch sp²- und sp³-Valenzen; eine p³-Valenz führte zu einer gewinkelten, eine sp²-Valenz zu einer ebenen Nachbarschaft; p⁴-Valenzen waren p²- und p⁵-Valenzen waren p-Valenzen ähnlich. Es gab eine Klassifikation der Bindungen in σ -, $\sigma\pi$ -, $\sigma\pi^2$ -Bindungen (z. B. N₂), σ -Lückenbindungen (F₂), $\sigma\pi$ -Lückenbindungen (O₂).

Neben der „Spinvalenz“, die ein sehr einfaches, aber begrenzt gültiges Modell war, gab es seit 1931 auch für mehratomige Moleküle zwei Auffassungen von der chemischen Bindung. Die eine entsprach der Annäherung der Eigenfunktion durch Funktionen einzelner Elektronen in getrennten Atomen, berücksichtigte also die Wechselwirkung der Elektronen in gleicher Näherung mit dem Effekt der Bindung an ein anderes Atom. Die andere entsprach der Annäherung durch Eigenfunktionen einzelner Elektronen im Mehrzentrensystem, berücksichtigte also zuerst den Effekt der Bindung und dann erst die Wechselwirkung der Elektronen. Für den Übergang vom Molekül zu getrennten Atomen (wo die Wechselwirkung der Elektronen besonders wichtig ist, man denke an den Unterschied von H + H und H⁺ + H⁻ bei H₂) ist die erste Auffassung geeigneter. Die zweite ist jedoch einfacher zu handhaben und für die wirklichen Atomabstände in einem Molekül nicht schlechter. Man wußte, daß beide Auffassungen Modelle waren in dem Sinne, daß Effekte vernachlässigt wurden, nicht weil sie schwächer waren, sondern weil sie für die chemische Bindung untypisch erschienen. Die Vorgangsweise im Vernachlässigigen war bei den beiden Modellen verschieden. So etwa wurde 1932 auf der Physikertagung in Bad Nauheim und vermutlich auch in anderen Ländern über die Auffassungen von der chemischen Bindung diskutiert.

6. Schluß

Aus den Ansätzen der Jahre 1926 bis 1931 haben sich inzwischen hochgezüchtete Verfahren der Quantenchemie entwickelt. Die qualitativen oder grob quantitativen Anfänge erscheinen uns heute ziemlich einfach; es stand ja die handliche Schrödinger-Gleichung mit den bildhaften Eigenfunktionen zur Verfügung. Fassen wir jene Anfänge kurz zusammen:

- 1926 ermöglichte die Schrödinger-Gleichung einfache Rechnungen und die Interpolation der Molekülzustände zwischen bekannten Atomzuständen;
- 1927 entstand eine einfache Deutung der chemischen Valenz;
- 1928 konnte mit einem Aufbauprinzip die Elektronenstruktur eines zweiatomigen Moleküls erfaßt werden;
- 1929 war die chemische Bindung auch als Beitrag der einzelnen Elektronen erklärt;
- 1930 wurde die Besonderheit der π -Bindung erkannt;
- 1931 wurden die Valenzregeln der Stereochemie verstanden.

Eingegangen am 28. Juni 1976 [A 147]

- [1] Ø. Burau, K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd. 7/14 (1927).
- [2] F. Hund, Z. Phys. 40, 742 (1927).
- [3] W. Heitler, F. London, Z. Phys. 44, 455 (1927).
- [4] W. Heitler, Z. Phys. 46, 49 (1928); 47, 835 (1928).
- [5] F. London, Z. Phys. 46, 455 (1928); 50, 24 (1928).
- [6] R. S. Mulliken, Phys. Rev. 32, 186, 761 (1928).
- [7] F. Hund, Z. Phys. 51, 759 (1928); Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 34, 437 (1928).
- [8] G. Herzberg, Z. Phys. 57, 601 (1929).
- [9] J. E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. 25, 668 (1929).
- [10] L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 14, 359 (1928).
- [11] E. Hückel, Z. Phys. 60, 423 (1930).
- [12] J. C. Slater, Phys. Rev. 37, 481 (1931); 38, 1109 (1931).
- [13] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 53, 1367, 3225 (1931).
- [14] E. Hückel, Z. Phys. 70, 204 (1931); 72, 310 (1931).

Chemische Bindung an Oberflächen^[**]

Von Gabor A. Somorjai^[*]

Adsorbierte Teilchen können an der Oberfläche eines Festkörpers chemisch gebunden werden (Chemisorption). Erst modernste Varianten der Elektronenbeugung und Elektronenspektroskopie ermöglichen nun Einsichten in die Natur solcher Oberflächenverbindungen, denen bei der heterogenen Katalyse sowie bei vielen anderen technisch wichtigen Vorgängen, z. B. Haftung und Schmierung, die Schlüsselrolle zukommt. Die überwiegend lokalisierten Oberflächenbindungen lassen sich mit den kovalenten Bindungen in Clusterverbindungen vergleichen.

1. Einleitung

Die Natur der chemischen Bindung zwischen adsorbierten Atomen und/oder Molekülen und der Oberfläche eines Festkörpers ist schon lange Gegenstand intensiver, zumeist jedoch spekulativer Forschungsbemühungen. Bildung und Aufbrechen solcher Bindungen sind steuernde Prozesse in der heterogenen Katalyse und spielen bei Haftung und Schmierung eine wichtige Rolle, um nur einige wichtige Phänomene an Oberflächen herauszugreifen. Erst im letzten Jahrzehnt wurden experimentelle Methoden verfügbar, die es ermöglichen, Oberflächenbindungen auf einer molekularen Ebene zu untersuchen: a) Oberflächenkristallographie durch Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), womit Position, Bindungsabstand und Bindungswinkel der Adsorbate bestimmt werden, und b) elektronenspektroskopische Techniken – Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS), Röntgen-Photoelektronenspektristik (XPS) und Elektronenabsorptionsspektroskopie –, mit denen die elektronische Struktur von Substrat (Sorbent) und Adsorbat und die für die Oberflächenverbindungen charakteristischen Schwingungsfrequenzen studiert werden können. Diese Methoden befinden sich noch in Entwicklung und wurden bisher nur auf einige wenige Adsorbat-Systeme angewandt. Doch schon zeichnet sich als Ergebnis ein Modell für die chemische Bindung an Oberflächen ab. Die Bindung im System Festkörperoberfläche/adsorbiertes Molekül (Atom) erweist sich als an einigen benachbarten Atomen lokalisiert, vorzustellen wie bei einem Cluster. Die adsorbierten Spezies sind an ein oder mehrere nächstbenachbarte Oberflä-

chenatome in einer wohldefinierten Konfiguration gebunden, jeweils der maximalen Bindungsenergie entsprechend. Korrelationen zwischen chemischer Bindung an eine Oberfläche und der Bindung in vielkernigen Clustern wurden gefunden und sollen im folgenden diskutiert werden.

In diesem Fortschrittsbericht werden wir zunächst die Struktur und Ladungsdichte von Festkörperoberflächen betrachten, wie sie bei Untersuchungen durch Elektronenbeugung und Elektronenspektroskopie ermittelt wurden. Diese Eigenschaften einer Oberfläche bestimmen wesentlich die Art der Bindung an die Oberfläche. Danach sei ein Überblick über die Adsorbat-Systeme gegeben, für die bereits Informationen über die Bindung vorliegen.

2. Atomare Struktur reiner Festkörperoberflächen

Oberflächenatome befinden sich in einer unsymmetrischen Umgebung. Sie sind zwar umgeben von Atomen in und unter der Oberflächenschicht, es fehlen aber die Atome „über“ ihnen. Diese Umgebung an Oberflächen besitzt geringere Symmetrie als die der Atome im Volumen. Die strukturelle Symmetrieverteilung für die Oberflächenatome kann eine Oberflächen-Rekonstruktion bewirken: Atome in der Oberfläche nehmen neue Gleichgewichtslagen ein, die sich durch eine höhere Symmetrie oder eine größere Überlappung der beteiligten bindenden Orbitale auszeichnen.

2.1. Oberflächen-Rekonstruktion

An reinen Festkörperoberflächen wurden mehrere Arten der Oberflächen-Rekonstruktion beobachtet. Viele Oberflächen weisen atomare Strukturen auf, die sich von dem unterscheiden, was durch eine Projektion der von der Röntgenstreuung her bekannten Volumen-Einheitszelle zu erwarten wäre. Die Oberflächenatome nehmen neue Gleichgewichtslagen ein – etwa durch Heraustreten aus der Ebene oder Zurück-

[*] Prof. Dr. G. A. Somorjai
Materials and Molecular Research Division,
Lawrence Berkeley Laboratory and
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, California 94720 (USA)

[**] Nach einem Vortrag bei der Konferenz „A-76: Exploring the Chemical Bond – New Developments“ der Chemical Physics Section der Atomic Physics Division, European Physical Society, in Amsterdam (30. August–1. September 1976).