

# Die theoretische Definition einer funktionellen Gruppe und das Paradigma des Molekülorbitals

**Richard Frederick William Bader\*, Paul Lode Albert Popelier und Todd Alan Keith**

Wir möchten hier zeigen, daß die empirische Klassifizierung chemischer Beobachtungen anhand funktioneller Gruppen, denen bestimmte Eigenschaften zugeordnet werden, eine Konsequenz der Physik ist und von ihr auch vorhergesagt wird. Hierzu werden wir beweisen, daß Atome und funktionelle Gruppen als miteinander verbundene raumfüllende Objekte definiert werden

können, deren Eigenschaften durch die Quantenmechanik bestimmt sind. Die quantenmechanische Definition einer Gruppe wird durch eine neue bildliche Darstellung ihrer Form ergänzt, so daß ein den Chemikern vertrautes Bild entsteht. Es wird gezeigt, daß die so definierten Gruppen die experimentell bestimmten Eigenschaften von Atomen in Molekülen wiedergeben und daß dieses

Modell somit die Erwartungen erfüllt, die ein Chemiker an das Konzept der funktionellen Gruppe stellt. Wir diskutieren außerdem den grundlegenden Unterschied zwischen dieser physikalischen Definition einer Gruppe und Modellen funktioneller Gruppen, die auf der Molekülorbitaltheorie beruhen.

## 1. Einleitung

### 1.1. Hat die Chemie eine physikalische Grundlage?

Man muß sich fragen, warum es eigentlich so lange gedauert hat, bis man die Möglichkeit einer quantenmechanischen Definition funktioneller Gruppen erkannte, und warum sich statt dessen die Meinung herausgebildet hat, daß dieses grundlegende Konzept der Chemie zwar zweifellos nützlich, aber ohne fundierte physikalische Grundlage sei. Hierzu ist erstens festzustellen, daß es zunächst einer durch die Arbeiten von Feynman<sup>[1]</sup> und Schwinger<sup>[2]</sup> geleisteten Neuformulierung der Physik bedurfte, um die nötige quantenmechanische Grundlage zu liefern, damit wir überhaupt die Frage stellen konnten „gibt es Atome in Molekülen?“. Zweitens kennen wir alle das Phänomen, das von Kuhn<sup>[3]</sup> sehr eindrucksvoll beschrieben und mit zahlreichen Beispielen aus allen Bereichen der Wissenschaft belegt wurde, daß eine neue Theorie auf Widerstände stößt, die durch die Begriffswelt existierender Paradigmen entstehen. So verhindert das Paradigma des Molekülorbitals wirkungsvoll die Hoffnung, eine quantenmechanische Grundlage für funktionelle Gruppen zu finden.

In diesem Beitrag werden Belege dafür zusammengefaßt, daß quantenmechanische Subsysteme („Quantensubsysteme“) mit den funktionellen Gruppen der Chemie gleichgesetzt werden können. Quantensubsysteme sind als Bereiche des realen Raums definiert. Es wird gezeigt, daß diese Subsysteme mit den gedank-

lichen und materiellen Modellen der Chemiker von einer Gruppe übereinstimmen. Als Ergänzung hierzu wird eine neue bildliche Darstellung dieser Quantensubsysteme vorgestellt. Dieser Zusammenfassung ist eine Diskussion vorangestellt, die die Gründe darlegt, warum die Molekülorbitaltheorie, deren Bestandteile dem mathematischen Hilbert-Raum entstammen, dieser Gleichsetzung zu widersprechen scheint. Es wird gezeigt, daß dieser Konflikt aus der Forderung resultiert, alle chemischen Konzepte in die Orbital-Schablone zu pressen, was dazu führt, daß das Orbitalmodell über seine beabsichtigte Reichweite hinaus angewendet wird.

### 1.2. Klassifizierung als Definition von Wissenschaft

Eine wissenschaftliche Disziplin beginnt mit der empirischen Klassifizierung von Beobachtungen. Sie wird exakt in dem Sinne, daß Vorhersagen möglich sind, sobald die Klassifizierung die Physik widerspiegelt, die einer Beobachtung zugrundeliegt. In diesem Grenzfall sind Klassifizierung und Vorhersage synonym, und die Klassifizierung beruht auf dem, was die Physik als beobachtbar vorhersagt. Ein Beispiel aus der Quantenmechanik ist die Klassifizierung eines gegebenen Zustands nach den Eigenwerten eines maximalen Satzes kommutierender Observabler, die die meßbaren Eigenschaften dieses Zustands definieren<sup>[4]</sup>. In diesem Sinne ist Wissenschaft Klassifizierung.

### 1.3. Klassifizierung in der Chemie

Empirisch werden die Beobachtungen der Chemie mit Hilfe der Eigenschaften funktioneller Gruppen klassifiziert. In der

[\*] Prof. R. F. W. Bader, Dr. P. L. A. Popelier, T. A. Keith  
Department of Chemistry, McMaster University  
Hamilton, Ontario, L8S 4M1 (Kanada)  
Telefax: Int. + 905/522-2509

Chemie stellen wir die Anwesenheit einer Gruppe in einem System fest und sagen ihren Einfluß auf die statischen und dynamischen Eigenschaften dieses Systems anhand der charakteristischen Eigenschaften voraus, die wir mit dieser Gruppe verbinden. Die funktionelle Gruppe ist das zentrale Konzept in der Arbeitshypothese der Chemie, der Hypothese der Molekülstruktur. Nach dieser Hypothese, die auf den gesammelten Erfahrungen der experimentellen Chemie beruht, sind die Eigenschaften von Materie Konsequenzen der in ihr enthaltenen Atome sowie des Netzwerks von Bindungen zwischen den Atomen. Die Absicht dieses Beitrags ist zu zeigen, daß die Klassifizierung anhand der Eigenschaften funktioneller Gruppen eine Konsequenz der Physik ist und von ihr vorhergesagt wird, daß diese Klassifizierung also eine fundamentale ist<sup>[5]</sup>.

## 2. Das Paradigma des Molekülorbitals

Der Standpunkt der Molekülorbitaltheorie und das damit verbundene Paradigma, das als Argument gegen die Möglichkeit dient, funktionelle Gruppen auf eine physikalische Grundlage zu stellen, wird durch ein Zitat aus einer Arbeit von Libit und Hoffmann<sup>[6]</sup> veranschaulicht, das auf einen Absatz folgt, in dem sie betonen, daß es die Logik der Substituenteneffekte sei, die die großen Fortschritte in der präparativen und mechanistischen Organischen und Anorganischen Chemie ermöglicht habe: „Nothing like this logic comes out of molecular orbital calculations. Every molecule is treated as a whole and no set of transferable properties associated with a functional group emerges.“

Ob diese Aussage wahr oder falsch erscheint, hängt davon ab, welche Bedeutung man den für die Rechnung verwendeten Molekülorbitalen (MOs) zumißt. Werden sie außer zur Berechnung der Wellenfunktion auch für die Suche nach Eigenschaften verwendet, die einem einzelnen Atom oder einer Gruppe, das/ die Teil des von dem Molekül eingenommenen realen Raumes ist, zugeordnet werden sollen, so ist die Aussage wahr, da die Orbitale ebenso wie die Wellenfunktion, die sie annähern sollen, notwendigerweise über das gesamte System delokalisiert sind. Wenn man die Rolle der Orbitale jedoch auf die Bestimmung der Wellenfunktion und der elektronischen Struktur des Systems beschränkt, so ist die Aussage falsch. Eine Wellenfunktion enthält die nötige Information, um den von einem Molekül eingenommenen realen Raum vollständig in Bereiche zu unterteilen,

deren Eigenschaften genau die Übertragbarkeit aufweisen, die wir mit funktionellen Gruppen verbinden<sup>[5, 7]</sup>. Der Nachweis dieser Tatsache befreit die Chemiker aus dem Dilemma, mit der Koexistenz zweier einander scheinbar ausschließender Modelle in ihren Köpfen fertigwerden zu müssen: eines experimentell begründeten, das das Gerüst zur Einordnung ihrer experimentellen Beobachtungen liefert, und eines weiteren, mathematisch fundierten, das – falsch angewendet – zu der Folgerung führt, daß dieses Gerüst keine theoretische Grundlage hat.

### 2.1. Die MO-Theorie – ein Modell zur Beschreibung der elektronischen Struktur

Mulliken<sup>[8]</sup> und Hund<sup>[9]</sup> entwickelten die MO-Theorie, um Bandenspektren verstehen und klassifizieren zu können. Molekülorbitale sind die Grundlage eines Modells für die elektronische Struktur von Molekülen. Das MO-Modell ist ein ausgezeichnetes Beispiel für ein Klassifizierungsschema, das den Vorhersagen der Theorie entspricht. Wendet man dieses Modell beispielsweise auf das zweiatomige Sauerstoffmolekül an, so gelangt man, ohne eine Rechnung durchführen zu müssen, zu der Vorhersage, daß dieses Sechzehnelektronensystem einen  $^3\Sigma_g^-$ -Grundzustand hat, gefolgt von angeregten Zuständen mit  $^1A_g$ - und  $^1\Sigma_g^+$ -Symmetrie. Genau diese Abfolge wird auch von der Quantenmechanik vorhergesagt, wobei die Spin- und Bahndrehimpulsoperatoren zusammen mit den Symmetrieeoperatoren und dem Hamilton-Operator ein vollständiges kommunizierendes System bilden<sup>[10]</sup>.

Die Verwendung der Orbitaltheorie zur näherungsweisen Berechnung von Wellenfunktionen geht auf Hartree<sup>[11]</sup> zurück, der das Konzept des selbstkonsistenten Feldes (SCF) in die numerische Bestimmung von Atomorbitalen einführte. Die Einbeziehung der Austauschwechselwirkung erfolgte durch Fock<sup>[12]</sup> und Slater<sup>[13]</sup>, bei letzterem durch die Variation der Spinorbitale in einer als Determinante geschriebenen Wellenfunktion. Roothaan<sup>[14]</sup> und Hall<sup>[15]</sup> machten die Hartree-Fock-Methode auf die Berechnung von Molekülorbitalen anwendbar, indem sie einen Weg aufzeigten, wie die Orbitale in einen Satz von Basisfunktionen entwickelt werden konnten. Ihre Arbeit und deren Fortführung durch andere Autoren ermöglichen uns heute die Berechnung von Wellenfunktionen für Moleküle mit beliebiger Genauigkeit im erweiterten Rahmen der Orbitaltheorie.



Richard F. W. Bader, geboren 1931 in Kitchener, Ontario, studierte bis zum Master of Science an der McMaster University und promovierte 1957 am Massachusetts Institute of Technology (MIT) bei C. G. Swain. Nach Postdoc-Jahren am MIT und an der Cambridge University bei H. C. Longuet-Higgins als Physiko-Organiker war er von 1960 bis 1963 an der University of Ottawa. Danach wechselte er an die McMaster University, an der er heute noch ist. Sein Forschungsinteresse konzentriert sich auf die weitere Entwicklung der Theorie von Atomen in Molekülen und ihrer Anwendung in der Chemie.

Außer als Grundlage für die Berechnung und Klassifizierung elektronischer Zustände werden Molekülorbitale auch zu anderen Zwecken eingesetzt. Die Orbitale selbst können als bindend oder antibindend klassifiziert werden, wobei diese Einordnung mit den beobachteten Änderungen von Bindungslängen und Dissoziationsenergien korreliert, wenn man durch Änderung der Besetzung eines bestimmten Orbitals neue Zustände erzeugt<sup>[16]</sup>. Wegen der delokalisierten Natur der Orbitale wurde das MO-Modell von den Chemikern zunächst nur widerstrebend als Alternative zur Valenzbindungsmethode akzeptiert, die eine quantenmechanische Grundlage für das Lewis-Modell des Elektronenpaares und dessen Vektoreigenschaften ist<sup>[17, 18]</sup>. Dieser Widerstand wurde teilweise durch die Einführung der „äquivalenten Orbitale“ durch Lennard-Jones<sup>[19]</sup> und deren spätere Weiterentwicklung zu „lokalierten Orbitalen“ überwunden. Lennard-Jones betont, daß jede unitäre Transformation innerhalb eines Satzes von Orbitalen alle Eigenschaften, auch die Gesamtelektronendichte, unverändert läßt und daß man bei der Interpretation derartiger Transformationen daher vorsichtig sein muß<sup>[20]</sup>.

Wigner und Witmer begründeten 1928 die Verwendung der Gruppentheorie in der Chemie, indem sie eine Reihe von Regeln dafür ableiteten, welche Zustände eines zweiatomigen Moleküls aus welchen Zuständen der getrennten Atome resultieren<sup>[21]</sup>. Die erste Symmetrieregel für Molekültreaktionen erschien 1962<sup>[22]</sup>. Sie sagt die Reaktionskoordinate anhand der Symmetrie der Übergangsdichte voraus, die man durch Zumischen des ersten elektronisch angeregten Zustands zu einer Störungsentwicklung zweiter Ordnung der Energie nach den Kernkoordinaten erhält. Dieses Modell vergleicht die Instabilität eines Systems bezüglich einer Bewegung entlang der Reaktionskoordinate mit einem Pseudo-Jahn-Teller-Effekt. Die Natur des ersten angeregten Zustands mit passender Symmetrie bestimmt den Verlauf einer chemischen Reaktion<sup>[22]</sup>. Wie zuerst von Mulliken gezeigt wurde<sup>[23]</sup>, ist die Kombination von MO-Theorie und Gruppentheorie für die Vorhersage der Reihenfolge und der Symmetrie elektronischer Zustände unverzichtbar. Die Übergangsdichte selbst kann durch ein Produkt relevanter Orbitale angenähert werden, das in vielen Fällen dem Produkt von HOMO und LUMO entspricht. Auf diese Weise rechtfertigt die Symmetrieregel die Annahmen der Grenzorbitaltheorie<sup>[24]</sup>. Die Phaseninformation der Molekülorbitale ist auch die Grundlage für den Erfolg des Konzepts der Erhaltung der Orbital- oder Zustandssymmetrie bei der Vorhersage des Verlaufs einer chemischen Reaktion<sup>[25]</sup>. In diesen und ähnlichen Modellen für die Reaktivität und in der Diskussion der Bindungsbildung werden Orbitale korrekt eingesetzt, indem die Informationen genutzt werden, die sie über die elektronische Struktur eines Systems bereitstellen.

## 2.2. Können wir in Molekülorbitalen Atome erkennen?

Die Grenzen des Modells werden deutlich überschritten, wenn man einer bestimmten Wahl von atomzentrierten Basisfunktionen, die für die Entwicklung der Molekülorbitale verwendet werden, eine physikalische Bedeutung zuschreibt. Ein Orbital beschreibt die Bewegung eines einzelnen Elektrons im Feld aller Kerne und im selbstkonsistent bestimmten mittleren

Feld der anderen Elektronen. Man erhält es durch Lösung eines Systems von gekoppelten Integral-Differential-Gleichungen, deren Lösungen für ein Atom Atomorbitale und für ein Molekül Molekülorbitale genannt werden<sup>[26]</sup>. Die Lösungen dieser Gleichungen hängen nicht von dem Verfahren ab, mit dem sie erhalten wurden, gleich ob sie numerisch oder in Form einer Entwicklung dargestellt werden.

Das Akronym LCAO-MO (linear combination of atomic orbitals for molecular orbitals) entstand in natürlicher Weise aus den frühen Bemühungen, in Form eines Molekülorbitals anhand der zugehörigen Einelektronenzustände bei unendlicher Entfernung der Atomzentren zu verstehen<sup>[26]</sup>, ein Gedanke, der zuerst 1929 von Lennard-Jones formuliert wurde<sup>[27]</sup>. Die Pioniere jener Zeit waren sich jedoch sehr wohl darüber im klaren, daß diese Art der Darstellung eines Molekülorbitals nur dazu dienen konnte, eine grobe Vorstellung von seiner Form zu geben, und daß sie keinesfalls das Vorhandensein einer atomaren Komponente in einem Molekülorbital bedeutete. Mulliken beschrieb, wie Atomorbitale (AOs) für ihre Verwendung als Basisfunktionen zur Entwicklung eines Molekülorbitals geeignet zu modifizieren seien und daß sie dann nicht mit den Orbitalen eines Atoms gleichgesetzt werden dürften. Er fuhr mit der Bemerkung fort<sup>[28]</sup>: „However, it should be kept in mind that the concept of an SCF MO is an independent one, and thus the use of a linear combination of AO's or STO's (Slater type orbitals) as building blocks to construct an MO is merely a convenience.“

In derselben Arbeit präsentierte Mulliken auch eine Erklärung dafür, warum einer atomaren Elektronenpopulation, die auf einer LCAO-Entwicklung beruht, keine physikalische Bedeutung zukommt. Das Akronym LCAO sollte der gedanklichen Klarheit wegen daher besser in LCBF (linear combination of basis functions) unbenannt werden. In einer späteren Arbeit<sup>[29]</sup> wandte Mulliken sich vollständig gegen das Konzept der Populationsanalyse, nachdem er gezeigt hatte, daß ihr Ergebnis in keiner Beziehung zur Form der Gesamtladungsverteilung stand. Dies wird durch die Bemerkung deutlich „It should be possible to avoid such inconsistent and unsatisfactory results by computing atomic charges directly from the molecular charge distribution“.

Es ist mehr als nur eine Frage der Semantik, sich klarzumachen, daß Basisfunktionen keine Atomorbitale sind. Pointiert läßt sich dies folgendermaßen ausdrücken: Es gibt in einem Molekül keine Atomorbitale, und es gibt auch keine Überlappung irgendwelcher atomarer Komponenten.

Es ist vielleicht zu viel verlangt, daß nun alle die Auffassung aufgeben sollen, ein Molekülorbital sei eine Linearkombination von Atomorbitalen. Dies ist auch gar nicht notwendig. Notwendig ist nur, daß niemand darauf besteht, nur diejenigen chemischen Konzepte seien definierbar, die durch die Filter der verschiedenen Näherungsebenen des MO-Modells, wie es soeben dargestellt wurde, gelangen können. Die Tatsache, daß die Molekülorbitale und die zu ihrer Entwicklung verwendeten Basisfunktionen, die Ausschnitte des mathematischen Hilbert-Raumes entsprechen, delokalisiert sind, darf nicht als Argument gegen die Möglichkeit verwendet werden, Atome oder funktionelle Gruppen mit begrenzten Bereichen des realen Raumes gleichzusetzen. Es ist keine Frage, daß man eine quantenmechanische Definition für eindeutig bestimmte Bereiche des realen

Raumes finden kann<sup>[5, 30]</sup>. Die Antwort auf die Frage, ob diese Bereiche den Atomen der Chemie entsprechen, sollte nicht durch existierende, auf Orbitalen beruhende Paradigmen beeinflußt werden, sondern ausschließlich durch Vergleich der für sie vorhergesagten Eigenschaften mit den beobachteten Eigenschaften der Materie gesucht werden.

### 3. Randbedingungen für die Definition einer funktionellen Gruppe

Bevor die quantenmechanische Betrachtung fortgesetzt wird, müssen die wesentlichen Bedingungen formuliert werden, die aus den Beobachtungen der Chemie für die Definition eines Atoms in einem Molekül folgen. Die erste ergibt sich aus der Notwendigkeit, daß zwei identische Materieteile identische Eigenschaften haben müssen. Da die Form von Materie durch die Ladungsverteilung im Raum bestimmt ist, sind zwei Objekte genau dann identisch, wenn ihre Ladungsverteilung identisch ist. Diese Parallelität zwischen Form und Eigenschaften existiert nicht nur auf makroskopischer Ebene, sondern wird, einem ursprünglich von Dalton stammenden Postulat folgend, auch auf atomarer Ebene vorausgesetzt. Dies erfordert, daß ein Atom durch seine räumliche Form bestimmt ist, weshalb es über die Ladungsverteilung definiert sein muß. Demnach trägt ein Atom, wenn es in zwei unterschiedlichen Systemen oder an zwei verschiedenen Positionen in einem Kristall die gleiche Form hat, auch den gleichen Betrag zum Gesamtwert einer bestimmten Eigenschaft bei. Daraus ergibt sich wiederum, daß der Gesamtwert einer Größe die Summe der atomaren Beiträge ist, diese also additiv sein müssen. Nur Atome, die diesen beiden Bedingungen gehorchen, können die Inkrementssysteme erklären, in denen atomare Eigenschaften sowohl übertragbar als auch additiv sind. Schließlich muß die Grenzfläche, die ein Atom oder eine funktionelle Gruppe im Molekül beschreibt, so gewählt werden, daß sie ihre Form so weit wie möglich bewahrt und so eine möglichst große Übertragbarkeit chemischer Information von einem System auf ein anderes gewährleistet.

Dies sind die drei Bedingungen, die erfüllt sein müssen, wenn Atome und funktionelle Atomgruppierungen charakteristische und meßbare Eigenschaften zu allen Systemen beitragen sollen, in denen sie auftreten. Gerade wegen der direkten Beziehung zwischen der räumlichen Form einer Gruppe und ihren Eigenschaften können wir sie in unterschiedlichen Systemen identifizieren. Da es das Ziel der Quantenmechanik ist, meßbare Eigenschaften eines Systems vorherzusagen, ist es sinnvoll anzunehmen, daß die genannten Randbedingungen, die uns durch die Beobachtungen auferlegt werden, von der quantenmechanischen Definition eines Atoms erfüllt werden.

### 4. Von Diracs Theorie zur Theorie von Atomen in Molekülen

Es ist hier nicht unser Ziel, die mathematischen Grundlagen der Theorie der Quantensubsysteme vorzustellen. Dazu sei auf Lit.<sup>[5, 31]</sup> verwiesen. Vielmehr wollen wir uns auf die zugrunde-

liegenden Ideen konzentrieren. Für Leser, die direkt mit Abschnitt 4.3 fortfahren wollen, stellen wir eine kurze Zusammenfassung an den Beginn dieser Diskussion. Für den neuen Zugang zur Physik, der von Feynman<sup>[11]</sup> und Schwinger<sup>[2]</sup> entwickelt wurde, ist das Prinzip der kleinsten Wirkung zentral, die Vorstellung, daß eine Größe namens Wirkung existiert, deren Minimierung die Bewegungsgleichungen eines Systems ergibt. Die Wirkung ist eine Größe, die durch die zeitliche Entwicklung eines Systems im realen Raum bestimmt wird, sie definiert somit ein Raum-Zeit-Volumen. Schwinger zeigte, wie man alle Gesetze der Physik durch Maximierung oder Minimierung dieses Raum-Zeit-Volumens auf eine sehr allgemeine Weise erhalten kann. Wenn wir eine physikalisch fundierte Definition des Atoms suchen, so muß dieses Atom sein eigenes Raum-Zeit-Volumen erzeugen und seine Grenzflächen müssen daher im realen Raum definiert sein. Diese Argumentation steht hinter der grundlegenden These der Theorie von Atomen in Molekülen, daß Atome als Bereiche des realen Raumes zu definieren seien<sup>[5]</sup>.

#### 4.1. Von Diracs zu Schwingers Theorie

Die historische Entwicklung der Ideen, die zu Schwingers Formulierung der Physik führten, begann mit Dirac. Dirac zeigte die Äquivalenz der Wellenmechanik von Schrödinger und der Matrizenmechanik von Heisenberg, die beide fest in der klassischen Hamiltonschen Dynamik verwurzelt sind<sup>[32]</sup>. Seine Arbeit ging jedoch über den Beweis dieser Gleichheit hinaus, insbesondere entwickelte er die Theorie der unitären Transformationen als Entsprechung der kanonischen Transformationen in der klassischen Theorie. Unitäre oder kanonische Transformationen ermöglichen es, durch den Wechsel von einer Darstellung zu einer anderen äquivalente Beschreibungen eines Systems zu erhalten.

1933 stellte und beantwortete Dirac in einer Arbeit von außerordentlicher Bedeutung<sup>[33]</sup> die Frage, was in der Quantenmechanik dem Lagrange-Verfahren der klassischen Mechanik und dem damit verbundenen Wirkungsintegral entsprechen könnte, einer Formulierung der klassischen Mechanik, die er für grundlegender hielt als diejenige der Hamilton-Theorie. Die Antwort auf diese Frage liefert das Multiplikationsgesetz. Dieses Gesetz ermöglicht es, eine Wahrscheinlichkeitsamplitude, die zwei Zustände verknüpft, als Produkt von Beiträgen, die dazwischenliegende Zustände verknüpfen, auszudrücken. Die Folge dieses Theorems ist, daß die mit der Wahrscheinlichkeitsamplitude verbundene Wirkung ebenfalls als Summe entsprechender Beiträge ausgedrückt werden kann. Auf diese Ideen bauten Feynman<sup>[11]</sup> und Schwinger<sup>[2]</sup> ihre neuen Formulierungen der Quantenmechanik auf<sup>[34a]</sup>. Ihre Ansätze sind insofern äquivalent, als Schwingers „fundamentales dynamisches Prinzip“ eine differentielle Formulierung von Feynmans „Wegintegral“ ist, Schwingers Ansatz zielt jedoch speziell darauf ab, neue Fragen in der Physik stellen zu können. Dieser Aspekt von Schwingers Werk wird nicht genügend gewürdigt. In der Quantenmechanik von Schwinger sind keine Atome zu entdecken. Wer dies dennoch versucht, landet bei seiner Formulierung der Quantenmechanik.

## 4.2. Von Schwingers Theorie zur Theorie von Atomen in Molekülen

Das Prinzip der kleinsten Wirkung ist für den Lagrange-Ansatz zentral. In der Quantenmechanik kann die Minimierung der Wirkung durch Variation der Wellenfunktion im Wirkungsintegral erreicht werden. Bei der Erweiterung des Prinzips auf ein Subsystem eines Gesamtsystems muß man diese Variationen auf der Oberfläche des Subsystems notwendigerweise beibehalten. Dieses Beibehalten der Variationen an der Grenzfläche des Systems ist jedoch genau der Schritt, den Swinger bei der Verallgemeinerung des Wirkungsprinzips bewußt macht, um Diracs Transformationstheorie einzuführen. Dies erreicht er, indem er die Variationen den Generatoren der unitären Transformationen gleichsetzt. Diese Generatoren beschreiben alle möglichen Transformationen und damit alle in einem System möglichen physikalischen Veränderungen. Durch ihre Einführung verallgemeinert Swinger das Wirkungsprinzip und erhält so die Quantenmechanik aus einem einzigen dynamischen Prinzip<sup>[34b]</sup>. Das verallgemeinerte Wirkungsprinzip definiert insbesondere die Observablen der Quantenmechanik, ihre Bewegungsgleichungen und Erwartungswerte sowie ihre Kommutatorbeziehungen. Dies sind genau die Eigenschaften, die für ein Subsystem definiert sein müssen, wenn man eine Quantenbeschreibung von Atomen in Molekülen erhalten will.

Die Möglichkeit, die Wirkung für ein Subsystem zu definieren, ist eine Konsequenz ihrer Additivität. Durch die Variation der Wirkung für ein Subsystem gelangt man auf denselben Weg, den auch Swinger zu gehen hatte. Damit man an dasselbe Ziel gelangt und somit sein Prinzip wiederentdeckt, muß das Subsystem aber eine spezielle Randbedingung erfüllen: Es muß durch eine Oberfläche begrenzt sein, durch die das Gradientenvektorfeld der Elektronendichte  $\nabla\varrho(r)$  keinen Fluß aufweist [Bedingung (a)], wobei  $\mathbf{n}$  der Einheitsvektor senkrecht zur Ober-

$$\nabla\varrho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \text{ an jedem Punkt der Oberfläche} \quad (\text{a})$$

fläche ist. Da die Randbedingung mit Hilfe der Elektronendichte formuliert ist, ist ein Quantensubsystem im realen Raum definiert, wie es auch sein muß, wenn seine Eigenschaften als Erwartungswerte quantenmechanischer Operatoren definiert sein sollen. Tatsächlich gibt es kein wirklich isoliertes System; alle Systeme sind Subsysteme mit unterschiedlichen Graden der Wechselwirkung durch ihre gemeinsamen flußlosen Oberflächen.

## 4.3. Definition einer Gruppe durch Anwendung der Quantenrandbedingung

Die Anwendung von Bedingung (a), die ein Quantensubsystem definiert, führt zu einer disjunktten Aufteilung des von einem Molekül eingenommenen Raumes in eine Anzahl atomarer Bereiche<sup>[5, 35]</sup>. Dies ist eine Folge der grundsätzlichen topologischen Eigenschaft der Elektronendichte, an den Kernorten lokale Maxima aufzuweisen. Ein Kern stellt damit einen Attraktor des  $\nabla\varrho$ -Feldes dar, und der Raumbereich, der von den Trajektorien von  $\nabla\varrho$  durchquert wird, die an einem Kernmaximum enden, definiert das Gebiet dieses Atoms. Dieser Bereich ist zwingend durch eine flußlose Oberfläche begrenzt<sup>[5, 35]</sup>.

Abbildung 1 a und 1 b zeigen Darstellungen einer Gruppe als raumerfüllendes Objekt mit flußlosen Oberflächen, die es vom Rest des Moleküls abtrennen. Dabei handelt es sich um die zentrale Methylengruppe in Pentan. Sie wurde erhalten, indem die Kohlenwasserstoffkette entlang der zwischenatomaren Grenzflächen zu den benachbarten Kohlenstoffatomen unterbrochen wurde. Symbolisch wird die Gruppe durch  $|\text{C}(\text{H}_2)|$  dargestellt, wobei die senkrechten Striche die Grenzflächen zwischen zwei C-Atomen andeuten. Die graphische Darstellung (Abb. 1 a, b) zeigt die beiden zwischenatomaren Grenzflächen und ihre Schnitte mit einer Oberfläche, entlang derer die Elektronendichte einen festgelegten Wert hat, in diesem Fall 0.001 a.u. Diese Einhüllende legt die van-der-Waals-Gestalt der Gruppe fest<sup>[36]</sup> und ersetzt die Teile der atomaren Oberflächen, die in unendlicher Entfernung von den Kernen auftreten.

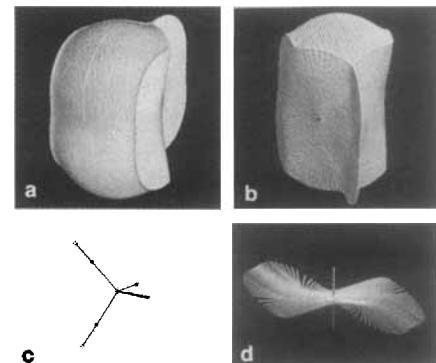


Abb. 1. Darstellung der übertragbaren Methylengruppe der Kohlenwasserstoffe mit a) der van-der-Waals-Oberfläche der beiden Wasserstoffatome, b) den beiden C|C-Grenzflächen im Vordergrund. In einer der C|C-Grenzflächen ist der kritische Punkt der Bindung gekennzeichnet. c) Teil des molekularen Graphen, der die Methylengruppe bis zu den beiden kritischen Punkten in den C|C-Grenzflächen (durch ausgefüllte Kreise markiert) beschreibt. d) Darstellung der Trajektorien von  $\nabla\varrho$ , die an einem kritischen Punkt enden und eine C|C-Grenzfläche definieren. Außerdem sind die beiden Trajektorien eingezeichnet, die am kritischen Punkt beginnen und den Bindungsverlauf angeben. Die Form dieser Grenzflächen ist charakteristisch für Grenzflächen zwischen gesättigten Kohlenstoffatomen, wozu auch die im Diamantgitter zu zählen sind.

In Abbildung 1 d ist dargestellt, wie die C|C-Grenzfläche durch die Trajektorien von  $\nabla\varrho$  festgelegt wird, die an einer Bindung oder einem kritischen Punkt der Elektronendichte (3, -1) enden (einem Punkt, an dem  $\nabla\varrho = 0$ ). Außerdem sind die beiden Trajektorien gezeigt, die von diesem Punkt ausgehen und an den beiden benachbarten Kernen enden. Sie definieren den Bindungsverlauf, den Weg maximaler Elektronendichte, der den Kohlenstoffkern mit seinen gebundenen C-Nachbarn verbindet. Das Netz der Bindungsverläufe bestimmt den Graphen des Moleküls, der wiederum die Molekülstruktur festlegt<sup>[5, 35]</sup>. In Abbildung 1 c ist der Teil des molekularen Graphen gezeigt, der die Methylengruppe bis zu ihren zwischenatomaren Grenzflächen definiert. In Übereinstimmung mit der chemischen Definition besteht eine funktionelle Gruppe aus einer Anzahl miteinander verbundener Atome und ist durch eine flußlose Oberfläche begrenzt.

Wenn man davon absieht, daß die zwischenatomaren Grenzflächen gekrümmt statt flach sind, ähnelt diese Darstellung der Methylengruppe in jeder Hinsicht den raumerfüllenden Atommodellen, die Chemiker zusammenfügen, um eine Gruppe oder

ein Molekül darzustellen. Die Grenzen zwischen den Atomen innerhalb der van-der-Waals-Einhüllenden, die durch die Elektronendichte definiert ist, sind in der Regel weniger deutlich, als wenn sie durch atomare van-der-Waals-Kugeln angenähert werden<sup>[36]</sup>. In allen *n*-Kohlenwasserstoffen ab Pentan finden sich Methylengruppen, die mit der in Abbildung 1 gezeigten identisch und ebenfalls nur mit weiteren Methylengruppen verbunden sind. Was ihre räumliche Darstellung und ihre weiteren Eigenschaften betrifft, erfüllt sie die Erwartungen des Chemikers an die übertragbare Methylengruppe der Kohlenwasserstoffe: Sie besitzt keine Nettoladung, was eine notwendige Voraussetzung dafür ist, daß sie als wiederholbare Einheit der *n*-Kohlenwasserstoffe in Frage kommt; sie liefert einen konstanten Beitrag zum Molekülvolumen, wie es bereits in den Experimenten von Kopp 1855 vorweggenommen wurde; ihre Energie ist gleich dem Energieinkrement zwischen aufeinanderfolgenden Kohlenwasserstoffen, das von Rossini et al.<sup>[37]</sup> aus Messungen der Bildungswärmen erhalten wurde; ihre Polarisierbarkeit und ihre magnetische Suszeptibilität geben die gemessenen Werte dieser feldinduzierten Größen für die Methylengruppe wieder<sup>[38, 39]</sup>.

Diese Gruppe dient hier als Beispiel für theoretisch definierte Gruppen und soll deren Fähigkeit zeigen, sowohl die quantitativen als auch die qualitativen Eigenschaften der chemischen Gruppen zu reproduzieren. Die Klassifizierung und die Identifizierung einer Gruppe anhand ihrer Eigenschaften ist der zentrale Gedanke bei der Anwendung der Quantenmechanik auf die Untersuchung funktioneller Gruppen. Die quantenmechanischen Konzepte, die der Definition der meßbaren Größen eines Systems zugrunde liegen, verdienen hierbei eine sorgfältige Be- trachtung.

## 5. Definition von Gruppeneigenschaften

### 5.1. Observable und Erwartungswerte

Zu jeder meßbaren Eigenschaft dieses Systems gehört ein linearer Hermitescher Operator, eine Observable. Eine häufig wiederholte Bemerkung gilt der Unmöglichkeit, ein Atom oder seine Eigenschaften, beispielsweise eine atomare Elektronenpopulation, zu definieren, da diese keine „quantenmechanischen Observablen“ seien<sup>[40]</sup>. Das mit derartigen Aussagen verbundene Problem entsteht zum Teil durch den falschen Gebrauch der Sprache der Quantenmechanik. Wir wollen uns deshalb wieder auf Dirac beziehen, um eine klare Aussage über die zugrundeliegenden Prinzipien zu erhalten. Dirac definiert eine *Observable* als eine reelle dynamische Variable, also einen linearen Hermiteschen Operator, dessen Eigenfunktionen ein vollständiges System bilden<sup>[32]</sup>. Der *meßbare* Wert einer Größe ist einer der Eigenwerte der zugehörigen Observable, ein Erwartungswert der Mittelwert aus wiederholten Messungen<sup>[32]</sup>.

Korrekt ausgedrückt ist die Elektronendichte der *meßbare* Erwartungswert des Dichteoperators, einer quantenmechanischen Observablen<sup>[41]</sup>. Ein Atom ist daher über den Erwartungswert einer quantenmechanischen Observablen definiert. Die von einigen Forschern getroffene Feststellung „ein Atom oder seine Elektronenpopulation ist keine quantenmechanische Observable“ besagt also nichts weiter, als daß beide keine linearen

Hermiteschen Operatoren sind, was zwar eine richtige, aber keine sinnvolle Aussage ist. Die Quantenrandbedingung, die ein Atom definiert [Gl. (a)], kann durch den Dichteoperator ausgedrückt werden und damit kann ein Atom direkt durch eine quantenmechanische Observable definiert werden<sup>[30]</sup>. Ähnlich ist eine Elektronenpopulation als Erwartungswert des Zahlenoperators definiert, der integrierten Form des Dichteoperators, und somit ebenfalls einer quantenmechanischen Observablen<sup>[41]</sup>. Sie führt zu einer atomaren Elektronenpopulation, wenn es gelingt, eine quantenmechanische Definition des Erwartungswertes dieses Operators für Atome in Molekülen zu finden.

### 5.2. Atomare Erwartungswerte

Wie bereits diskutiert wurde, ermöglicht Schwingers Formulierung der Quantenmechanik<sup>[2]</sup> tatsächlich eine Definition von Erwartungswerten für ein Subsystem, das die Randbedingung [Gl. (a)] erfüllt. Die Bedingung, die man aus der verallgemeinerten Variation des Wirkungsintegrals erhält, zeigt Gleichung (b)<sup>[5, 30, 31]</sup>. In dieser Gleichung bezeichnet  $\mathcal{L}[\Psi, \Omega, t]$  das

$$\delta \mathcal{L}[\Psi, \Omega, t] = (\epsilon/2) \{ i/\hbar \} \langle \Psi | [\hat{H}, \hat{G}] | \Psi \rangle_{\Omega} + \text{komplex Konjugierte} \} \quad (b)$$

Lagrange-Integral für ein durch eine flüssige Fläche begrenztes System  $\Omega$ . Das Integral dieser Größe über die Zeit ergibt die Wirkung.  $\hat{H}$  ist der Hamilton-Operator und  $\hat{G}$  eine beliebige quantenmechanische Observable. Wichtig an Gleichung (b) ist, daß der Kommutator  $[\hat{H}, \hat{G}]$  nach Multiplikation mit  $i/\hbar$  die Geschwindigkeit der zeitlichen Änderung von  $\hat{G}$ , die Heisenberg-Bewegungsgleichung, ergibt. Gleichung (b) ist damit eine variationelle Herleitung der Bewegungsgleichung für den Mittelwert einer Observablen.

Die Gleichung ist auf jeden Raumbereich anwendbar, der durch eine Fläche umschlossen wird, durch die kein Fluß des Gradientenvektorfeldes von  $\varrho$  auftritt [Gl. (a)]. Sie gilt gleichermaßen für das Gesamtsystem wie für jedes Atom in diesem System. Damit sind atomare Erwartungswerte auf derselben Grundlage wie der Erwartungswert derselben Größe für das Gesamtsystem definiert. Eine wichtige Konsequenz der in Gleichung (b) enthaltenen Mittelung ist, daß der Erwartungswert einer beliebigen Observablen  $\hat{M}$  für das Gesamtsystem durch die Summe der entsprechenden atomaren Werte  $M(\Omega)$  angegeben ist [Gl. (c)].

$$\langle \hat{M} \rangle = \sum_{\Omega} M(\Omega) \quad (c)$$

## 6. Atomare Theoreme

### 6.1. Atomare Elektronenpopulationen

Setzt man für den Operator  $\hat{G}$  in Gleichung (b) den Zahlenoperator ein, so erhält man nicht nur eine Definition der atomaren Elektronenpopulation als Integral der Elektronendichte über den Bereich des Atoms, sondern auch eine Gleichung für ihre zeitliche Änderung, die integrierte Kontinuitätsgleichung<sup>[5, 41]</sup>. Allgemein gilt, daß ein einziges Variationsprinzip

[Gl. (b)] den Erwartungswert einer Observablen definiert und zugleich ein Theorem für ihr Verhalten liefert, das sowohl für das Gesamtsystem als auch für die einzelnen Atome gilt<sup>[5, 42]</sup>.

## 6.2. Das atomare Krafttheorem

Die zeitliche Ableitung des Impulses ist eine Kraft, daher erhält man ein atomares Krafttheorem, wenn man den Operator  $\hat{G}$  gleich  $\hat{p}$ , dem Impulsoperator des Elektrons, setzt. Es handelt sich dabei um die Ehrenfest-Kraft<sup>[43]</sup>, die mittlere Kraft, die auf die Elektronendichte wirkt. Für einen stationären Zustand besagt das Theorem, daß die Kraft, die auf einen atomaren Bereich wirkt, durch den Fluß der Kraft durch die atomare Oberfläche bestimmt ist. Sie ist der Kraft, die die an dieses Atom gebundenen Nachbarn ausüben, entgegengesetzt gleich. Ein Atom und seine Eigenschaften reagieren daher nur auf Änderungen der gesamten Ehrenfest-Kraft, die auf jeden Teil der Oberfläche wirkt, und damit nur auf Änderungen der Oberfläche. Wenn man die zwischenatomare Grenzfläche, die zu einer bestimmten Wechselwirkung gehört, konstant hält, so hält man damit zugleich die Eigenschaften der Gruppe konstant, unabhängig davon, ob der gebundene Nachbar vorhanden ist oder nicht.

Durch diese Eigenschaft ist es nicht nötig, eine Gruppe abzusättigen, wenn man nur ein Fragment eines größeren Systems untersuchen will, wie am Beispiel der aus einem Polypeptid isolierten Peptidgruppe in Abbildung 2 b zu sehen ist. Die Alanyl-

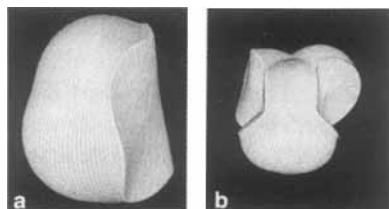


Abb. 2. a) Eine Darstellung der übertragbaren Methylgruppe der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit ihrer zwischenatomaren Grenzfläche. Diese Gruppe und ihre Eigenschaften sind in allen *n*-Kohlenwasserstoffen ab Propan vorhanden. b) Eine Darstellung der Alanylgruppe,  $[\text{NHCHRC}(=\text{O})]$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$ . Die  $-\text{C}(=\text{O})-$ -Grenzfläche ist rechts zu sehen, die  $-\text{HN}-$ -Grenzfläche links und die CHR-Gruppe zeigt nach vorne, wobei die Methylgruppe nach unten steht. Abb. 2b ist relativ zu Abb. 2a auf die Hälfte verkleinert.

gruppe wurde erhalten, indem die atomaren Bereiche der benachbarten C- und N-Atome, die die Gruppe mit der Polypeptidkette verbinden, entlang ihrer zwischenatomaren Grenzflächen von der Alanyleinheit getrennt wurden. Die Alanylgruppe hat wie die anderen bisher untersuchten Peptidgruppen eine Gesamtladung von Null<sup>[44, 45]</sup> und kann daher als Baueinheit für Polypeptidketten dienen. Die zwischenatomare C|N-Grenzfläche der Amidbindung ändert sich nur wenig, wenn der Substituent R ausgetauscht wird, und dies vor allem in den äußeren Bereichen, die weit vom kritischen Punkt der Bindung entfernt sind. Daher lassen sich verschiedene Peptideinheiten zu einem Polypeptid zusammensetzen, ohne daß ihre Formen und Eigenschaften entscheidend verändert werden müssen<sup>[44, 45]</sup>.

Die Empfindlichkeit der zwischenatomaren Grenzflächen auf Änderungen in den benachbarten atomaren Bereichen dient auch als Sonde für räumlich begrenzte Änderungen in einem

System. So führt eine Rotation um die C-N-Bindung in Formamid nur zu unwesentlichen Änderungen der C|O- und C|H-Grenzflächen, aber zu einer deutlichen Verschiebung der C|N-Grenzfläche in Richtung auf den Stickstoffkern. In Einklang damit ändern sich die Eigenschaften des Carbonylsauerstoffatoms und der Wasserstoffatome, ihre Ladungen, Energien und Bindungslängen, im Laufe der Rotation kaum. Die wesentlichen Änderungen spielen sich in den Bereichen des Kohlenstoff- und des Stickstoffatoms ab und hier wiederum in der Nähe ihrer zwischenatomaren Grenzfläche<sup>[46]</sup>.

## 6.3. Das atomare Virialtheorem

Wenn der Generator gleich  $\hat{r} \cdot \hat{p}$  gesetzt wird, wobei  $\hat{r}$  eine Elektronenkoordinate ist, erhält man die atomare Formulierung des Virialtheorems. Da dieser Generator die Dimension einer Wirkung hat, ergibt seine Ableitung nach der Zeit eine Energie. Dieses Theorem definiert so die atomaren Mittelwerte der kinetischen und der potentiellen Energie der Elektronen. Die potentielle Energie, die durch die Wechselwirkung aller Teilchen in einem System gegeben ist, ist als Virial der Ehrenfest-Kraft definiert. Da diese eine lokale Größe ist, ist auch die Gesamtenergie, wie alle Eigenschaften, eine Summe atomarer Beiträge.

Eine atomare Energie besitzt die notwendige Eigenschaft, ebenso übertragbar zu sein wie die Elektronendichte selbst. Wie schon gesagt wurde, folgt aus der Tatsache, daß ein Objekt, auch ein Atom, in zwei verschiedenen Situationen dieselbe physikalische Gestalt besitzt, daß auch alle seine Eigenschaften, auch die Energie, unverändert sein müssen<sup>[47]</sup>. Die Energien der übertragbaren Methyl- und Methylengruppen in den Abbildungen 1 und 2a erfüllen diese Bedingung<sup>[48–51]</sup>. Obwohl keine funktionale Beziehung zwischen der Elektronendichte und der Gesamtenergie bekannt ist, sprechen die Eigenschaften des Quantenatoms für ihre Existenz und ihre schließlich Entdeckung. Die Gesamtenergien der Methyl- und Methylengruppen betragen einige Zehntausend  $\text{kJ mol}^{-1}$ , trotzdem sind sie sowohl theoretisch als auch experimentell mit Veränderungen von weniger als  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$  zwischen den *n*-Kohlenwasserstoffmolekülen übertragbar. Dies ist zu beobachten, obwohl sich die individuellen Beiträge zur potentiellen Energie einer Gruppe zwischen aufeinanderfolgenden Gliedern einer homologen Reihe um mehrere Tausend  $\text{kJ mol}^{-1}$  ändern können. Die Glycylgruppe, deren Gesamtenergie etwa  $524\,000 \text{ kJ mol}^{-1}$  beträgt, kann unter einer Energieänderung von nur  $24 \text{ kJ mol}^{-1}$  von Formylglycylamin auf Triglycyl übertragen werden<sup>[45]</sup>.

Sowohl aufgrund ihrer Definition über flußlose Oberflächen<sup>[5]</sup> als auch nach den Beobachtungen<sup>[7, 36, 44, 45, 48–51]</sup> sind die Atome und Gruppen der Theorie die am besten übertragbaren Bestandteile eines Systems, die durch eine vollständige Aufteilung des realen Raumes definiert werden können. Solange Störungen nur klein sind, reagieren Gruppen darauf so, daß die gesamte durch die Störungen ausgelöste Änderung möglichst klein wird. So zieht die Ethanmethylgruppe natürlich etwas Ladung aus der Methylengruppe ab, wenn sie auf Propan übertragen wird, aber sowohl Ladung als auch Energie bleiben erhalten. Die Energie, die die Methylengruppe verliert, ist gleich der Energie, die die Methylgruppen gewinnen. Eine entsprechende

Erhaltung von Ladung und Energie gilt für Methylengruppen, die in aufeinanderfolgenden Gliedern einer homologen Reihe an eine einzelne Methylgruppe gebunden sind. Dadurch bleibt die Additivität der Energie erhalten, obwohl die Methylgruppe in Ethan natürlich einzigartig ist<sup>[48–51]</sup>.

#### 6.4. Das atomare Stromtheorem

Die zeitliche Änderung des Ortes ist die Geschwindigkeit. Wenn man für den Generator  $\hat{G}$  in Gleichung (b) daher  $\hat{r}$  einsetzt, erhält man ein Theorem für die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen im Bereich eines Atoms. In Gegenwart eines konstanten, homogenen Magnetfeldes entspricht diese Geschwindigkeit dem mittleren Elektronenstrom, der im Bereich des Atoms induziert wird. Wie Gleichung (b) zeigt, ist dieser atomare Mittelwert der Elektronengeschwindigkeit gleich dem Fluß des ortsgewichteten Stromes durch die Oberfläche des Atoms<sup>[42]</sup>. Der Beitrag dieses Flusses zur mittleren atomaren magnetischen Suszeptibilität  $\bar{\chi}(\Omega)$  ist vernachlässigbar klein, wenn der Stromfluß, wie die Ladungsdichte, innerhalb der atomaren Bereiche lokalisiert ist, wie dies für das ionische System LiH in Abbildung 3a dargestellt ist. Er wird merklich und in der

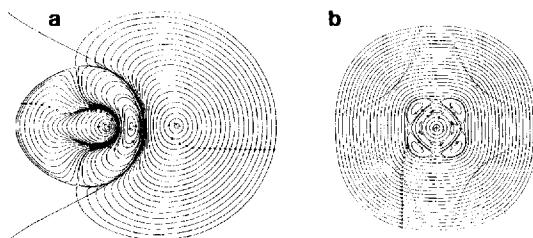


Abb. 3. a) Die durch ein äußeres Magnetfeld induzierte Stromdichte in LiH, gezeigt für eine Symmetrieebene, die die Kerne enthält; der Lithiumkern befindet sich links. Die Flußrichtung innerhalb einer Flusschleife ist durch einen Pfeil bezeichnet; sie gilt für ein Feld, das senkrecht zur gezeigten Ebene steht und in sie hineinweist. Das positiv geladene Lithiumatom zeigt sowohl diamagnetische als auch paramagnetische Ströme in seinem Bereich. Die paramagnetischen Stromschleifen sind von den diamagnetischen im Bereich des negativ geladenen Wasserstoffatoms durch die zwischenatomaren Grenzfläche getrennt. Diese Lokalisierung der Ströme auf die atomaren Bereiche sowie das Vorhandensein einer paramagnetischen Komponente im Bereich des elektropositiven Atoms sind typisch für Moleküle mit geschlossenschaligen (ionischen) oder zumindest polaren Wechselwirkungen [5] und spiegeln die entsprechende Lokalisierung der Elektronendichte wider. b) Die Ströme in einer SpiegelEbene des Methanmoleküls, die das Kohlenstoffatom und die Schnittstellen der zwischenatomaren C-H-Grenzflächen enthält. In diesem Molekül liegen kovalente Wechselwirkungen zwischen den Atomen vor, und man findet hier signifikante Beiträge von Strömen durch die zwischenatomaren Grenzflächen.

Größenordnung vergleichbar mit dem Beitrag der atomaren Bereiche zu  $\bar{\chi}(\Omega)$ , wenn ein System mit kovalenten Atomwechselwirkungen wie Methan vorliegt (Abb. 3b). In Molekülen wie Benzol mit ringförmig verbundenen Atomen wird  $\bar{\chi}(\Omega)$  durch den Fluß dieses Stromes durch die zwischenatomaren Grenzflächen dominiert<sup>[52, 53]</sup>. Gleichung (b) zeigt auch, daß in einem konstanten Magnetfeld eine lokale Stromerhaltung in jedem atomaren Bereich gilt.

Die durch ein Magnetfeld induzierte Elektronenstromdichte sowie die davon abgeleiteten Eigenschaften eines Atoms in einem Molekül zeigen dieselbe Übertragbarkeit wie die Elektronendichte selbst. Daher tragen die Methyl- und Methylengruppen der Abbildungen 1a, b und 2a konstante Werte zu den

magnetischen Suszeptibilitäten der Glieder der homologen Reihe der Kohlenwasserstoffe bei und bestätigen Pascals Werte<sup>[39]</sup> für die Gruppensuszeptibilitäten<sup>[53]</sup>. Diese Konstanz der Gruppenbeiträge findet man auch für die mittlere Polarisierbarkeit bei Molekülen in einem äußeren elektrischen Feld<sup>[50]</sup>. Auch in Gegenwart äußerer Felder verhalten sich die Atome der Theorie also wie die Beobachtung es verlangt; ihre feldinduzierten Eigenschaften spiegeln ihre Gestalt im feldfreien Fall wider.

#### 6.5. Atome in Kristallen

Die Vorstellung, daß individuelle Atome die Ursache der Streuung von Röntgen-Strahlen an einem Kristall sein könnten, geht auf Laue und Bragg<sup>[54]</sup> zurück. In Abbildung 4 ist ein

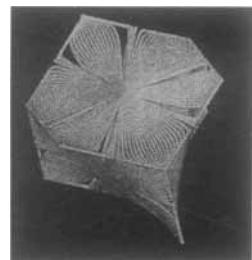


Abb. 4. Darstellung eines Kohlenstoffatoms mit  $T_d$ -Symmetrie im Diamantgitter. Es ist durch Bindungswege mit vier anderen Atomen verbunden, wobei jeder dieser Bindungswege an dem kritischen Punkt beginnt, der die jeweilige zwischenatomare Grenzfläche definiert.

Kohlenstoffatom in der kubisch-flächenzentrierten Struktur des Diamants gezeigt<sup>[55]</sup>. Es wird vollständig durch vier sesselförmig gekrümmte zwischenatomare Grenzflächen begrenzt. Zusammen mit einem seiner spiegelbildlichen Nachbarn, mit dem es über eine der Grenzflächen verbunden ist, definiert dieses Atom, welches  $T_d$ -Symmetrie hat, eine Wigner-Seitz-Zelle des Kristalls mit  $D_{3d}$ -Symmetrie. Diese Zelle ist die kleinste Einheit verbundener atomarer Bereiche, die die Translationsinvarianz des Gitters wiedergibt. Das einzelne Atom aus Abbildung 4 bestimmt durch seine quantenmechanischen Erwartungswerte alle Volumeneigenschaften des Gitters, auch die Streuung von Röntgen-Strahlen und das Auftreten der „verbotenen“ 222-Reflexe.

Durch Gleichung (b) ist jeder beliebige Erwartungswert sowie die damit verbundenen Theoreme für ein Atom, eine Gruppe aus verbundenen Atomen oder auch für das ganze Molekül oder den ganzen Kristall definiert. Wie die obigen Beispiele zeigen, ermöglicht die Theorie von Atomen in Molekülen, die Theoreme und Prinzipien, die das Verhalten quantenmechanischer Observablen bestimmen, in genau derselben Weise wie auf das Gesamtsystem auch auf die funktionellen Gruppen der Chemie anzuwenden. Im folgenden wollen wir einen Überblick über die Form und die Eigenschaften einiger Atome und gebräuchlicher funktioneller Gruppen geben, um zu zeigen, wie sie unser Verständnis dieses grundlegenden chemischen Konzepts bestätigen und erweitern können.

#### 7. Form und Eigenschaften funktioneller Gruppen

In Abbildung 5 sind die Veränderungen der Form der A- und H-Atome in den Hydriden  $AH_n$  der zweiten Periode dargestellt, ausgewählte Eigenschaften sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Ei-

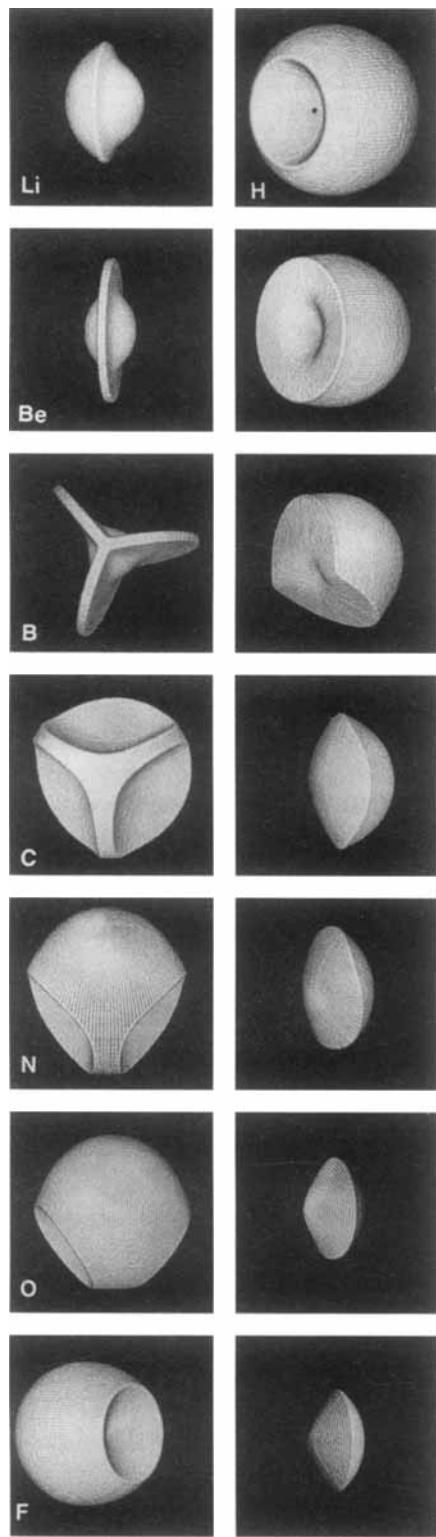


Abb. 5. Darstellung der Atome in den Hydriden  $AH_n$  der zweiten Periode. In den hydridischen Verbindungen  $LiH$ ,  $BeH_2$  und  $BH_3$  besteht das Atom A hauptsächlich aus einem Rumpf mit abnehmendem Radius, der von etwas verbliebener Valenzelektronendichte umgeben ist. Die Formen und Eigenschaften der Atome erfahren bei Methan, einem unpolaren Molekül, eine deutliche Änderung: Am Kohlenstoffatom ist kein Rumpf mehr zu erkennen, und die H-Atome, deren Größe und Elektronenpopulation deutlich verringert sind, liegen jetzt auf der konvexen Seite der zwischenatomaren Grenzflächen. Die abnehmende Größe der Wasserstoffatome und die zunehmende Konvexität ihrer zwischenatomaren Grenzfläche zeigt die steigende Polarität der restlichen Verbindungen.

genschaften der Atome in  $LiH$ ,  $BeH_2$  und  $BH_3$  spiegeln die hydridische Natur dieser Verbindungen wider. Bei Methan ändert sich die Form des Wasserstoffatoms abrupt. Dies zeigt den Übergang zu einer unpolaren Wechselwirkung an, die durch eine nahezu gleichmäßige Aufteilung der Valenzelektronendichte auf die verbundenen Atome gekennzeichnet ist. Die abnehmende Größe des Wasserstoffatoms in der Reihe  $NH_3$ ,  $OH_2$  und  $FH$  zeigt die zunehmende Polarität der atomaren Wechselwirkungen und die dadurch verursachte steigende Acidität in dieser Reihe. Das atomare Dipolmoment  $M(\Omega)$  ist ein Maß für die dipolare Polarisation einer atomaren Elektronendichte relativ zum Kern. Die Richtung von  $M(H)$  gibt jeweils die intraatomare Ladungsverschiebung wieder. Für die Atome A vor Kohlenstoff sind die Wasserstoffatome dabei in Richtung der positiv geladenen Atome polarisiert, für die darauffolgenden Elemente weg von den negativ geladenen Atomen. Die atomaren Suszeptibilitäten spiegeln ebenfalls die Charakteristika der atomaren Ladungsverteilungen wider. Die Ströme, die in den Bereichen der Atome A in den hydridischen Molekülen lokalisiert sind, entsprechen entgegengesetzten paramagnetischen und diamagnetischen Flüssen, wie in Abbildung 3a für  $LiH$  dargestellt. Die daraus folgende Kompensation der Effekte führt zu einem kleinen negativen Wert für  $\chi(A)$  für Li und zu positiven oder parischen Beiträgen für Be und B.

In Abbildung 6 sind die Bor- und Wasserstoffatome in  $B_2H_6$  sowie die apicale H-B| $H$ -Gruppe in  $B_6H_6^{2-}$  dargestellt. Die Stabi-

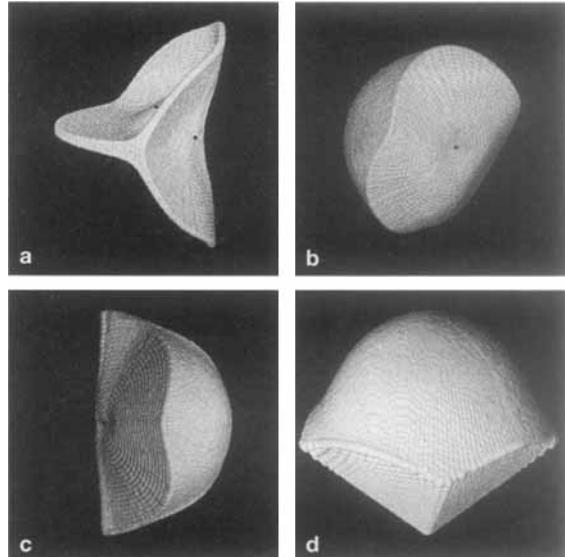


Abb. 6. a) Das Boratom in Diboran. Die beiden terminalen Wasserstoffatome liegen in der Zeichenebene, eine der B|H-Grenzflächen ist links zu sehen. Eine zwischenatomare Grenzfläche zu einem Brückenwasserstoffatom, das über der Zeichenebene liegt, ist ebenfalls gezeigt. b) und c) Terminales bzw. verbrückendes Wasserstoffatom in Diboran. d) Eine H-B| $H$ -Gruppe in  $B_6H_6^{2-}$  mit zwei ihrer vier zwischenatomaren B|B-Grenzflächen. An dem Scheitelpunkt, an dem sich die vier Grenzflächen schneiden, befindet sich ein kritischer Punkt des Käfigs.

lität dieser Elektronenmangelverbindungen ist eine Folge der Delokalisierung der Elektronenladung über die Oberflächen der drei- und viergliedrigen Ringe<sup>[5,6]</sup>. Ein Boratom in  $B_2H_6$  ist Teil eines einzigen viergliedrigen Rings. Das apicale Boratom in  $B_5H_9$  ist Bestandteil von vier viergliedrigen Ringen, besitzt im Mittel 0.90 Elektronen mehr und ist um 1070  $\text{kJ mol}^{-1}$  stabiler, während ein Boratom in  $B_6H_6^{2-}$  Bestandteil von vier dreigliedri-

Tabelle 1. Atomare Eigenschaften der Hydride  $AH_n$ , berechnet auf dem 6-311++G(2d,2p)//6-311++G(2d,2p)-Niveau [a].

$AH_n$	$q(A)$	$E(A)$	$v(A)$ [b]	$M(A)$ [c]	$\bar{\chi}(A)$	$q(H)$	$E(H)$	$v(H)$	$M(H)$ [d]	$\bar{\chi}(H)$
LiH	0.912	-7.3662	30.79 (99.30)	+0.005	-0.81	-0.912	-0.6198	195.82 (91.97)	-0.407	-11.8
BeH <sub>2</sub>	1.725	-14.2353	19.54 (100.00)	0.000	1.66	-0.862	-0.7682	139.16 (95.96)	-0.566	-6.39
BH <sub>3</sub>	2.112	-23.7822	23.17 (99.92)	0.000	1.94	-0.704	-0.8724	88.14 (97.44)	-0.395	-3.79
CH <sub>4</sub>	0.175	-37.6601	76.85 (99.70)	0.000	-15.8	-0.044	-0.6381	51.45 (97.62)	+0.126	-3.62
NH <sub>3</sub>	-1.048	-54.7472	137.64 (99.33)	-0.172	-21.9	0.349	-0.4905	32.17 (97.52)	+0.186	-2.04
OH <sub>2</sub>	-1.254	-75.3719	149.83 (99.39)	+0.351	-20.8	0.627	-0.3428	18.97 (97.37)	+0.153	-1.11
FH	-0.779	-99.8149	130.44 (99.51)	+0.456	-16.7	0.779	-0.2416	11.49 (97.20)	+0.102	-0.80

[a] Ladung  $q$ , Energie  $E$ , Volumen  $v$  und erstes Moment  $M$  in atomaren Einheiten (a.u.), magnetische Suszeptibilität  $\bar{\chi}$  in  $10^{-29} \text{ J Tesla}^{-2}$ . [b] Das Volumen ist durch die Einhüllende der Dichte mit dem Wert 0.001 a.u. festgelegt. In Klammern ist der Prozentsatz der Elektronenpopulation angegeben, der in dieser Einhüllenden enthalten ist. [c] Negatives Vorzeichen kennzeichnet eine Polarisation der Elektronendichte von A entlang der Hauptsymmetrieachse von den Protonen weggerichtet, positives Vorzeichen das Gegenteil. [d] Negatives Vorzeichen kennzeichnet eine Polarisation der Elektronendichte von H entlang der A-H-Bindung auf A zu, positives Vorzeichen das Gegenteil.

gen Ringen ist, im Mittel 1.66 Elektronen mehr besitzt und um  $1730 \text{ kJ mol}^{-1}$  stabiler ist.

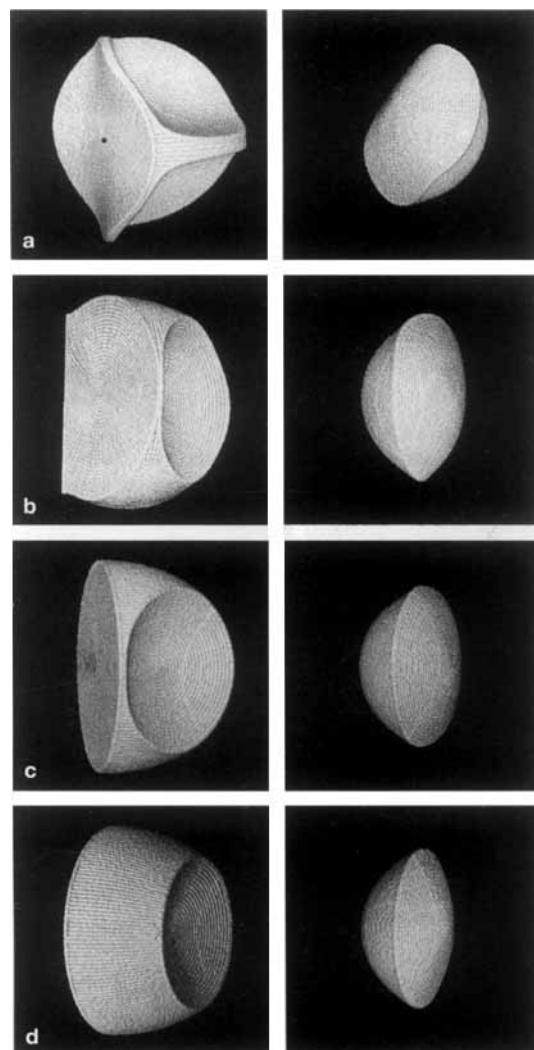


Abb. 7. C- und H-Atome in Ethan (a), Benzol (b), Ethen (c) und Ethan (d). Die C|C-Grenzflächen in Ethan ähneln denjenigen von Methyl- oder Methylengruppen und von Diamanten (Abb. 2a, 1a, b, 4). Die C|C-Grenzflächen der anderen Verbindungen sind aus Symmetriegründen planar. Es ist deutlich zu erkennen, daß das H-Atom in Ethan am größten und in Ethan am kleinsten ist.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome von Ethan, Benzol, Ethen und Ethan sind in Abbildung 7 gezeigt, ihre Eigenschaften in Tabelle 2 zusammengestellt. Der Wert von  $q$  am kritischen Punkt der C|C-Bindung,  $q_b$ , steigt in dieser Reihenfolge an und zeigt Bindungsordnungen von 1.0, 1.6, 2.0 bzw. 3.0 an. Die abnehmende Ladungsverschiebung von C zu H, die an den Atomladungen  $q(H)$  abzulesen ist, spiegelt die steigende Elektronegativität des Kohlenstoffatoms durch die Änderung der Hybridisierung von  $sp^3$  zu  $sp$  wider. Das  $sp^2$ -Kohlenstoffatom in Benzol ist stabiler als das in Ethen.

In Abbildung 8a und c sind die Brückenkopf-Kohlenstoffatome von [1.1.1]Bicyclopantan und [1.1.1]Propellan gezeigt. Au-

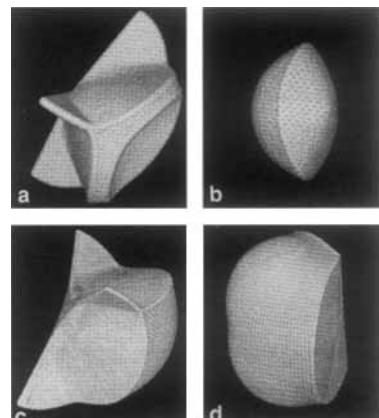


Abb. 8. a) Ein Brückenkopf-C-Atom in [1.1.1]Bicyclopantan, b) das zugehörige H-Atom; c) ein Brückenkopf-C-Atom in [1.1.1]Propellan; d) eine Methylengruppe in Cyclopropan. Für Einzelheiten siehe Text. Das Kohlenstoffatom in a ist durch Elektronendichte abgeschirmt, die im Raumbereich eines Wasserstoffatoms an ein Proton gebunden ist (b). Das Kohlenstoffatom in c besitzt hier eine Ausbuchung der Dichte, die durch Anwendung des Laplace-Operators als Stelle hoher Dichte nicht an Bindungen beteiligten Elektronen identifiziert werden kann, eine geeignete Stelle für elektrophile Angriffe [5].

ßer der C|H-Grenzfläche (Abb. 8b zeigt das zugehörige H-Atom) besitzt das Kohlenstoffatom in der bicyclischen Verbindung drei zwischenatomare C|C-Grenzflächen zu den Kohlenstoffatomen der Methylengruppen. Ihr Schnittpunkt ist ein kritischer Punkt des Käfigs, an dem die elektronische Ladungsdichte mit einem Wert von 0.098 a.u. ein lokales Minimum

Tabelle 2. Atomare Eigenschaften der C- und H-Atome in Kohlenwasserstoffen, berechnet auf dem 6-311++G(2d,2p)//6-311++G(2d,2p)-Niveau [a].

Molekül	$q(C)$	$E(C)$	$v(C)$ [b]	$M(C)$ [c]	$\bar{z}(C)$	$q(H)$	$E(H)$	$v(H)$	$M(H)$ [d]	$\bar{z}(H)$
$C_3H_6$	0.184	-37.6720	64.74 (99.85)	-0.029	-13.5	-0.061	-0.6522	51.45 (97.76)	+0.127	-3.39
$C_6H_6$	0.020	-37.8246	83.08 (99.68)	+0.051	-13.6	-0.020	-0.6371	49.76 (97.76)	+0.119	-2.94
$C_2H_4$	0.035	-37.7651	96.28 (99.06)	+0.006	-11.2	-0.017	-0.6328	49.89 (97.64)	+0.120	-2.96
$C_2H_2$	-0.136	-37.8642	126.04 (99.12)	+0.126	-15.8	0.136	-0.5593	41.92 (95.87)	+0.111	-2.61
$CH_3^+$	0.179	-37.7439	93.41 (99.52)	0.000	-	0.274	-0.5000	35.42 (97.73)	+0.106	-
$CH_3^-$	-0.035	-37.7399	116.81 (99.22)	-0.001	-	0.012	-0.6113	49.22 (97.53)	+0.131	-
$CH_3$	-0.422	-37.5359	182.24 (97.95)	-1.513	-	-0.193	-0.6609	68.45 (96.37)	+0.258	-

[a], [b] Siehe Tabelle 1. [c] Negatives Vorzeichen kennzeichnet eine Polarisation der Elektronendichte von C entlang der Hauptsymmetrieachse von den Protonen weggerichtet, positives Vorzeichen das Gegenteil. [d] Negatives Vorzeichen kennzeichnet eine Polarisation der Elektronendichte von H entlang der C-H-Bindung auf C zu, positives Vorzeichen das Gegenteil.

annimmt<sup>[57]</sup>. Das Kohlenstoffatom im Propellan besitzt zusätzlich zu drei ähnlichen C|C-Grenzflächen zu den Methylenkohlenstoffatomen eine vierte Grenzfläche zum zweiten Brückenkopf-Kohlenstoffatom. Diese Oberfläche ist ein flaches, innenliegendes Dreieck, das durch drei kritische Punkte der Ringe begrenzt wird und trotz seiner sehr begrenzten räumlichen Ausdehnung eine signifikante Anhäufung von Elektronenladung entspricht. Der Wert von  $q$  an den kritischen Punkten der Ringe ist nur 0.004 a.u. kleiner als der eine Bindungsordnung von 0.7 anzeigen (0.6 bei Verwendung einer GVB-Wellenfunktion<sup>[57]</sup>) Wert von 0.203 a.u. am kritischen Punkt der zentralen Bindung, an dem  $q$  den maximalen Wert in der zwischenatomaren Grenzfläche annimmt. Daraus ergibt sich eine *dreiecksförmige* Anhäufung von Elektronenladung, die die Brückenkopfatome verbindet, anstelle der üblichen *Linie* maximaler Ladungsdichte. In der nicht durch Bindungen beanspruchten Region des Propellan-Kohlenstoffatoms ergab sich ebenfalls eine signifikante Anhäufung von Elektronenladung<sup>[57]</sup>, die die Angreifbarkeit durch Elektrophile erklärt<sup>[58]</sup>.

In Abbildung 8 d ist eine Methylengruppe aus Cyclopropan dargestellt. Sie unterscheidet sich von der übertragbaren Standard-Methylengruppe aus Abbildung 1 durch ihre planaren zwischenatomaren C|C-Grenzflächen. Wenn man die Standardgruppe den geometrischen Anforderungen eines Dreirings unterwirft, so erfolgt ein spannungsinduzierter Ladungstransfer von H zu C innerhalb der  $CH_2$ -Gruppe. Dadurch erhöht sich ihre Energie bezogen auf die Standardgruppe um  $38.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Ringspannung beträgt entsprechend das Dreifache dieses Wertes oder  $116.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[48, 50]</sup> in Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von  $115.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[59]</sup>. Dies ist ein weiteres Beispiel dafür, wie experimentell gemessene Eigenschaften aus den als Quantensubsystemen definierten Gruppen abgeleitet werden können.

Abbildung 9 zeigt Darstellungen der Kohlenstoffatome im Methyl-Kation, im Methyl-Radikal und im Methyl-Anion. Die zugehörigen atomaren Eigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben. Die Formen der Atome vermitteln ein eindrucksvolles Bild von der wachsenden Ladung am Kohlenstoffatom.

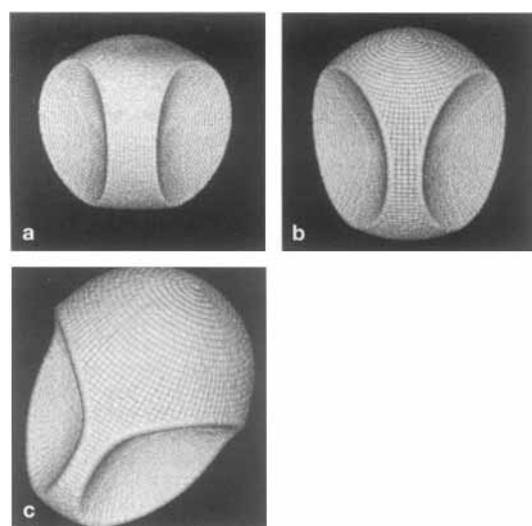


Abb. 9. Darstellungen der Kohlenstoffatome im Methyl-Kation (a), -Radikal (b) und -Anion (c). Ein Vergleich von a mit c ist hilfreich, um die unterschiedlichen Eigenschaften kationischer und anionischer Kohlenstoffatome zu verstehen.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Beitrag wurde die quantenmechanische Definition eines Subsystems und seiner Eigenschaften vorgestellt, die durch Schwingers Neuformulierung der Physik möglich wurde. Es wurde gezeigt, daß die Eigenschaften dieser Subsysteme die Forderungen erfüllen, die aus den Beobachtungen der Chemie für die Definition von Atomen in Molekülen folgen. Ihre Eigenschaften und ihre physikalischen Formen stimmen mit den Erwartungen überein, die ein Chemiker vom Verhalten einer funktionellen Gruppe hat. Insbesondere stimmen die Erwartungswerte der Subsysteme für die historisch bedeutsamen additiven und übertragbaren Größen Volumen, Energie, Polarisierbarkeit und magnetische Suszeptibilität mit den experimentellen Werten überein, die man für die homologe Reihe der *n*-Kohlenwasserstoffe erhalten hat. Übereinstimmung mit dem Experiment ist der entscheidende Test einer jeden Theorie.

Es wurde gezeigt, daß die Klassifizierung und die Vorhersage chemischen Verhaltens, wie sie durch das Konzept der funktio-

nennen Gruppe ermöglicht werden, in dem quantenmechanischen System von Observablen und deren Bewegungsgleichungen enthalten sind. Diese Erweiterung der quantenmechanischen Vorhersage auf die Atome, aus denen ein Gesamtsystem aufgebaut ist, vermehrt den Nutzen der Physik für die Chemie und ergänzt die Informationen, die aus den Theorien und Modellen der Elektronenstruktur zugänglich ist. Die Literatur enthält mittlerweile zahlreiche Beispiele dafür, wie die Eigenschaften von Atomen in Molekülen eingesetzt werden können, um unser Verständnis der Chemie zu verbessern.

Vielelleicht wegen der Verwendung eines neuen und ungewohnten physikalischen Prinzips besteht eine Tendenz, die quantenmechanische Grundlage dieser Theorie zu ignorieren, beispielsweise in Lit.<sup>[40]</sup>, oder sie zu übersehen und die Theorie statt dessen als Elektronendichteanalyse zu bezeichnen<sup>[60]</sup>. Die Theorie ist jedoch eine Verallgemeinerung der Quantenmechanik auf Subsysteme, die es ermöglicht, die Physik auf das ganze Molekül wie auf die darin enthaltenen Atome anzuwenden. Die Dichte tritt in dieser Verallgemeinerung durch die Formulierung der Randbedingungen auf<sup>[61]</sup>, die stets mit Hilfe der Dichte ausgedrückt werden muß, wenn die Theorie auf reale physikalische Systeme anwendbar sein soll. Die Randbedingung ist identisch mit derjenigen, die Wigner und Seitz<sup>[62]</sup> für die Definition einer atomaren Zelle in ihrer historischen quantenmechanischen Untersuchung der Eigenschaften von metallischem Natrium im Rahmen des Einelektronenmodells verwendeten. Diese Randbedingung hat eine tiefgreifende physikalische Bedeutung. Sie definiert nicht nur Atome in Molekülen, eine genauere Untersuchung des Gradientenvektorfelds der Elektronendichte führt vielmehr auch zu einer vollständigen Theorie von Struktur und Stabilität<sup>[5]</sup>. Die resultierende einheitliche Theorie der Molekülstruktur ergibt sich als Folge der Tatsache, daß die Definition eines Atoms nach Gleichung (a) eine Konsequenz der grundlegenden Gestalt der Materie auf atomarem Niveau ist.

Für die Zukunft ist zu erwarten, daß das Konzept der funktionellen Gruppen durch den Ersatz des derzeitigen qualitativen und weitgehend empirischen Wissens über Gruppeneigenschaften durch quantenmechanische Vorhersagen an Nutzen gewinnen wird. Da die Theorie vorhersagt, was beobachtbar ist, sollte es möglich sein, mit den funktionellen Gruppen in der Theorie all das zu tun, was man auch im Laboratorium mit ihnen tun kann; hierzu gehört insbesondere ihre Verwendung<sup>[44, 45]</sup> als Synthone<sup>[63]</sup>. Die Krönung des Erfolgs dieses Konzeptes ist vielleicht, daß wir imstande sind, die Synthese eines gewünschten Moleküls durch sukzessive Durchführung bestimmter chemischer Umformungen zu planen, wobei jeder Schritt von den charakteristischen Eigenschaften einer bestimmten funktionellen Gruppe abhängt. Die Synthese eines Moleküls aus einem Pool theoretisch definierter Gruppen erfordert noch weitere Fortschritte in der Quantenmechanik der Subsysteme, etwa in der Art einer Variations- oder Störungstheorie, die die Änderungen vorhersagt, die eine Gruppe beim Einbau in eine neue Umgebung erfährt<sup>[64]</sup>, wie dies im Laufe einer Synthese geschieht. Es ist zu hoffen, daß die Anerkennung der Theorie von Atomen in Molekülen als eine Erweiterung der Quantenmechanik auf atomare Bereiche<sup>[65]</sup> Forscher anspornen wird, sich diesem Gebiet zu widmen, um die Quantenmechanik der Subsysteme weiter zu erforschen und zu entwickeln. So könnte die Physik maxi-

mal nützlich für die Chemie werden, indem sie bei der Planung und Synthese neuer Moleküle hilft.

*Wir danken Herrn Dr. Richard G. A. Bone für hilfreiche Diskussionen. Einer von uns (R. F. W. B.) möchte Herrn G. Reading danken, der sein Interesse an Kuhns These über den Einfluß existierender Paradigmen auf neue Entwicklungen in den Naturwissenschaften wiedergeweckt hat.*

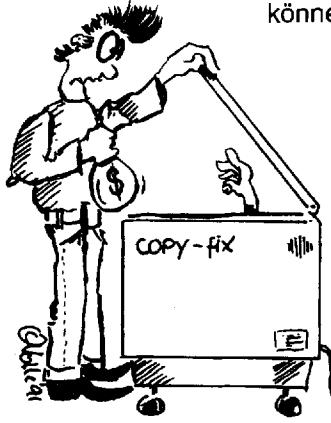
Eingegangen am 17. Dezember 1992 [A 934]  
Übersetzt von Dr. Michael Bär, Berlin

- [1] R. P. Feynman, *Rev. Mod. Phys.* **1948**, *20*, 367–387.
- [2] J. Schwinger, *Phys. Rev.* **1951**, *82*, 914–927.
- [3] T. S. Kuhn, *The Structure of Scientific Revolutions*, 2. Aufl., University of Chicago Press, Chicago, 1970.
- [4] Der dynamische Zustand eines Systems ist durch die Angabe der Eigenwerte eines vollständigen Satzes kommutierender Observabler eindeutig definiert. Dies ist die maximale Information, die man über ein gequanteltes System erhalten kann: A. Messiah, *Quantum Mechanics*, Vol. 1, Wiley, New York, 1958, S. 204 und 301; P. Roman, *Advanced Quantum Theory*, Addison-Wesley, Reading, MS, USA, 1965, S. 13.
- [5] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules – A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [6] L. Libit, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1370–1383.
- [7] R. F. W. Bader, P. M. Beddall, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 3320–3329.
- [8] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **1928**, *32*, 186; *Rev. Mod. Phys.* **1930**, *2*, 60–115; *ibid.* **1931**, *3*, 89–155.
- [9] F. Hund, *Z. Physik* **1928**, *51*, 759; *Handbuch der Physik*, **24**, 2. Aufl. Springer, Berlin, 1933, S. 561.
- [10] In seinen Erinnerungen berichtet Mulliken, daß er in seiner Jugend viel Zeit mit der Erkundung der örtlichen Pflanzenwelt auf Plum Island zugebracht habe, und stellt dann fest „I had even become an amateur taxonomist“, also jemand, der sich als „wissenschaftlicher Klassifizierer“ betätig: R. S. Mulliken in *Selected Papers of Robert S. Mulliken, Part 1* (Hrsg.: D. A. Ramsay, J. Hinze), The University of Chicago Press, Chicago, 1975, S. 4.
- [11] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1928**, *24*, 111–132.
- [12] V. Fock, *Z. Phys.* **1930**, *61*, 126–148.
- [13] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1930**, *35*, 210–211.
- [14] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69–89.
- [15] G. G. Hall, *Proc. R. Soc. London A* **1951**, *205*, 541–552.
- [16] R. S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.* **1932**, *4*, 1–86; *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 778–787.
- [17] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1367–1400.
- [18] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1931**, *37*, 481–489.
- [19] J. E. Lennard-Jones, *Proc. R. Soc. London A* **1949**, *198*, 14–26.
- [20] J. E. Lennard-Jones, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 1024–1029. Lennard-Jones wies darauf hin, daß das Ausmaß der paarweisen Lokalisierung von Elektronen von der Paardichte bestimmt wird. Die so festgelegte physikalische Lokalisierung verlangt eine entsprechende Lokalisierung des Fermi-Lochs, was im Orbitalmodell bedeutet, daß die Orbitale in separaten Raumbereichen lokalisiert sein müssen [5]; R. F. W. Bader, M. E. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7391–7399. Diese Bedingung erfüllen lokalisierte Valenz-MOs im allgemeinen nicht, da sie eine signifikante Überlappung zeigen. Solche Orbitale entsprechen daher keinen räumlich lokalisierten Elektronenpaaren [5].
- [21] E. Wigner, E. E. Witmer, *Z. Phys.* **1928**, *51*, 859.
- [22] R. F. W. Bader, *Can. J. Chem.* **1962**, *40*, 1164–1175.
- [23] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **1932**, *40*, 55–62; *ibid.* **1932**, *41*, 49–71, 751–758; *ibid.* **1933**, *43*, 279–302; *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 492–503.
- [24] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 57–64.
- [25] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 395–397; R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 17–22; H. C. Longuet-Higgins, E. W. Abrahamson, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2045–2048.
- [26] R. S. Mulliken, Nobel-Vortrag, abgedruckt in *Science* **1967**, *157*, 13–24; *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 541–554.
- [27] J. E. Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.* **1929**, *25*, 668–686.
- [28] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 3428–3439.
- [29] P. Politzer, R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 5135–5136.
- [30] S. Srebrenik, R. F. W. Bader, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 3945–3961; S. Srebrenik, R. F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dang, *ibid.* **1978**, *68*, 3667–3679; R. F. W. Bader, S. Srebrenik, T. T. Nguyen-Dang, *ibid.* **1978**, *68*, 3680–3691; R. F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dang, *Adv. Quantum Chem.* **1981**, *14*, 63–124; P. F. Zou, R. F. W. Bader, *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *43*, 677–699.
- [31] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893–928.
- [32] P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford, 1958.
- [33] P. A. M. Dirac, *Phys. Z. Sowjetunion* **1933**, *3*, 64.
- [34] a) Um Feynman [1] zu zitieren: „We shall see that it is the possibility of expressing  $S$  (the action) as a sum, and hence  $\phi$  (the probability amplitude for a single

- path) as a product of contributions from successive sections of the path, which leads to the possibility of defining a quantity having the properties of a wave function.“ b) Um Schwinger [2] zu zitieren: „Quantum mechanics involves two distinct sets of hypotheses – the general mathematical scheme of linear operators and state vectors with its associated probability interpretation and the commutation relations and equations of motion for specific dynamical systems. It is the latter aspect that we wish to develop, by substituting a single quantum dynamical principle for the conventional array of assumptions based on classical hamiltonian dynamics and the correspondence principle.“ Dieses fundamentale dynamische Prinzip wird als Variationsgleichung für die Transformationsfunktion formuliert. Diese verbindet Eigenvektoren miteinander, die zu verschiedenen raumartigen Oberflächen, die die zeitliche Entwicklung des Systems beschreiben, gehören.
- [35] R. F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dank, Y. Tal, *Rep. Prog. Phys.* **1981**, *44*, 893–948.
- [36] R. F. W. Bader, M. T. Carroll, J. R. Cheeseman, C. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7968–7979; R. F. W. Bader, W. H. Henneker, P. E. Cade, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 3341–3363.
- [37] F. D. Rossini, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (US)* **1931**, *6*, 37; *ibid.* **1931**, *7*, 329; *ibid.* **1934**, *13*, 21–35; E. J. Prosen, W. H. Johnson, F. D. Rossini, *ibid.* **1946**, *37*, 51–56.
- [38] R. J. W. LeFevre, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1965**, *3*, 1.
- [39] P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.* **1910**, *19*, 5; P. Pascal, F. Gallais, S. F. Labarre, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1961**, *252*, 2644.
- [40] Zum Beispiel: „Although the total electron density  $\rho$  is a quantum mechanical observable atomic charges are not, since it is arbitrary how the electron density is apportioned to atoms“ (C. L. Perrin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2865, zit. Lit.).
- [41] R. F. W. Bader, P. F. Zou, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 54–58.
- [42] R. F. W. Bader, P. L. A. Popelier, *Int. J. Quantum Chem.* **1993**, *45*, 189–207.
- [43] P. Ehrenfest, *Z. Phys.* **1927**, *45*, 455.
- [44] C. Chang, R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2654–2662.
- [45] R. F. W. Bader, P. L. A. Popelier, C. Chang, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1992**, *255*, 145–171.
- [46] K. B. Wiberg, K. E. Laidig, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5935–5943.
- [47] Perfekte Übertragbarkeit kann man nicht erwarten, denn wenn die Dichten  $\rho(r)$  und ihre Ableitungen in zwei Systemen über beliebig kleine Bereiche identisch sind, dann müssen die beiden Systeme identisch sein (J. Riess, W. Münch, *Theor. Chim. Acta* **1981**, *58*, 295–300; R. F. W. Bader, P. Becker, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *148*, 452–458). Es existiert jedoch keine Beschränkung dafür, wie nahe man diesem Limit kommen kann, unter praktischen Gesichtspunkten können zwei Atome daher durchaus innerhalb der experimentellen Genauigkeit identisch scheinen.
- [48] K. B. Wiberg, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1001–1012.
- [49] R. F. W. Bader, A. Larouche, C. Gatti, M. T. Carroll, P. J. MacDougall, K. B. Wiberg, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 1142–1152.
- [50] R. F. W. Bader, T. A. Keith, K. M. Gough, K. E. Laidig, *Mol. Phys.* **1992**, *75*, 1167–1189.
- [51] R. F. W. Bader, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 1036–1045.
- [52] T. A. Keith, R. F. W. Bader, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *194*, 1–8.
- [53] T. A. Keith, R. F. W. Bader, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3669–3682; R. F. W. Bader, T. A. Keith, *ibid.* **1993**, *99*, 3683–3693.
- [54] W. H. Bragg, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1915**, *215*, 153; *Proc. Phys. Soc. London* **1921**, *33*, 304–311.
- [55] P. F. Zou, R. F. W. Bader, *Phys. Rev. B*, eingereicht.
- [56] R. F. W. Bader, D. A. Legare, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 657–676.
- [57] K. B. Wiberg, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 985–1001; C. Gatti, P. J. MacDougall, R. F. W. Bader, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 3792–3804.
- [58] K. B. Wiberg, F. H. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5239–5240.
- [59] K. B. Wiberg, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 312–322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 312–322.
- [60] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 128. In dieser Besprechung des unter [5] zitierten Buches wird die Theorie als „Bader-Analyse der Elektronendichte“ bezeichnet. Daß die Theorie auf einer Verallgemeinerung von Schwingers Wirkungsprinzip auf Subsysteme beruht, wird nicht erwähnt. Ebensowenig Beachtung wird der Entwicklung einer quantenmechanischen Beschreibung von Atomen in Molekülen geschenkt. Das Wesentliche der Theorie, wie es im Titel des Buches zum Ausdruck kommt, wird nicht diskutiert.
- [61] Jedes variationell erhaltene Ergebnis ist das Ergebnis von Randbedingungen. Die Herleitung der Schrödinger-Gleichung aus der eingeschränkten Variation des Wirkungsintegrals für das Gesamtsystem verlangt, daß an der unendlichen Grenzfläche des Systems  $\nabla\psi \cdot n\delta\psi = 0$  gilt. Dies folgt aus der Forderung, daß für alle Teilchen  $\nabla\psi \cdot n = 0$  gelten soll. Diese Terme bleiben in Schwingers Verallgemeinerung des Wirkungsprinzips erhalten, wie aus den Gleichungen 2.17 und 2.19 in Lit. [2] hervorgeht. Ihre Beibehaltung und ihre Kombination mit den Termen, die aus Bedingung (a) folgen, daß  $\nabla\psi \cdot n$  auf der Oberfläche des Atoms verschwinden soll, führen zur Erweiterung des verallgemeinerten Wirkungsprinzips auf Atome in Molekülen. Diese Vereinigung von Oberflächentermen ergibt die grundlegende Beziehung zwischen der Variation der Energie oder Wirkung und dem infinitesimalen Fluß der Stromdichte durch die Oberfläche des Subsystems.
- [62] E. Wigner, F. Seitz, *Phys. Rev.* **1933**, *43*, 804–810.
- [63] E. J. Corey, *Pure Appl. Chem.* **1967**, *14*, 19–37.
- [64] P. F. Zou, *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *44*, 997–1013; P. F. Zou, Dissertation, McMaster University, Hamilton, Ontario, Kanada, 1993.
- [65] Ein wesentlicher Aspekt der Physik ist, daß sie die Möglichkeit bietet, eine vorgeschlagene Theorie oder Vermutung zu falsifizieren. Entweder ist die Verallgemeinerung des quantenmechanischen Wirkungsprinzips unter der Randbedingung der Gleichung (a), die zu Gleichung (b) führt, die Verallgemeinerung von Schwingers Variationsprinzip auf Atome, korrekt, oder sie kann widerlegt werden.

## Nur Kopieren ist teurer...

... und zudem mühsamer! Diplomanden und Doktoranden können als studentische Mitglieder der GDCh die "Angewandte" für ca. Fünfmarkachtzig (DM 5.80!!) pro Heft druckfrisch frei Haus erhalten. Das sind weniger als sechs Pfennige pro Seite!



### Interessiert?

Dann rufen Sie doch einfach bei Beate Geiß an (Tel. 06201/606-199) oder schicken Sie ihr ein Fax (06201/606-184). Aber natürlich können Sie ihr auch schreiben:

**VCH-Leserservice, Postfach 10 11 61, 69451 Weinheim**

