

Friedrich Hund im Alter
von 85 Jahren
am Vorlesungspult
(Aufnahme: Ruth Müller, Göttingen)

Friedrich Hund und die Chemie

Werner Kutzelnigg*

Friedrich Hund, einer der wenigen noch lebenden Physiker der Pioniergeneration der Quantenmechanik, feierte im Februar seinen hundertsten Geburtstag. Dies ist ein Anlaß, an das zu erinnern, was die Chemie ihm zu verdanken hat. Die wichtigen Beiträge Hunds zur Theoretischen Chemie sollen aber nicht so sehr im historischen Kontext präsentiert werden – wobei allerdings das Zusammenwirken von Hund und Mulliken bei der Entwicklung der MO-Theorie besondere Aufmerksamkeit verdient –, sondern es soll vor allem gezeigt werden, welche Rolle die von Hund eingeführten Konzepte in der aktuellen theoretisch-chemischen Forschung spielen. Fast alle heute verwendeten quantenchemischen

Rechenmethoden basieren auf der von Hund vorgeschlagenen MO-Theorie als erstem Schritt. Hund hat erkannt, daß die Verwendung delokalizierter Molekülorbitale nicht im Widerspruch zur Beschreibung eines Moleküls durch lokalisierte Bindungen bestehen muß, und er hat Bedingungen für die Möglichkeit einer Lokalisierung formuliert, die auch heute noch aktuell sind. Die Klassifizierung der Spektren zweiatomiger Moleküle ist Hund bereits 1925 weitgehend endgültig gelungen. Verblüffende neue Erkenntnisse gibt es in bezug auf das Verständnis der Hundschen Regeln, die unter anderem Aussagen über die energetische Reihenfolge von Zuständen unterschiedlicher Spinzustände zur

gleichen Elektronenkonfiguration machen. Dabei erhält das Konzept von atomaren Zuständen natürlicher und unnatürlicher Parität eine Schlüsselrolle. Die ersten beiden Hundschen Regeln für atomare Zustände erweisen sich als Spezialfälle allgemeinerer Regeln. Bei Molekülen besteht die Möglichkeit einer Verletzung der ersten Hundschen Regel einerseits durch Spinpolarisation, andererseits durch die Bevorzugung unterschiedlicher Gleichgewichtsgeometrien von Singulett- und Triplettzustand.

Stichworte: Chemiegeschichte · Hund, Friedrich · Hundsche Regeln · MO-Theorie

1. Einleitung

Von den Physikern der Pioniergeneration der Quantenmechanik haben wenige eine für die Chemie ähnlich wichtige Rolle gespielt wie Friedrich Hund, dessen hundertsten Geburtstag wir in diesem Jahr feiern. Sein Name ist allgegenwärtig im Zusammenhang mit den Hundschen Regeln^[1–3] und den Hundschen Kopplungsfällen^[4, 5]. Daß Hund^[6] gemeinsam mit Mulliken^[7] die Theorie der Molekülorbitale begründet hat, ist ebenfalls weithin bekannt. Die Hundschen Lokalisierungsbedingungen^[8] sind vermutlich nur den Lesern meiner Lehrbücher^[9] (insbesondere des zweiten Bandes) und Studenten, die dazu Übungsaufgaben machen mußten, geläufig.

In diesem Überblick soll über die genannten Beiträge berichtet werden, allerdings weniger aus der Sicht des Wissenschaftshistorikers als im Hinblick darauf, in welcher Weise die Hundschen Konzepte in der aktuellen theoretisch-chemischen Forschung eine Rolle spielen.

2. Biographisches und Persönliches

Friedrich Hund wurde am 4. Februar 1896 in Karlsruhe geboren. Er studierte in Göttingen und Marburg Mathematik, Physik und Geographie für das Lehrfach an höheren Schulen. Noch rechtzeitig entschied er sich aber für die Hochschullaufbahn. Nach der Promotion 1922 in Göttingen habilitierte er sich 1925 als Assistent von Max Born. Bereits zwei Jahre später erhielt er einen Ruf auf ein Extraordinariat in Rostock, und weitere zwei Jahre später einen auf ein Ordinariat in Leipzig, wo unter anderem Heisenberg und Debye seine Kollegen waren. Im Winter 1926/27 war er Gastwissenschaftler bei Niels Bohr in Kopenhagen, und 1929 war er als Gastprofessor an der Harvard University. Weitere Stationen waren Jena 1946 und Frankfurt am Main 1951, bis er 1956 wieder nach Göttingen kam und den Lehrstuhl übernahm, den vor ihm unter anderem sein Lehrer Max Born innehatte. 1964 wurde Friedrich Hund emeritiert. Seine Vorlesungstätigkeit führte er bis über sein 90. Lebensjahr fort und behandelte dabei vor allem die Geschichte der Physik aus der Sicht des Zeitzeugen. Mit 95 Jahren hielt er im Göttinger Physikalischen Kolloquium seine Abschiedsvorlesung über das Thema „Was ich nicht gefunden habe“.

Die Veröffentlichungen Hunds, die für die Chemie relevant sind, stammen aus den Jahren 1925 bis 1933. Die besonders

* Prof. Dr. W. Kutzelnigg
Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität
Postfach 10 21 48, D-44780 Bochum
Telefax: Int. + 234/7094109
E-mail: werner.kutzelnigg@rz.ruhr-uni-bochum.de

wichtigen Arbeiten zur MO-Theorie sind um 1927 entstanden, für deren Durchbruch sich die Zusammenarbeit mit Robert S. Mulliken als besonders wichtig erwies, auf die ich im folgenden Abschnitt näher eingehen will.

Hund hätte durchaus die Möglichkeit gehabt, als Kristallisationskeim für eine Theoretische Chemie auf quantenmechanischer Grundlage in Deutschland zu wirken. Als ich ihn viel später darauf ansprach, warum er diese Chance nicht wahrgekommen habe, antwortete er in der Bescheidenheit, die man von ihm kennt, für diese Aufgabe habe er zu wenig Kenntnis der Chemie gehabt. An anderer Stelle sagte er – und das klingt deutlich weniger bescheiden –, daß er sich mit einem Thema immer nur so lange beschäftige, bis alle grundsätzlichen Fragen geklärt seien. Darüber, wie er seine Rolle im Zusammenhang mit der Theoretischen Chemie sieht, hat er sich wiederholt geäußert^[10, 11]. Hund spricht von der „Frühgeschichte der quantenmechanischen Theorie der Chemischen Bindung, in der es in erster Linie um ein qualitatives Verstehen ging“, als von „den glücklichen Zeiten, in denen der Rahm noch nicht abgeschöpfzt war“^[10]. Hund hätte als Antwort auf meine Frage mit Recht auch darauf hinweisen können, daß in der deutschen Chemie die Bereitschaft, eine auf der Physik basierende Theorie zu akzeptieren, in den dreißiger Jahren und auch später ausgesprochen gering war. Dies hat z.B. Erich Hückel, ein weiterer Pionier der Theoretischen Chemie in Deutschland, schmerhaft erfahren müssen. Seine Theorie der π -Elektronensysteme^[13, 14], die auf der Hundschen MO-Theorie basiert, wurde von den Chemikern in Deutschland kaum zur Kenntnis genommen, obwohl sein Bruder Walter – ein anerkannter Chemiker – sich intensiv um einen Brückenschlag zwischen empirischer Chemie und Quantenchemie bemüht hat. Erst nachdem die Hückelsche MO-Theorie in England^[15], Frankreich^[16] und den USA^[17] populär geworden war, konnte sie in den sechziger Jahren auch in Deutschland Fuß fassen. Robert Mulliken, der die Begründung einer Theoretischen Chemie als eine seiner wichtigsten Aufgaben ansah^[18], fand angesichts der weniger traditionsbewußten und deshalb flexibleren Chemie in den USA von Anfang an wesentlich bessere Bedingungen vor. Aus heutiger Sicht war Hunds Abschied von der Chemie in den frühen dreißiger Jahren vielleicht doch kein Fehler, zumal für ihn auch in der Physik genug zu tun blieb. Dies ist aber nicht Gegenstand dieses Berichtes und wird an anderer Stelle gewürdigt^[12]. Erwähnt sei nur, daß sich Hunds Erfahrungen mit der Quantentheorie

der Moleküle unter anderem auf Festkörper übertragen ließen, für deren Verständnis chemische Kenntnisse nicht so wichtig waren.

An dieser Stelle einige Anmerkungen zu meinen persönlichen Begegnungen mit Friedrich Hund: Ich lernte ihn, soweit ich mich erinnere, 1962 in Paris kennen, anlässlich eines Vortrages, den er in der Cité universitaire hielt. Zufällig traf ich ihn am darauffolgenden Wochenende in Chartres wieder, wo sich Gelegenheit zu einem längeren Gespräch bot. Als ich Ende 1964 nach Göttingen ging, hörte ich mit großer Begeisterung eine Vorlesung von Hund über die Geschichte der Quantentheorie. Bei meiner Habilitation 1967 war Hund ein Mitglied, natürlich das prominenteste, meiner Habilitationskommission. Auf einem Symposium zu Ehren des 80. Geburtstages von Hund und Mulliken (Abb. 1) mit dem Thema „50 Jahre MO-Theorie“ 1976 in



Abb. 1. Die Professoren Mulliken (links) und Hund (rechts) am 8. Juli 1976 in Göttingen (Aufnahme: Bildredaktion der Neuen Westfälischen).

Bielefeld hatte ich auf Einladung von Jürgen Hinze Gelegenheit zu einem Vortrag: Die Hundschen Lokalisierungsbedingungen und ihre Bedeutung für die Chemie. Diesen Begriff hatte ich wohl aus der Taufe gehoben. Hund schien dies gar nicht so recht zu sein. Sinngemäß sagte er, daß es ihn weniger störe, in einem wissenschaftlichen Werk im Personenregister als im Sachregister vorzukommen. Sein Platz im Sachregister der Physik war aber damals schon etabliert.



Werner Kutzelnigg wurde am 10. September 1933 in Wien geboren. Er studierte Chemie in Bonn (Vordiplom 1954) und Freiburg (Diplom 1958) und promovierte 1960 bei R. Mecke über ein Thema aus der IR-Spektroskopie. Nach Postdoc-Aufenthalten in Paris bei B. Pullman und G. Berthier (1960–1963) und in Uppsala bei P. O. Löwdin (1963/64) habilitierte er sich 1967 in Göttingen. 1970–1973 hatte er eine Professur an der Technischen Universität Karlsruhe inne und wechselte dann an die Ruhr-Universität Bochum. Bei der Chemiedozententagung 1996 wurde ihm die Liebig-Denkprobe der Gesellschaft Deutscher Chemiker verliehen. Sein Arbeitsgebiet ist die Theoretische Chemie, darunter insbesondere Methodenentwicklungen mit den Schwerpunkten Elektronenkorrelation in Molekülen, relativistische Quantenchemie, magnetische Eigenschaften von Molekülen, Theorie der chemischen Bindung, zwischenmolekulare Kräfte, formale und mathematische Aspekte der Theorie.

An ein Detail aus einem Gespräch mit Friedrich Hund erinne-
re ich mich besonders gut. Er erklärte mir, daß er, um einen physikalischen Zusammenhang zu verstehen, ihn sich zuerst im Rahmen der klassischen Physik ansehe und dann das Korrespondenzprinzip bemühe. Ich entgegnete, daß ich mit der Quantenmechanik aufgewachsen sei, daß mir die klassische Mechanik und das Korrespondenzprinzip eher fremd seien und daß ich die klassische Theorie mehr als einen Grenzfall der Quantentheorie sehe. Hunds Antwort war, deshalb sei es gut, daß es eine Altersgrenze für Professoren gäbe und daß er die seine in zwei Jahren erreiche.

Hund ist ein ausgesprochen freundlicher und auch toleranter Mensch. Das steht nicht im Widerspruch dazu, daß er sehr kritisch ist und daß man ihm nichts vormachen kann. Seine „dummen“ Fragen bei den Physikalischen Kolloquien in Göttingen waren gefürchtet, weil sie entlarvend sein konnten.

3. Hund und Mulliken

Für die Chemie hat sich die Zusammenarbeit der gleichaltrigen Kollegen Hund und Mulliken als besonders fruchtbar erwiesen. Dabei war es gar keine Zusammenarbeit im herkömmlichen Sinne, so gibt es meines Wissens keine gemeinsame Veröffentlichung von Hund und Mulliken, wie übrigens sowohl Hund als auch Mulliken bei ihren grundlegenden Arbeiten kaum Coautoren hatten. Die Zusammenarbeit bestand eher in einer gegenseitigen Stimulierung, in teilweise ähnlichen und teilweise komplementären Gedankengängen. Die beiden Wissenschaftler sind sich des öfteren, und man könnte sagen, gerade immer im richtigen Augenblick, begegnet. Mulliken berichtet über diese Begegnungen sehr schön^[19]. Liest man Mullikens Erinnerungen, so ist man erstaunt, mit welcher Selbstverständlichkeit er, der damals für europäische Verhältnisse gerade ein junger Privatdozent war, die Großen seiner Zunft aufsuchte, und keineswegs nur die Kollegen seines Alters und akademischen Ranges wie Friedrich Hund. Vielleicht hatte man einem Amerikaner dieses unkomplizierte Verhalten gestattet, das man von einem Europäer seines Alters kaum erwartet hätte. 1989 hat sich auch Hund zu seiner Zusammenarbeit mit Mulliken ausführlich geäußert, und zwar im Vorwort zu Mullikens Autobiografie *Life of a Scientist*^[20]. Mulliken hat mehrere Reisen nach Europa unternommen, bei denen er jeweils eine Reihe von Ländern besuchte, wie England, Frankreich, Dänemark, Deutschland, die Schweiz, die Niederlande, Österreich und Italien. Seine erste Europareise 1925 führte ihn auch nach Göttingen, wo er zum ersten Mal mit Hund zusammentraf. Dieser hatte gerade seine Arbeit „Zur Deutung einiger Erscheinungen in den Molekelspektren“^[4] abgeschlossen, in der er die später nach ihm benannten Kopplungsfälle einführte, und er arbeitete an seinem Buch über Atomspektren^[3]. Zwei Jahre später war Mulliken wieder in Göttingen, und die Zusammenarbeit mit Hund über Molekülspektren nahm ihren Fortgang, unter anderem während einer gemeinsamen Wanderung im Schwarzwald. 1928 erschien eine zweiteilige Veröffentlichung von Mulliken „Assignment of Quantum Numbers for Electrons in Molecules“^[17]. Er wies darin ausdrücklich darauf hin, daß die wesentlichen Ideen und Methoden diejenigen seien, die vorher erfolgreich von Hund angewendet worden waren^[6]. Zugleich ging er

aber über den Ansatz von Hund hinaus. Er schickte Hund eine Kopie des Manuskripts. Hund antwortete, daß dieses Manuskript stark mit einer Arbeit überlappe, die er gerade beendet habe. Er wolle nichts duplizieren, und er ließ deshalb bei seinem Manuskript^[21] alle die Dinge heraus, von denen er meinte, daß sie bereits bei Mulliken stünden. Im Sommer 1929 waren Hund, Heisenberg und Dirac Gäste in Chicago, wo Mulliken seit kurzem Professor war. 1930 reiste Mulliken erneut nach Europa und verbrachte einen großen Teil seiner Zeit in Leipzig als Gast von Hund. Während dieser Zeit war auch Erich Hückel in Leipzig. 1930 erschien dessen Veröffentlichung „Die Quantentheorie der Doppelbindungen“^[13] und 1931 seine Habilitationsschrift „Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen“^[14]. Hückel baute ausdrücklich auf den Arbeiten Hunds auf. Im Winter 1932/33 war Mulliken erneut in Leipzig. Danach trafen sich Hund und Mulliken erst 1953 wieder, als Hund schon in Frankfurt lehrte.

Versucht man, die Anteile Hunds und Mullikens an der Entwicklung der Molekülorbital(MO)-Theorie aufzuschlüsseln, so könnte man sagen, daß Hund vor allem an den grundlegenden physikalischen Konzepten interessiert war, Mulliken dagegen an der expliziten Anwendung auf Probleme der Molekülspektren und an der Theorie der chemischen Bindung. Der Vergleich möglicher Ansätze hat Hund viel mehr beschäftigt als Mulliken. Man darf auch die Anteile anderer Forscher an der Entwicklung der MO-Theorie nicht unerwähnt lassen; dabei sind vor allem Herzberg^[22] und Lennard-Jones^[23] zu nennen. Etwa gleichzeitig mit der MO-Theorie wurde, vor allem von F. London^[24], ein anderer Zugang zur Theorie der Moleküle vorgeschlagen, der als Theorie der Spinvalenz bekannt wurde. Hierbei versuchte man, die Wellenfunktion eines Moleküls aus den Funktionen der getrennten Atome aufzubauen, in Verallgemeinerung des erfolgreichen Heitler-London-Ansatzes für das H₂-Molekül^[25] (auf den ich in Abschnitt 4 kurz zu sprechen komme). Verwandt damit ist ein Ansatz von Heitler und Rumer^[26], und auch eine wichtige Arbeit von Wigner und Witmer^[27] ist in diesem Zusammenhang zu nennen. Ebenfalls auf dem Heitler-London-Ansatz für das H₂ basiert die Valenzbindungs(Valence-Bond)- oder HLSP-Methode von Slater^[28] und Pauling^[29], in der den einzelnen Bindungen Heitler-London-artige Paarfunktionen zugeordnet werden.

Während die Methode der Spinvalenz nie sehr populär wurde, erwies sich die Valence-Bond(VB)-Theorie als ernsthafte Konkurrenz zur MO-Theorie. Ihr Erfolg hing weitgehend damit zusammen, daß sie als unmittelbare Abbildung der in der Chemie damals sehr beliebten Mesomerielehre verstanden wurde. Hinzu kam, daß Mullikens sehr umfangreiche Arbeiten^[18, 31] relativ schwer zu lesen waren, im Gegensatz zu denen seines Gegenspielers Linus Pauling^[29, 30], der die Chemiker schnell für sich einnahm. Hier ist nicht der Ort, die Rolle Paulings bei der Entwicklung der Theoretischen Chemie kritisch zu würdigen. Pauling hatte zweifellos profunde Kenntnisse der Quantenmechanik, aber er suchte vielfach schnelle Erfolge, wobei er vor gewagten Vereinfachungen nicht zurückschreckte und sich im Zweifelsfall mehr auf seine chemische Intuition als auf die strenge Theorie verließ. Nicht zuletzt wegen des großen Einflusses von Pauling dauerte es relativ lange, bis die MO-Theorie ihren Durchbruch erzielte. Dazu soll im folgenden Abschnitt noch etwas gesagt werden.

Während wir heute den von Mulliken geprägten Begriff Molekülorbitaltheorie oder MO-Theorie verwenden, sprach Hund in wenig spektakulärer Weise von einem „Zuordnungsschema“^[16, 21]. Damit bezog er sich auf das, was man heute meistens als Korrelationsdiagramm bezeichnet. Hund hat als erster erkannt, daß man Moleküle aus Molekülorbitalen aufbauen kann, auch wenn er diesen Begriff noch nicht verwendete. Er hat die molekularen Einelektronenzustände bereits richtig nach Symmetrietypen klassifiziert und Besetzungsschemata für molekulare Konfigurationen angegeben. Statt nach einem Weg zu suchen, diese Molekülorbitale explizit zu berechnen, schlug Hund vor, sie gewissermaßen zwischen den Zuständen des vereinigten Atoms und denen der getrennten Atome, eben über ein Korrelationsdiagramm, zu interpolieren. Diesem (Abb. 2) kann man durchaus entnehmen, welche MOs bindend^[22] und welche antibindend (lockernd) sind. Coulson^[32] hat von einem ähnlichen Korrelationsdiagramm^[9, 31] gesagt, es verdiene einen Platz in jedem chemischen Institut neben dem Periodensystem der Elemente.

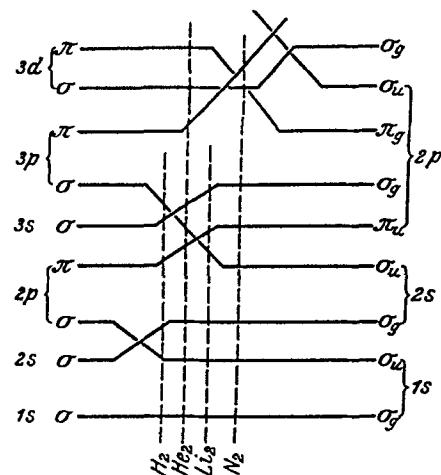


Abb. 2. Korrelationsdiagramm für die Einelektronenzustände in einem homonuklearen zweiatomigen Molekül (aus Lit. [6d]).

Der Vorschlag, die Molekülorbitale als Linearkombinationen von Atomorbitalen darzustellen (LCAO-Näherung), stammt von Lennard-Jones^[23]. Ein solcher Ansatz ist allerdings vorher schon von Pauling^[33] zur Beschreibung des H_2^+ -Ions verwendet worden. An dieser Stelle könnte man noch darauf hinweisen, daß die ersten quantitativen MO-Rechnungen an zweiatomigen Molekülen im Institut von Mulliken in Chicago von Clemens Roothaan und Mitarbeitern^[34] durchgeführt wurden, und zwar Ende der fünfziger Jahre.

Mulliken erhielt 1966 für seine Arbeiten zur MO-Theorie den Nobel-Preis für Chemie. Er hat mehrfach betont, daß er diesen Preis gerne mit seinem Freund Hund geteilt hätte. Auch Erich Hückel wäre ein würdiger Mitpreisträger gewesen.

Mulliken erwähnt^[19], daß er nie verstanden habe, wieso Hund (übrigens ebenso wie Sommerfeld) den Begriff „die Moleköl“ verwendete, alle anderen deutschsprachigen Kollegen dagegen „das Moleköl“. Als Purist müßte man sagen, daß die korrekte Eindeutschung von lat. *molecula*, frz. la *molecule*, die Moleköl sein sollte, analog zu *particula*, la *particule*, die Partikel

und im Kontrast zu *calculus*, le *calcul*, der Kalkül. Wieso aus *molecula* das Moleköl wurde, ist in der Tat schwer nachzuvollziehen. Diese Bezeichnung hat sich aber durchgesetzt, und die Moleköl wirkt heute künstlich oder gar preziös.

4. Die Theorie der Molekülorbitale (MO-Theorie)

Auch wenn Hund die MO-Methode – jedenfalls in seinen ersten Arbeiten – nicht im Rahmen der LCAO-Näherung formuliert hat, soll sie hier in dieser Präsentation diskutiert werden, da sie sich so besonders gut mit der VB-Methode vergleichen läßt. Sowohl die VB- als auch die MO-Theorie der Moleküle gehen von der Theorie der Atome aus. In der VB-Näherung sucht man die Wellenfunktion eines Moleküls unmittelbar aus den Wellenfunktionen der getrennten Atome aufzubauen. In der MO-Theorie sieht man dagegen ein Moleköl als eine Einheit und versucht, es analog zu einem Atom zu beschreiben, mit dem Unterschied, daß man mehrere Kerne statt eines Kerns hat. In der deutschen Literatur war lange Zeit von der Methode der Molekölzustände die Rede. In direkter Übersetzung der Bezeichnung „molecular orbital theory“ von Mulliken spricht man inzwischen auch im Deutschen schon längst von der Molekülorbitalmethode. Es ist sinnvoll, am Beispiel des H_2 -Moleküls den Unterschied zwischen VB- und MO-Beschreibung kurz zu rekapitulieren. Dabei möchte ich aus dem gegebenen speziellen Anlaß hier etwas wiederholen, was eigentlich zum Allgemeinwissen der Leser der *Angewandten Chemie* gehört oder zumindest gehören sollte. Mehr Details findet man in meinen Lehrbüchern^[9]. Aber auch die Lektüre von Übersichten aus den dreißiger Jahren ist zu empfehlen, insbesondere das Buch von Hellmann^[35] und der Aufsatz von van Vleck und Sherman^[36].

Seien a und b Wellenfunktionen der beiden getrennt gedachten Wasserstoffatome, so bildet man im Sinne der VB-Theorie (die hier identisch ist mit dem Ansatz von Heitler und London^[25]) zunächst das Produkt $a(\vec{r}_1)b(\vec{r}_2)$ – das für nicht wechselwirkende Atome exakt wäre –, dann stellt man fest, daß $a(\vec{r}_2)b(\vec{r}_1)$ eine äquivalente Beschreibung ist und daß aus Symmetriegründen die Wellenfunktion eine (+)- oder eine (-)-Linearkombination dieser beiden primitiven Produktfunktionen sein muß. Dabei steht \vec{r}_1 für die Ortskoordinaten des ersten Elektrons und \vec{r}_2 für die des zweiten Elektrons. Es gibt also, ausgehend von den 1s-Funktionen der getrennten Wasserstoffatome, zwei genäherte Wellenfunktionen für das Moleköl [Gl (a)], wobei N_{\pm} ein für die beiden Funktionen verschiedener

$$\psi_{\pm}(1,2) = N_{\pm} \{ a(\vec{r}_1)b(\vec{r}_2) \pm b(\vec{r}_1)a(\vec{r}_2) \} \quad (\text{a})$$

Normierungsfaktor ist. Berechnet man den Energieerwartungswert mit diesen beiden Wellenfunktionen als Funktion des Kernabstandes R , wie dies zum ersten Mal von Heitler und London durchgeführt wurde^[25], so erhält man zwei Potentialkurven, von denen eine bindend ist, also offenbar den Grundzustand des H_2 -Moleküls beschreibt, während die andere für alle Abstände abstoßend ist, also keinen bindenden Zustand repräsentiert. Qualitativ ist die so erhaltene Potentialkurve (E_{HL}) für den Grundzustand des H_2 -Moleküls der exakten Potentialkurve (E_{ex}) recht ähnlich (Abb. 3).

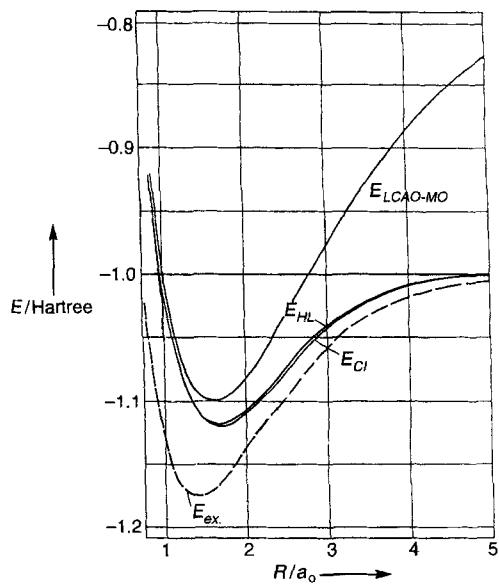


Abb. 3. Potentialkurven des H_2 -Grundzustandes nach der Heitler-London-Näherung, der LCAO-MO-Näherung und der CI-Näherung sowie die exakte Funktion.

Im Rahmen der MO-Theorie betrachtet man, wie schon gesagt, das H_2 -Molekül als eine Einheit und beschreibt es durch eine Konfiguration aus Molekülorbitalen, ähnlich wie man das He-Atom durch eine Konfiguration aus Atomorbitalen annähert. Entsprechend der Grundkonfiguration $1s^2$ des He-Atoms hat man die Grundkonfiguration $1\sigma_g^2$ des H_2 -Moleküls. Das energetisch tiefste Molekülorbital $1\sigma_g$ ist also doppelt besetzt. Dieses Molekülorbital stellt man nun als Linearkombination aus den Orbitalen a und b der getrennten Wasserstoffatome dar [Gl. (b)]. Analog kann man ein antibindendes MO $1\sigma_u$ konstruieren [Gl. (c)].

$$1\sigma_g(\vec{r}) = N_g \{a(\vec{r}) + b(\vec{r})\} \quad (b)$$

$$1\sigma_u(\vec{r}) = N_u \{a(\vec{r}) - b(\vec{r})\} \quad (c)$$

Die Faktoren N_g und N_u sorgen dafür, daß jedes der beiden MOs auf 1 normiert ist. Die MO-Wellenfunktion des H_2 -Grundzustandes ist damit durch Gleichung (d) gegeben.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sigma_g(\vec{r}_1)\sigma_g(\vec{r}_2) \quad (d)$$

Berechnet man hiermit den Energieerwartungswert als Funktion des Abstandes R der beiden H-Atome, so erhält man wiederum eine Potentialkurve ($E_{LCAO-MO}$) mit einem Minimum in der Nähe des tatsächlichen Gleichgewichtsabstandes des H_2 -Moleküls, d. h. man erfaßt auch mit dem MO-Ansatz die Bindung (Abb. 3).

Beim Vergleich der VB- und der MO-Funktionen für den H_2 -Grundzustand erweist sich die VB-Funktion als deutlich besser (Abb. 3): Beide Funktionen haben ein Minimum in der Nähe des tatsächlichen Gleichgewichtsabstandes des H_2 -Moleküls, aber nur die VB-Wellenfunktion verhält sich für große Abstände richtig, d. h. die Energie konvergiert gegen die Summe der Energien zweier H-Atome. Die MO-Energie zeigt dagegen für große Abstände ein unphysikalisches Verhalten; sie liegt viel

zu hoch. Diesen Defekt der MO-Theorie kann man allerdings beheben, wie im folgenden erläutert wird.

Ähnlich wie bei Atomen ist auch bei Molekülen die Beschreibung eines Zustandes durch eine einzige Konfiguration (wie $1\sigma_g^2$) nur dann zulässig, wenn diese Konfiguration energetisch von anderen Konfigurationen deutlich getrennt ist. Bei großem Kernabstand haben aber die Konfigurationen $1\sigma_g^2$ und $1\sigma_u^2$ nahezu die gleiche Energie (und die gleiche Gesamtssymmetrie ${}^1\Sigma_g^+$; die Konfiguration $1\sigma_g 1\sigma_u$ hat eine andere Gesamtssymmetrie, ${}^1\Sigma_u^+$, und mischt nicht bei). Daher darf man nun zur Beschreibung des Moleküls nicht mehr eine einzige Konfiguration nehmen, sondern muß eine Linearkombination beider Konfigurationen bilden [Gl. (e)]. Man spricht hier von Konfigurationswechselwirkung (englisch: configuration interaction, CI). Die Potentialkurve, die zu der MO-CI-Wellenfunktion (e) gehört

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = c_1 \sigma_g(\vec{r}_1) \sigma_g(\vec{r}_2) + c_2 \sigma_u(\vec{r}_1) \sigma_u(\vec{r}_2) \quad (e)$$

(E_{CI} in Abb. 3), zeigt das richtige Verhalten für $R \rightarrow \infty$ und ist insgesamt eine noch etwas bessere Näherung für die exakte Potentialkurve als diejenige des VB-Ansatzes. Ein Verfechter der VB-Näherung würde sich an dieser Stelle aber nicht geschlagen geben, sondern darauf hinweisen, daß auch eine weitere Verbesserung der VB-Näherung möglich ist, nämlich durch Hinzunahme „ionischer Strukturen“ wie $a(\vec{r}_1)a(\vec{r}_2)$ und $b(\vec{r}_1)b(\vec{r}_2)$, bei denen sich gewissermaßen beide Elektronen an einem Atom befinden. Es läßt sich in der Tat zeigen, daß MO-Theorie mit voller Konfigurationswechselwirkung und VB-Theorie mit allen ionischen Strukturen exakt äquivalent sind^[37].

Verläßt man allerdings das H_2 -Molekül und geht zu komplizierteren Molekülen über, so weist die MO-Theorie doch einige Vorteile gegenüber der VB-Beschreibung auf. Insbesondere erkennt man:

a) Während die einfache VB-Beschreibung für ein Ionenpaarmolekül wie LiH versagt, ergibt sich eine ionische Bindung im Rahmen der MO-Theorie ganz zwangsläufig. Das Valenz-MO von LiH ist dann im wesentlichen am H-Atom lokalisiert, d. h. die MO-Beschreibung gibt die Vorstellung durchaus wieder, daß ein Li^+ und ein H^- vorliegen, zwischen denen natürlich eine Coulomb-Anziehung besteht. Die VB-Theorie verlangt dagegen bereits in niedrigster Näherung die Mitnahme ionischer Strukturen.

b) Die Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms etwa in CH_4 ergibt sich bei der MO-Theorie automatisch, während im Rahmen der VB-Näherung Zusatzannahmen nötig sind, insbesondere diejenige, daß zunächst ein „Valenzzustand“ zu bilden ist und daß die Atomorbitale zu „hybridisieren“ sind, bevor man an die Beschreibung der chemischen Bindung gehen kann^[28–30]. Weder das Konzept eines Valenzzustandes noch das der Hybridisierung ist im Rahmen der MO-Näherung erforderlich.

c) Delokalisierte Bindungen, wie etwa in Benzol oder auch schon in H_3^+ , ergeben sich im Rahmen der MO-Theorie automatisch – die Molekülorbitale sind dann eben über das ganze Molekül delokalisiert –, während man im Rahmen der VB-Theorie die Resonanz mehrerer Valenzstrukturen postulieren muß. Hier hat insbesondere Hückel^[13, 14] die Möglichkeiten der MO-Theorie erkannt und genutzt und ganz wesentlich zu ihrer Populärnisierung beigetragen (auch wenn dies in Deutschland erst relativ spät gelang).

d) Die Klassifizierung der Spektren von Molekülen – und die Beschreibung von optischen Übergängen – gelingt mit der MO-Methode viel besser und zwangloser als im Rahmen der VB-Theorie. Spektrale Übergänge sind vielfach in guter Näherung als Anregungen aus einem besetzten in ein unbesetztes MO zu beschreiben. Dies war mit einer der Gründe, warum Hund und Mulliken, die ja von der Analyse der Molekülspektren kamen, der MO-Theorie den Vorzug gaben.

e) Die Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften isosterer Verbindungen wie N_2 und CO ist in der MO-Theorie leicht, in der VB-Theorie nur schwer zu verstehen^[22].

f) Für praxisrelevante Rechnungen erwies sich die MO-Theorie als einfacher und besser handhabbar als die VB-Theorie. Dieses Argument war für Mulliken, der ja auch an wirklichen Rechnungen zu Molekülstrukturen interessiert war, sicherlich ähnlich wichtig wie das Argument d.

g) Woodward und Hoffmann^[38] nutzten für ihre Theorie der Orbitalsymmetriekontrolle elektrocyclischer Reaktionen bewußt die MO-Theorie als Grundlage, wobei sie Korrelationsdiagramme ähnlich dem von Hund beschriebenen verwendeten, nur jetzt nicht zwischen vereinigtem Atom und getrennten Atomen, sondern zwischen Edukten und Produkten einer chemischen Reaktion.

Aus der Sicht Hunds war ein Schwachpunkt der Heitler-London-Näherung, auf der sowohl die Methode der Spinvalenz^[24] als auch die VB-Methode aufbauen, daß sie ursprünglich als Störungstheorie mit den nicht wechselwirkenden Atomen als ungestörtem System konzipiert war. Die Wechselwirkung der Atome ist eine ungewöhnliche Störung, insofern als sie auch eine Änderung der Symmetrie mit sich bringt. Die Erweiterung der Störungstheorie auf die nächsthöhere Ordnung^[39] machte unerwartete Schwierigkeiten, die man erst später verstanden hat^[40–43]. Wir wissen heute, daß eine solche Störungsentwicklung außer für H_2^+ und H_2 nicht konvergiert^[40, 44, 45], auch wenn die Störung erster Ordnung der Energie existiert und wohldefiniert ist.

Man muß sowohl bei der MO- als auch bei der VB-Theorie eine gewisse Hierarchie von Näherungsstufen zulassen. In der Frühzeit schien es nur denkbar, Theorien mit Minimalbasissätzen zu formulieren. Die oben vorgestellten Überlegungen zum H_2 -Molekül beruhen auf einem solchen Minimalbasissatz, der nur aus den 1s-Atomorbitalen der beiden H-Atome besteht. Beim CH_4 -Molekül würde eine Minimalbasis für das C-Atom die Orbitale 1s, 2s, 2p_x, 2p_y und 2p_z umfassen. Minimalbasissätze haben in ab-initio-MO-Rechnungen nie eine wirklich wichtige Rolle gespielt, weil die mit ihnen erreichbaren Ergebnisse zu ungenau sind und weil der Aufwand bei einer vergrößerten Basis, etwa vom Double-zeta-Typ, d. h. mit etwa zweimal soviel Funktionen wie in einer Minimalbasis, nicht so arg viel größer ist. In qualitativen Argumentationen und auch in der semiempirischen Variante der MO-Theorie (in der man die auftretenden Integrale nicht berechnet, sondern als anpaßbare Parameter auffaßt), setzt man aber meist eine Minimalbasis voraus, z.B. in der CNDO- (complete neglect of differential overlap)^[46] und der EHT-Näherung (extended Hückel theory)^[47].

Während die semiempirische Variante der MO-Theorie halbwegs konsistent ist, gab es bei der semiempirischen VB-Theorie grundsätzliche Schwierigkeiten, die mit der Nichtorthogonalität der VB-Strukturen zusammenhängen. Vielfach hat man fälsch-

licherweise unterstellt, daß diese Strukturen orthogonal seien. Diesen Fehler hat man dann versucht, durch völlig unphysikalische Werte für die Austauschintegrale (im Sinne der VB-Theorie, nicht zu verwechseln mit den echten Zweielektronenaustauschintegralen, wie sie in Abschnitt 6 eine Rolle spielen werden) zu kompensieren^[36]. In einer ab-initio-Version der VB-Theorie mußte man die Überlappungsintegrale der Valenzstrukturen explizit berücksichtigen, was zu erheblichen praktischen Schwierigkeiten führte. Dies war mit ein Grund dafür, warum ab-initio-VB-Rechnungen nur eine marginale Rolle gespielt haben. Es war auch lange nicht deutlich, wie eine VB-Näherung im Rahmen einer nichtminimalen Basis auszusehen hätte.

In den heute üblichen MO-Rechnungen verwendet man Basissätze, die mit den Atomorbitalen der ursprünglichen LCAO-MO-Näherung nur wenig zu tun haben, die sich aber systematisch in Richtung auf eine vollständige Basis erweitern lassen und für die alle auftretenden Integrale einfach zu berechnen sind^[48]. Dies führte zur SCF-Näherung oder molekularen Hartree-Fock-Theorie. Diese hat etwa seit den sechziger Jahren einen ausgesprochenen Siegeszug angetreten. Interessiert man sich nicht nur für Geometrien in der Nähe der Gleichgewichtsstruktur, sondern auch für das Verhalten bei großen Abständen – bei denen die MO-Theorie in der Einkonfigurationsnäherung ja ihre Gültigkeit verliert –, so muß man die SCF-Näherung durch Konfigurationswechselwirkung (CI) verbessern^[49]. Das ist praktisch oft schwierig, bereitet heute aber keine grundsätzlichen Probleme mehr.

Es gab immer wieder Versuche, die VB-Näherung wiederzubeleben. In neuerer Zeit wird insbesondere von Gerratt^[50] die „Modern Valence-Bond Theory“ propagiert. Bei dieser behält man die formale Struktur der VB-Funktionen bei, die auftretenden Atomorbitale sind aber nicht diejenigen eines isolierten Atoms, sondern stark deformiert. Sie werden durch die Forderung bestimmt, daß die Gesamtenergie zu einem Minimum wird (also ähnlich wie die MOs in der ab-initio-SCF-Theorie). Goddard^[51] bevorzugt seit Jahr und Tag die „Generalized-Valence-Bond“ (GVB)-Methode, wobei die Bezeichnung generalized eher mißverständlich ist, weil die GVB-Strukturen orthonormal gewählt werden, was ein Verlust an Allgemeinheit gegenüber den ursprünglichen VB-Strukturen ist.

Eigentlich ist die Alternative – MO oder VB – heute obsolet. Für genaue Rechnungen verwendet man sowieso die MO-CI-Methode, die die VB-Näherung als Spezialfall enthält, oder CI-ähnliche Methoden vom Coupled-Cluster (CC)-Typ^[52]. Strebt man sehr hohe Genauigkeit an, so reichen auch MO-CI- oder CC-Verfahren nicht aus, und man muß Wellenfunktionen verwenden, die explizit von den interelektronischen Koordinaten abhängen^[53–56].

Man darf auch nicht übersehen, daß die ab-initio-MO-Theorie einschließlich ihrer Verbesserungen wie CI und CC neuerdings auch in der Chemie – wie schon lange in der Festkörperphysik – einen ernst zunehmenden Konkurrenten in der Dichtefunktionaltheorie^[57] gefunden hat. Diese ist aber eigentlich auch eine Theorie auf der Grundlage des MO-Konzepts, nur wird die Elektronenwechselwirkung anders als bei den herkömmlichen ab-initio-Methoden berechnet. Jedenfalls kann man die Dichtefunktionaltheorie so verstehen. Vereinfacht gesagt, wird in ihr die Austauschwechselwirkung der MO-Theorie (einschließlich des Selbsttausches) durch ein Austausch-Kor-

relationsfunktional ersetzt, womit man teilweise die Fehler der MO-Theorie kompensiert und Korrelationseffekte näherungsweise erfaßt.

Aus heutiger Sicht kann man somit sagen, daß sich die MO-Näherung, die von Hund und Mulliken um 1927 vorgeschlagen wurde und die lange Zeit gegen die VB-Näherung von Heitler, London, Slater und Pauling einen schweren Stand hatte, heute voll durchgesetzt hat, und zwar sowohl als Grundlage für ein qualitatives Verständnis der chemischen Bindung und der Eigenschaften von Molekülen als auch als erster Schritt bei anspruchsvollen ab-initio-Rechnungen.

5. Die Hundschen Lokalisierungsbedingungen

Die Molekülorbitale der MO-Theorie sind in der Regel über das gesamte Molekül delokalisiert. Ähnliches gilt für die Kristallorbitale in einem Festkörper. Diese Delokalisierung ist in vielen Fällen unvermeidbar und physikalisch signifikant, z.B. bei der metallischen Bindung. In anderen Fällen widerspricht die Delokalisierung jedoch der physikalischen oder chemischen Anschauung. Es gibt Moleküle und auch Kristalle, bei denen man mit Recht annimmt, daß die Bindungen als lokalisiert angesehen werden können. Hund hat als einer der ersten erkannt, daß zwischen einer lokalisierten und einer delokalisierten Beschreibung kein Widerspruch bestehen muß. Entscheidend ist, daß es Situationen gibt, die sowohl mit lokalisierten als auch mit delokalisierten Funktionen beschrieben werden können, andere dagegen, bei denen nur eine delokalisierte Beschreibung zulässig ist. Der Diamant wäre ein Beispiel für den ersten Fall, das Natriummetall eines für den zweiten.

Hund gelang es 1931^[8], Bedingungen zu formulieren, die erfüllt sein müssen, damit äquivalent zur immer zulässigen delokalisierten Formulierung auch eine lokalisierte Beschreibung möglich ist. Die Äquivalenz der beiden Darstellungen im Falle von Lokalisierbarkeit hat einen einfachen Grund, auf den viel später insbesondere Lennard-Jones et al.^[58] hingewiesen haben. Eine Wellenfunktion in der Form einer einzigen Slater-Determinante ist nämlich invariant gegenüber einer unitären Transformation der besetzten Orbitale. Man kann dies am einfachsten am Beispiel des BeH₂-Moleküls erläutern^[9].

Dieses lineare, symmetrische Molekül hat im Grundzustand die MO-Konfiguration 1σ_g²2σ_g²1σ_u², wobei das 1σ_g-MO im wesentlichen mit dem 1s-AO (K-Schalen-AO) von Be identisch ist und 2σ_g sowie 1σ_u symmetrieadaptiert und über das ganze Molekül delokalisiert sind. In der LCAO-Näherung (d. h. mit einer Minimalbasis) sind 2σ_g und 1σ_u näherungsweise durch die Gleichungen (f) und (g) gegeben, wobei h_1 und h_2 die 1s-AOs der

$$2\sigma_g = c_1 h_1 + c_2 s + c_1 h_2 \quad (f)$$

$$1\sigma_u = c_3 h_1 + c_4 p - c_3 h_2 \quad (g)$$

beiden H-Atome sind, während s für das Be-2s- und p für das Be-2p_z-AO stehen (z sei die Molekülachse); $c_1 - c_4$ sind Koeffizienten. Konturliniendiagramme der 2σ_g- und 1σ_u-MOs aus einer MO-SCF-Rechnung findet man in Abbildung 4a. Nimmt man nun an, daß s und p in gleicher Weise zur Bindung mit den H-Atomen befähigt sind, was zur Folge hat, daß $c_1 \approx c_3$ und

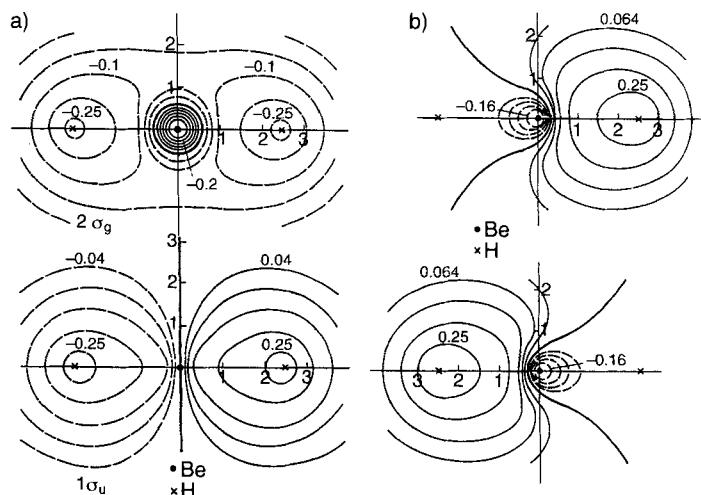


Abb. 4. Konturliniendiagramme der MOs des BeH₂-Moleküls a) kanonisch (delokalisiert), b) äquivalent (lokalisiert) (aus Lit. [9]). Auf den Achsen ist der Abstand vom Be-Kern in Einheiten von a_0 aufgetragen.

$c_2 \approx c_4$ gilt, und berücksichtigt man, daß sich die Gesamtwellenfunktion nicht ändert, wenn man 2σ_g und 1σ_u durch Linearkombinationen φ_1 und φ_2 dieser MOs ersetzt, z.B. gemäß den Gleichungen (h) und (i), so erkennt man in φ_1 und φ_2

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (2\sigma_g + 1\sigma_u) \approx c_1 \sqrt{2} h_1 + \frac{c_2}{\sqrt{2}} (s + p) \quad (h)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (2\sigma_g - 1\sigma_u) \approx c_1 \sqrt{2} h_2 + \frac{c_2}{\sqrt{2}} (s - p) \quad (i)$$

annähernd lokalisierte Zweizentren-Molekülorbitale, an denen jeweils nur das 1s-AO eines H-Atoms und ein Be-sp-Hybridorbital beteiligt sind. Hier ist also eine lokalisierte Beschreibung möglich. Abbildung 4b zeigt Konturliniendiagramme der lokalisierten MOs φ_1 und φ_2 . Die Bedingungen, die Hund für die Möglichkeit einer Lokalisierung formuliert hat^[8], kann man an diesem Beispiel leicht verifizieren. Für jedes beteiligte Atom müssen drei Zahlen gleich sein, nämlich

1. die Zahl r der gebundenen Nachbarn,
2. die Zahl n der zur Verfügung gestellten Valenzelektronen,
3. die Zahl t der an der Bindung beteiligten Valenzatomorbitale.

Im Falle des BeH₂-Moleküls sind diese drei Zahlen für Be gleich 2 und für jedes H gleich 1.

Daß die Gleichheit von r , n und t eine notwendige Bedingung für die Lokalisierbarkeit ist, erkennt man, wenn man eine der drei Zahlen willkürlich ändert. Nehmen wir beispielsweise an, daß sich s und p nicht gleichermaßen an der Bindung beteiligen, sondern daß p energetisch zu hoch liegt oder schlecht mit s überlappt, so würde $c_1 \approx c_3$ und $c_2 \approx c_4$ nicht gelten, und die äquivalenten MOs φ_1 und φ_2 , die man mit (h und i) immer noch konstruieren kann, wären dann nicht mehr lokalisierte Zweizentrenorbitale. Vielmehr hätten wir den Fall einer Vierelektronen-Dreizentren-Bindung, wie er näherungsweise in MgH₂ realisiert ist, bei dem sich das 3p-Orbital deutlich weniger an der Bindung beteiligt als das 2p-Orbital BeH₂, d. h. das Mg stellt nur ein Valenz-AO bereit. Natürlich liegen sowohl BeH₂ als auch MgH₂

zwischen den Grenzfällen eines Systems mit zwei lokalisierten Zweizentrenbindungen und eines solchen mit einer Vierelektronen-Dreizentren-Bindung, allerdings ist BeH_2 , näher dem ersten und MgH_2 , näher dem zweiten Grenzfall.

Entfernen wir ein Elektron aus BeH_2 , und bilden wir das Ion BeH_2^+ ! Jetzt stellt Be nur ein Valenzelektron zur Verfügung, und wieder sind die Hundschen Lokalisierungsbedingungen nicht erfüllt. In der Tat ist jetzt $2\sigma_g$ doppelt, $1\sigma_u$ aber nur einfach besetzt. Man kann natürlich nach wie vor die lokalisierten MOs gemäß (h) und (i) konstruieren, aber es gibt keine aus lokalisierten MOs aufgebaute Konfiguration, die $2\sigma_g^22\sigma_u$ äquivalent wäre. Das BeH_2^+ -Ion kann man deshalb nur delokalisiert beschreiben.

Weitere Beispiele findet man in meinem Lehrbuch^[19]. Dort ist auch nachzulesen, wie man die Lokalisierungsbedingungen modifizieren muß, wenn semipolare Bindungen oder Mehrfachbindungen vorliegen. Auch was es bedeutet, daß sich die drei kritischen Zahlenwerte nicht immer scharf festlegen lassen, wird dort diskutiert.

Methan, CH_4 , und Diamant sind Beispiele für Systeme, die durch lokalisierte Zweizentrenbindungen beschrieben werden können: Die drei Zahlen (r, n, t) sind für jedes C-Atom gleich 4. Anders ist die Situation bei Benzol und Graphit. Betrachten wir nur das σ -System, so sind die drei Zahlen gleich 3. Für die π -Bindungen ist die Zahl der Nachbarn im Benzol 2 und im Graphit 3, aber nur ein Elektron und ein p-AO stehen jeweils zur Verfügung. Also ist keine Beschreibung durch lokalisierte π -Bindungen möglich. Ein Extremfall der Nickerfüllung der Hundschen Lokalisierungsbedingungen liegt in einem Gitter aus Atomen mit einem Valenzelektron in dichtester Kugelpackung vor. Hier ist die Zahl der Nachbarn 12, die Zahl der verfügbaren Atomorbitale 4 (s, p_x, p_y, p_z) und die Zahl der Valenzelektronen pro Atom 1. Es ist natürlich ein Kennzeichen der metallischen Bindung, daß sie nicht lokalisiert beschrieben werden kann.

6. Die Hundschen Regeln

Friedrich Hund tritt in der Literatur vermutlich am häufigsten im Zusammenhang mit den Hundschen Regeln auf. Dabei stammen diese aus einer der allerersten wissenschaftlichen Publikationen Hunds: „Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel“^[1] aus dem Jahre 1925. Der quantenmechanische Formalismus zur Erklärung dieser Spektren war damals nur rudimentär vorhanden. Man wußte beispielsweise, daß der Drehimpuls im Zentralfeld eine Erhaltungsgröße ist, und man kannte das Pauli-Prinzip. Die Angabe der möglichen Termwerte zu einer Elektronenkonfiguration war dank der Quantenmechanik möglich, ihre energetische Reihenfolge konnte man jedoch nur aus gemessenen Spektren ableiten. Hund machte die bemerkenswerten Beobachtungen, daß (wörtlich zitiert aus Lit.^[11]).

(1) der energetisch tiefste Term zu einer Elektronenkonfiguration immer die höchstmögliche Spinmultiplizität hat,

(2) unter den Termen mit der höchsten Spinmultiplizität derjenige zur größten Drehimpulsquantenzahl L am tiefsten zu liegen scheint.

Hund hat diese Regeln später etwas präzisiert^[3], allerdings keine quantenchemische Erklärung für sie gegeben. Er hat auch

nicht angegeben, welchen Gültigkeitsbereich diese Regeln haben, obwohl man aus dem Zusammenhang schließen kann, daß sie sich auf energetisch tiefliegende Konfigurationen mit maximal einer offenen Schale mit $l \neq 0$ beziehen, also z.B. auf $1s2p$ - oder $1s^22s^22p^4$ -Konfigurationen. Für derartige Konfigurationen gelten die Hundschen Regeln erstaunlich gut. Kritiker der Regeln haben deren Gültigkeitsanspruch bewußt weit interpretiert, um viele Ausnahmen konstatieren zu können.

Wenige Jahre nach der Formulierung der Hundschen Regeln präsentierte Slater^[59] seine Theorie der Mehrelektronenatome. Schränkt man diese Theorie auf den Fall von solchen Zweielektronenkonfigurationen ein, bei denen nur ein einziger Drehimpuls L möglich ist, so sieht man unmittelbar, daß in Einklang mit der Hundschen Regel der Tripletzustand energetisch tiefer als der Singulettzustand liegt. Slater fand aber auch Konfigurationen, allerdings mit mehr als einer offenen Schale mit $l \neq 0$, bei denen die Hundschen Regeln offenbar nicht gelten, während seine Theorie in Einklang mit den experimentellen Befunden ist. Slater erklärte daraufhin die Hundschen Regeln für obsolet. Selbst Hund erwähnte sie in seinem Übersichtsartikel von 1933 für das Handbuch der Physik^[60] nicht mehr. In Lehrbüchern zur Elektronenstruktur und zu den Spektren von Atomen^[61 – 63] werden die Hundschen Regeln trotz ihrer Popularität allenfalls am Rande erwähnt, und es wird zur Vorsicht bei ihrer Anwendung ermahnt.

Hund hat übrigens noch eine dritte Regel^[2, 3] formuliert, die weniger häufig mit seinem Namen in Zusammenhang gebracht wird. Diese betrifft die Spin-Bahn-Wechselwirkung und macht Aussagen darüber, wann ein normales und wann ein invertiertes Multiplett vorliegt. Obwohl man zur Erklärung dieser Regel eigentlich die relativistische Quantenmechanik braucht, die es 1925 noch gar nicht gab, hat Hund diese dritte Regel im wesentlichen korrekt auf eine magnetische Wechselwirkung zwischen dem Drehimpuls und dem Spin der Elektronen zurückgeführt.

Es ist bemerkenswert, daß die ersten beiden Hundschen Regeln sich bis heute einer ungebrochenen Popularität erfreuen und daß auf sie immer zunächst zurückgegriffen wird, wenn man Aussagen über die Reihenfolge von Energieniveaus zu einer Konfiguration zu machen hat. Offenbar herrscht die Meinung vor, daß die Hundschen Regeln auf einem grundlegenden physikalischen Prinzip beruhen, auch wenn man dies nicht völlig versteht. Vor allem in der Theorie der Moleküle, an die Hund zuerst gar nicht gedacht hat, ist die erste Hundsche Regel (die zweite ist auf Moleküle nicht anwendbar) von unschätzbarem Wert.

Um die Hundschen Regeln zu verstehen, ist es sinnvoll, zunächst einmal den bereits erwähnten Spezialfall zu betrachten, in dem nur die erste Regel relevant ist, weil es beispielsweise zu einer Konfiguration nur einen einzigen L-Wert gibt (etwa bei einer $1s2s$ - oder einer $1s2p$ -Konfiguration) oder weil L nicht definiert ist (wie bei Molekülen). Beschränken wir uns auf ein Zweielektronensystem (oder ein System mit zwei Elektronen außerhalb von abgeschlossenen Schalen)! Dann kann man für die Konfiguration $\varphi_1\varphi_2$ eine Singulett- und eine Tripletzwellenfunktion konstruieren; deren spinunabhängige Anteile sind durch (j) und (k) gegeben und die entsprechenden Energien durch (l) bzw. (m), wobei h_1 und h_2 Einelektronenbeiträge, (11/22) ein Coulomb- und (12/21) ein Austauschintegral sind. Man

kann nun zeigen, daß derartige Austauschintegrale immer positiv sind^[64, 65]. Das bedeutet automatisch, daß ${}^3E < {}^1E$ gilt.

$${}^1\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_2(1)\varphi_1(2)] \quad (\text{j})$$

$${}^3\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2)] \quad (\text{k})$$

$${}^1E = h_1 + h_2 + (11|22) + (12|21) \quad (\text{l})$$

$${}^3E = h_1 + h_2 + (11|22) - (12|21) \quad (\text{m})$$

In diesem Beweis wurde vorausgesetzt, daß beide Zustände exakt durch (j) und (k) beschrieben werden können und daß die Orbitale φ_1 und φ_2 für beide Zustände gleich sind. Beide Voraussetzungen sind nur näherungsweise erfüllt^[66, 67]. Es läßt sich zeigen^[65, 67], daß ${}^3E < {}^1E$ auch noch gilt, wenn man für beide Zustände unterschiedliche Orbitale nimmt. Auch wenn bei einer solchen verbesserten Beschreibung der Unterschied zwischen 1E und 3E nicht mehr gleich zweimal dem Austauschintegral $(12|21)$ [(l) – (m)] ist, ist dieses Integral dennoch die entscheidende Größe, die die energetische Reihenfolge bestimmt. Weicht man aber von der Einkonfigurationsbeschreibung ab, so gilt ${}^3E < {}^1E$ nicht mehr streng. Mit anderen Worten können Elektronenkorrelationseffekte (d. h. Abweichungen von der Einkonfigurationsbeschreibung) zur Verletzung der ersten Hundschen Regel führen. Derartige Verletzungen sind aber eher selten. Interessanter sind Verletzungen der ersten Hundschen Regel als Folge der Spinpolarisation^[69], die bei gewissen Molekülen, kaum aber bei Atomen auftritt, und auf die am Ende dieses Abschnitts noch genauer eingegangen wird.

An dieser Stelle könnte man versucht sein, eine Analogie zwischen den Singulett- und Triplettfunktionen (j) bzw. (k) eines Atoms und der VB-Wellenfunktion (a) des H₂-Moleküls zu sehen. Ein grundlegender Unterschied besteht allerdings darin, daß die beiden Funktionen φ_1 und φ_2 in den Gleichungen (j) und (k) orthogonal zueinander sind und daß deshalb der Energieunterschied, der sich aus den Gleichungen (l) und (m) ergibt, ein echtes Zwei-Elektronen-Austauschintegral ist. Solche Integrale sind positiv, weshalb 3E kleiner als 1E ist. Bei der VB-Funktion des H₂-Moleküls dagegen sind die Atomorbitale a und b keineswegs orthogonal, sondern sie überlappen stark, was ja gerade die Ursache der Bindung ist. Außerdem enthalten die Austauschintegrale der VB-Näherung noch Einteilchenbeiträge. All dies hat zur Folge, daß der bindende Singulettzustand energieärmer als der antibindende Triplettzustand ist. Mit der Hundschen Regel hat dies überhaupt nichts zu tun. Eine Voraussetzung für deren Gültigkeit ist die Orthogonalität der beteiligten Atom- oder Molekülorbitale.

Schwieriger als im oben diskutierten Fall wird es, wenn zu einer Konfiguration mehrere L -Werte möglich sind, d. h. wenn man beide Hundschen Regeln betrachten muß. Das einfachste Beispiel ist die Konfiguration p², für die die energetische Reihenfolge der möglichen Terme ${}^3P < {}^1D < {}^1S$ ist.

Daß der 3P -Zustand der energieärmste ist, ist offenbar in Einklang mit der ersten Hundschen Regel, aber auf der Grundlage der oben gegebenen Überlegung zunächst nicht verständlich. Etwas voreilig könnte man schließen, daß die Relation ${}^1D < {}^1S$ eine Manifestation von Hunds zweiter Regel sei. Daß

dies voreilig ist, erkennt man daran, daß für eine d²-Konfiguration die energetische Reihenfolge ${}^3F < {}^1D < {}^3P < {}^1G < {}^1S$ gilt. Wie von der ersten Hundschen Regel verlangt, ist ein Triplett-Term, nämlich 3F , der energieärmste, und auch die zweite Regel gilt, insofern als ${}^3F < {}^3P$. Dagegen deutet die vollständige Reihenfolge an, daß die zweite Regel für andere Terme als die der höchsten Multiplizität (also hier für die Singulett-Terme, bei denen 1D energieärmer als 1G ist) offenbar nicht gilt. Es ist schon eigenartig, daß die zweite Hundsche Regel nur für Triplett-Terme, nicht aber für Singulett-Terme gelten soll. Noch interessanter wird es, wenn wir zu Zuständen mit zwei offenen Schalen übergehen, z.B. zu pp'- (wie 2p3p-) oder pd-Konfigurationen. Bei ersteren gibt es zu P, D und S jeweils Singulett- und Triplett-Terme. Der energieärmste Term ist jetzt 1P , in klarer Verletzung sowohl der ersten als auch der zweiten Hundschen Regel.

Dies war übrigens teilweise schon in den späten zwanziger Jahren bekannt. Russell und Meggers^[68] formulierten speziell für Zweielektronenzustände die alternierende Regel: Unter den Zweielektronentermen aus zwei offenen Schalen mit gemäß (n) und (o) definierten maximalen bzw. minimalen Gesamtdreh-

$$L_{\max} = l_1 + l_2 \quad (\text{n})$$

$$L_{\min} = |l_1 - l_2| \quad (\text{o})$$

impulsquantenzahlen gilt für L_{\max} und L_{\min} sowie $L_{\max} - 2, L_{\max} - 4, \dots, L_{\min} + 2$ so etwas wie die erste Hundsche Regel, d. h. der Triplettzustand liegt energetisch unter dem Singulettzustand, während für $L_{\max} - 1, L_{\max} - 3$ etc. die Reihenfolge genau umgekehrt ist. Also gilt für pp'-Konfigurationen ${}^3D < {}^1D$, ${}^1P < {}^3P$ und ${}^3S < {}^1S$. Wieso insgesamt 1P am energieärmsten ist, ist damit noch nicht klar.

Es gab einige Versuche, die alternierende Regel verständlich zu machen, eine zwingende Erklärung ist aber erst kürzlich gelungen^[65]. Der Schlüssel liegt in der Unterscheidung zwischen Zuständen natürlicher und solchen unnatürlicher Parität.

Unter der Parität eines atomaren Zustandes versteht man sein Verhalten bei der Koordinatentransformation $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$. Man sieht leicht, daß Orbitale mit $l = 0, 2, 4$ (d. h. s, d, g, ...) gerade Parität, solche mit $l = 1, 3, 5$ (d. h. p, f, h, ...) ungerade Parität haben. Bei einem Mehrelektronenatom muß man nur die Paritäten der Orbitale multiplizieren. Demgemäß hat z.B. die Konfiguration p² gerade, die Konfiguration p³ dagegen ungerade Parität, sowohl d² als auch d³ sind gerade, dp ist ungerade etc.

Während bei Einelektronenzuständen zu jedem Drehimpuls l genau eine Parität gehört, sind bei Mehrelektronenzuständen zu jedem L beide Paritäten (gerade und ungerade) möglich. Es empfiehlt sich, Zustände wie S_g, P_u, D_g etc. als solche natürlicher Parität zu kennzeichnen und solche wie S_u, P_g, D_u etc. als Zustände unnatürlicher Parität^[69]. Bei Einelektronenzuständen ist nur natürliche Parität möglich, d. h. s_g, p_u, d_g etc. Unter den Zuständen zur Konfiguration d² (die alle gerade sind) haben natürliche Parität die Zustände 1S_g , 1D_g und 1G_g , unnatürliche Parität die Zustände 3P_g und 3F_g , d. h. alle Triplets haben unnatürliche Parität; für dd'-Konfigurationen gilt dagegen natürliche Parität bei 1S_g , 3S_g , 1D_g , 3D_g , 1D_g und 3G_g , unnatürliche Parität bei 1P_g , 3P_g , 1F_g und 3F_g .

Die alternierende Regel läßt sich jetzt so formulieren: Unter den Termen einer Zweielektronenkonfiguration zum gleichen

L -Wert liegt bei Zuständen natürlicher Parität der Triplettzustand energetisch tiefer, bei Zuständen unnatürlicher Parität dagegen der Singulettzustand.

Dieser Satz konnte unter der Voraussetzung, daß die Zustände durch eine Konfiguration beschrieben werden können, streng bewiesen werden^[65]. Der Beweis enthält mehrere komplizierte und nichttriviale Schritte und soll hier nicht nachvollzogen werden. Ein fundamentaler physikalischer Befund, der in gewisser Hinsicht die Grundlage der alternierenden Regel ist, soll hier aber präsentiert werden.

Es folgt aus einer Diskussion des analytischen Verhaltens der Lösungen einer Zweielektronen-Schrödinger-Gleichung, daß es im Limes $r_{12} \rightarrow 0$ (wobei r_{12} der interelektronische Abstand ist) genau drei Möglichkeiten gibt^[69]:

1. $\psi(r_{12}) \sim r_{12}^0 = \text{const}$: relative s-Welle
2. $\psi(r_{12}) \sim r_{12}^{-1}$: relative p-Welle
3. $\psi(r_{12}) \sim r_{12}^{-2}$: relative d-Welle

Der Fall 1 ist nun genau bei einem Singulettzustand natürlicher Parität verwirklicht, der Fall 2 bei einem Triplettzustand (natürlicher oder unnatürlicher Parität) und der Fall 3 bei einem Singulettzustand unnatürlicher Parität. Stellt man die Wahrscheinlichkeitsdichte, daß der Abstand zweier Elektronen in der Nähe von $r_{12} = 0$ liegt, graphisch dar (Abb. 5), so erkennt man den typischen Korrelations-Cusp für den Fall 1, das bekannte Fermi-Loch – das die Elektronen voneinander fern hält – für den Fall 2 und – das ist das eigentlich Überraschende – ein noch viel ausgeprägteres Symmetrie-Loch für den Fall 3.

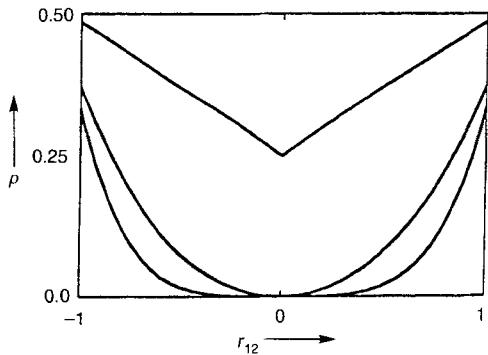


Abb. 5. Schematische Darstellung der Wahrscheinlichkeitsdichte ρ , zwei Elektronen im Abstand r_{12} anzutreffen, für einen Singulettzustand natürlicher Parität (oben), für einen Triplettzustand (Mitte) und für einen Singulettzustand unnatürlicher Parität (unten).

In einem Singulettzustand unnatürlicher Parität weichen die Elektronen einander noch stärker aus als in einem Triplettzustand, was zu einer Reduzierung der Elektronenabstoßung führt (jedenfalls unter der Voraussetzung, daß für beide Zustände die gleichen Orbitale gewichtet werden können), und das macht zumindest plausibel, warum ein solcher Zustand energetisch tiefer liegt als der entsprechende Triplettzustand.

Hunds hundertster Geburtstag war für mich der Anlaß, zusammen mit J. D. Morgan in Fortführung früherer gemeinsamer Arbeiten^[65, 69] erneut über die Hundschén Regeln nachzudenken, insbesondere über ihre physikalische Begründung, ihren Gültigkeitsbereich und ihre Erweiterung für die Fälle, in denen sie in der ursprünglichen Form nicht gelten^[70].

Es ergaben sich dabei einige überraschende Ergebnisse, vielleicht auch deshalb, weil eine strenge Erklärung der zweiten Hundschén Regel bisher offenbar nicht versucht worden war. Einzelheiten findet man in einer Publikation speziell zu diesem Thema^[70]. Es zeigte sich insbesondere folgendes:

1) Die Reihenfolge der Energiemittelwerte von Singulett- und Triplett-Termen einer Zweielektronenkonfiguration für die gleiche Drehimpulsquantenzahl L in Abhängigkeit von dieser wird durch zweierlei bedingt:

a) Durch die elektrostatische Wechselwirkung der nichttotal-symmetrischen Anteile der Orbitaldichten, die durch quadrupolartige Ladungsdichten dominiert werden. Diese Wechselwirkung wird durch den Koeffizienten $a_2(L)$ der Theorie von Slater^[59] bestimmt, der ein Polynom 4. Grades in L ist. Das Minimum von $a_2(L)$ wird für genügend große l_1 und l_2 eingenommen, wenn (p) gilt^[70]:

$$L + \frac{1}{2} \approx (l_1 + l_2 + 1)/\sqrt{2} \quad (\text{p})$$

b) Durch die elektrostatische Wechselwirkung bei kleinen Abständen, die bei Zuständen unnatürlicher Parität deutlich kleiner ist als bei Zuständen natürlicher Parität, weil nur bei ersteren die Wahrscheinlichkeit für $\vec{r}_1/r_1 = \vec{r}_2/r_2$ null ist^[70].

2) Für die Aufspaltung der Singulett-Triplett-Mittelwerte in einen Singulett- und einen Triplett-Term gilt die alternierende Regel^[65, 68].

Aus diesen Beziehungen folgt unter anderem unmittelbar die energetische Reihenfolge ${}^3P < {}^1D < {}^1S$ für p^2 -Konfigurationen und ${}^3F < {}^1D < {}^3P < {}^1G < {}^1S$ für d^2 -Konfigurationen. Es folgt aber auch, daß z.B. für eine h^2 -Konfiguration die zweite Hundschén Regel nicht mehr gilt (der Grundterm ist nicht 3M mit $L = 9$, sondern 3K mit $L = 7$), und es folgt auch, daß für eine 2p3d-Konfiguration der Grundzustand 1P ist. Daß die zweite Hundschén Regel für die Triplettzustände von Zweielektronenatomen so gut gilt, nicht aber für die Singulettzustände, erweist sich nach unserer Analyse eher als ein Zufall.

Interessanterweise gelten die Hundschén Regeln in ihrer ursprünglichen Form für die Grundzustände fast aller Atome, für die Z klein genug ist, um die Zustände durch L und S zu kennzeichnen. Eine bemerkenswerte Ausnahme ist das Ce, dessen Grundkonfiguration ...4f5s²5p⁶5d ist, wozu in Einklang mit der alternierenden Regel der Grundterm 1G_u gehört^[65].

Zum Schluß dieses Abschnitts noch einige Worte zur Hundschén Regel bei Molekülen. Wie wichtig diese für die Chemie ist, erkennt man z.B. an einem Übersichtsartikel über metachinoide Verbindungen von Berson^[71], der ein eigenes Kapitel über die Hundschén Regel enthält. Von linearen Molekülen wie O₂ abgesehen (bei denen es die Terme ${}^3\Sigma_g^- < {}^1\Delta_g < {}^3\Sigma_g^+$ gibt), spielt bei Molekülen nur die erste Hundschén Regel eine Rolle. Sie gilt erstaunlich gut, aber es gibt eine bemerkenswerte Klasse von Ausnahmen, die insbesondere von Kollmar und Staemmler analysiert wurden^[72].

Cyclobutadien ist das klassische Beispiel für eine Verletzung der ersten Hundschén Regel als Folge der Spinpolarisation. In diesem Molekül ist in einer quadratisch planaren Struktur das bindende π -MO φ_1 vollständig, d.h. doppelt, besetzt und die entarteten π -MOs φ_1 und φ_3 halbbesetzt, d.h. mit zwei von vier möglichen Elektronen; diese MOs sind in Abbildung 6 dargestellt. Im Sinne der Hundschén Regel ist das Austauschintegral

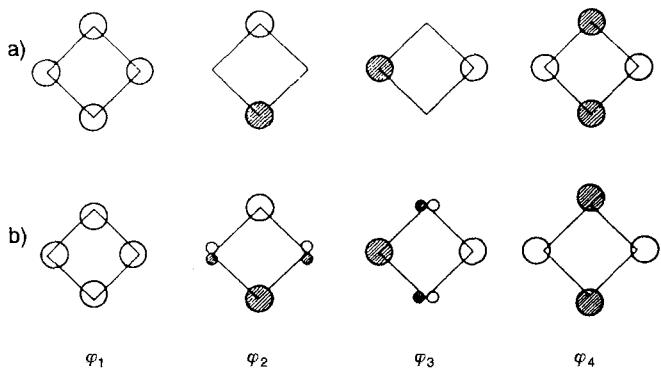
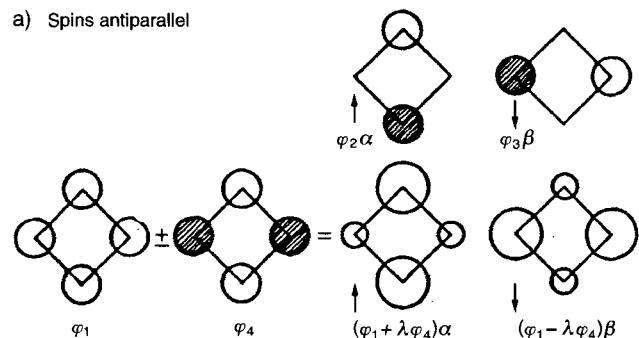


Abb. 6. Schematische Darstellung der π -MOs von Cyclobutadien nach Lit. [72] a) ohne und b) mit Beteiligung von d-Funktionen.

zwischen den beiden entarteten π -MOs φ_2 und φ_3 für die Singulett-Triplett-Aufspaltung verantwortlich. Da diese beiden MOs kaum überlappen (das ist eine Besonderheit der vierzähligen Symmetrie), ist auch die Austauschwechselwirkung außerordentlich klein. Relativ groß ist dagegen die Spinpolarisation des doppelt besetzten bindenden MO durch die einfach besetzten entarteten MOs. Diese Spinpolarisation kann man sich anhand von Abbildung 7 verständlich machen.

a) Spins antiparallel



b) Spins parallel

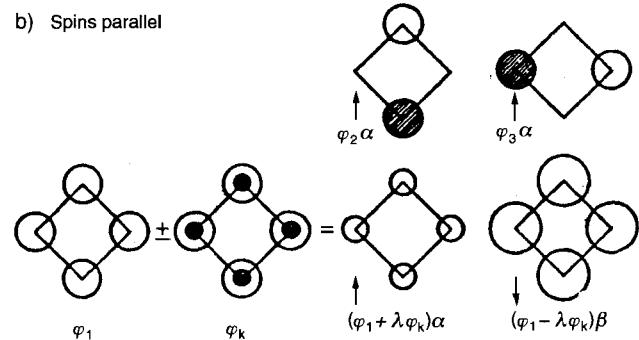


Abb. 7. Erläuterung der Spinpolarisation in Cyclobutadien nach Lit. [72].

In erster Näherung ist das MO φ_1 doppelt besetzt, d.h. $\varphi_1\alpha$ und $\varphi_1\beta$ sind je einfach besetzt. Hat das Elektron im MO φ_2 z.B. α -Spin, so verspüren $\varphi_1\alpha$ und $\varphi_1\beta$ ein unterschiedliches Feld und werden spinpolarisiert; das kann man dadurch berücksichtigen, daß man $(\varphi_1\alpha)(\varphi_1\beta)$ durch $(\varphi'_1\alpha)(\varphi''_1\beta)$ ersetzt, d.h. ein gleiches MO φ_1 durch zwei verschiedene MOs φ'_1 und φ''_1 . Ähnlich führt

das einfach besetzte MO φ_3 zu einer Spinpolarisation. Die gesamte Spinpolarisation ist abhängig davon, ob φ_2 und φ_3 zu einem Singulett oder einem Triplett gekoppelt sind. Im ersten Fall (Abb. 7a) ist eine Spinpolarisation möglich, bei der φ'_1 und φ''_1 Linearkombinationen der π -MOs φ_1 und φ_4 sind. Dies ist besonders effektiv, weil φ_4 energetisch tief liegt. Sind dagegen φ_2 und φ_3 zu einem Triplett gekoppelt, gibt es nur eine Spinpolarisation durch Beimischung eines MOs der gleichen Symmetrie wie φ_1 , gebildet aus $3p_z$ -AO. Diese bewirkt nur eine geringe energetische Stabilisierung. Insgesamt ist die Spinpolarisation und die damit verbundene Energieerniedrigung für den Singulettzustand größer als für den Triplettzustand, und dieser Effekt überkompenziert den Austauscheffekt, so daß der Singulettzustand energieärmer als der Triplettzustand wird.

Tatsächlich ist die Situation beim Cyclobutadienmolekül noch komplizierter, weil sich diesem der Hundschen Regel zuwiderlaufenden Effekt noch ein zweiter in die gleiche Richtung gehender Effekt überlagert. Es ist nämlich möglich, den Singulettzustand energetisch abzusenken, indem man das C_4 -Gerüst von einer quadratischen in eine rechteckige Struktur verzerrt, während diese Verzerrung den Triplettzustand unbeeinflußt läßt. Man spricht von einem Pseudo-Jahn-Teller-Effekt. Vergleicht man die energieärmsten Singulett- und Triplettzustände in ihren jeweiligen Gleichgewichtsgeometrien, so liegt der Singulett deutlich unter dem Triplettzustand, wobei die Pseudo-Jahn-Teller-Stabilisierung mehr ausmacht als die Spinpolarisation (die entscheidend ist, solange man gleiche Geometrien vergleicht).

Daß von zwei Zuständen zur gleichen Konfiguration manchmal der Triplett- und manchmal der Singulettzustand energetisch tiefer liegt, hat meist nicht nur mit der Hundschen Regel zu tun, sondern auch damit, welche Gleichgewichtsgeometrien eingenommen werden und welche Mechanismen dafür ursächlich sind.

Das klassische Beispiel ist das CH_2 -Molekül. Die Potentialkurven der energieärmsten Triplett- und Singulettzustände als Funktion des HCH-Winkels zeigt Abbildung 8a; aus dem zugehörigen Walsh-Diagramm (Abb. 8b) folgt, daß das höchste zweifach besetzte MO, $1\pi_u$, im Grenzfall linearer Geometrie zweifach entartet ist. Für diese Geometrie ist bei einer Besetzung mit zwei Elektronen nach der Hundschen Regel der Triplettzustand energieärmer. Bei Winkeln nahe 90° ist der energetische Abstand der beiden Komponenten $1b_1$ und $3a_1$ des ehemaligen $1\pi_u$ -MOs so groß, daß im Sinne des Aufbauprinzips das tieferliegende MO $3a_1$ doppelt besetzt wird und der Grundzustand ein Singulettzustand ist. Bei Winkeln zwischen diesen Extremwerten findet man eine Konkurrenz zwischen Hundscher Regel und Aufbauprinzip. Als Folge davon haben der Singulett- und der Triplettzustand unterschiedliche Gleichgewichtsgeometrien. Der energetische Unterschied zwischen den beiden Minima ist recht klein. Inzwischen steht zweifelsfrei fest, daß 3CH_2 ca. 10 kcal mol^{-1} energieärmer als 1CH_2 ist^[9, 73].

Diese Präsentation der Hundschen Regeln hat, so hoffe ich, erkennen lassen, daß diese, obwohl nur Regeln und nicht Theoreme, auch heute noch eine große Bedeutung haben. Immer dann, wenn sie nicht gelten, passiert etwas physikalisch Bemerkenswertes. Beim Studium der wahren oder scheinbaren Verletzungen der Hundschen Regeln lernt man die Physik der Atome und Moleküle besser verstehen.

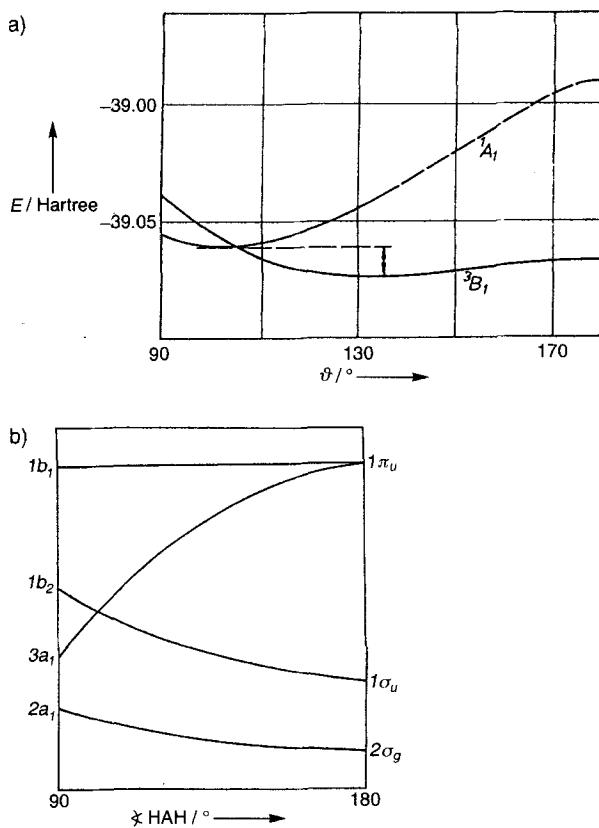


Abb. 8. a) Potentialkurven der energieärmsten Singulett- und Triplettzustände des CH_2 -Moleküls als Funktion des HCH-Winkels θ (aus Lit. [9]). b) Walsh-Diagramm für AH_2 -Moleküle. Im energieärmsten Singulettzustand des CH_2 -Moleküls sind bei gewinkelter Geometrie die Orbitale $2a_1$, $1b_2$ und $3a_1$ je doppelt besetzt.

7. Die Hundschen Kopplungsfälle

Bei den Hundschen Kopplungsfällen können wir uns etwas kürzer fassen. Diese haben mit einer Klassifizierung der Bandenspektren zweiatomiger Moleküle zu tun, die Hund in seinen grundlegenden Arbeiten^[4], 5] im wesentlichen endgültig gelungen ist und deren Formulierung, wie man sie bei Herzberg^[74] nachlesen kann, heute noch die Grundlage für die Analyse dieser Spektren ist^[74]. Diese Regeln interessieren den Chemiker weniger als den Molekülspektroskopiker, und sie werden nur relevant für solche zweiatomigen Moleküle, die einen von null verschiedenen Drehimpuls um die Molekülachse oder einen von null verschiedenen Spin haben wie O_2 und NO .

Man kann den Zustand eines Moleküls, in dem sich Kerne und Elektronen bewegen, kennzeichnen durch einige drehimpulsartige Größen^[74] wie

J = Gesamtdrehimpuls

N (oder R) = Drehimpuls der Kernbewegung (senkrecht zur Kernachse)

L = elektronischer Drehimpuls

A = Projektion von L auf die Molekülachse

S = Elektronenspin

Σ = Projektion des Spins auf die Molekülachse

J_a = $L + S$ = gesamter elektronischer Drehimpuls

Ω = $A + \Sigma$ = Projektion von J_a auf die Molekülachse.

Im strengen Sinne eine Bewegungskonstante – und damit zur Klassifizierung von Zuständen geeignet – ist nur der Gesamtdrehimpuls J .

Wenn die Wechselwirkungssterme im Hamilton-Operator zwischen den Teildrehimpulsen klein sind, sind auch andere Größen fast gute Quantenzahlen und können zur Kennzeichnung von Zuständen herangezogen werden. Bei leichten Atomen ist z.B. die Spin-Bahn-Wechselwirkung klein, und man kann atomare Zustände in guter Näherung durch J , L und S kennzeichnen, wobei L und S in erster Linie die energetische Lage bestimmen und J nur für eine kleine Aufspaltung sorgt. Man spricht dann von Russell-Saunders-(oder LS-)Kopplung. Bei Molekülen gibt es entsprechend mehr Möglichkeiten.

Beim Hundschen Kopplungsfall a wird angenommen, daß die Wechselwirkung zwischen Kernbewegung und Elektronenbewegung schwach ist, daß aber, auch in einem rotierenden Molekül, die elektronische Bewegung auf die Kernachse bezogen ist. In diesem Fall ist die Projektion Ω des elektronischen Drehimpulses (einschließlich Spin) auf die Kernachse wohldefiniert. Ω und die Kernrotation N koppeln dann zum Gesamtdrehimpuls J . Wie man in Abbildung 9 sieht, baut sich gewissermaßen auf jedem Feinstrukturniveau eine Rotationsprogression auf.

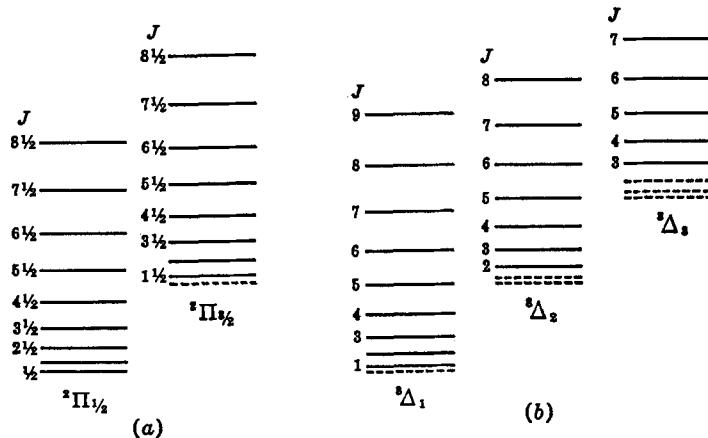


Abb. 9. Termniveauschema für den Hundschen Kopplungsfall a bei einem zweiatomigen Molekül nach Lit. [74] a) für einen ^3P , b) für einen ^3D -Zustand.

Im Fall b ist die Kopplung des Spins an die Molekülachse vernachlässigbar klein, was bei $L = 0$ häufig zutrifft. Hier koppeln L und N zu einem Gesamtdrehimpuls K ohne Spin. Wechselwirkung mit dem Spin führt dann zu einer Feinstrukturaufspaltung der Rotationsniveaus. Demgemäß findet man Rotationsprogressionen mit einer Feinstrukturaufspaltung jedes Rotationsniveaus (Abb. 10).

Weniger wichtig sind die Kopplungsfälle c, d und e. Im Fall c ist die Wechselwirkung zwischen L und S stärker als die mit der Molekülachse. Dies gilt vor allem in Molekülen mit einem sehr schweren Atom. Im Fall d ist die Wechselwirkung zwischen L und der Molekülachse schwach, aber diejenige mit der Rotationsachse stark. Fall e ist ähnlich wie Fall d, aber die Wechselwirkung zwischen L und S ist stark und muß zuerst berücksichtigt werden.

Wichtig in der Praxis sind Übergänge zwischen den Kopplungsfällen. Diese werden ausführlich bei Herzberg^[74] diskutiert.

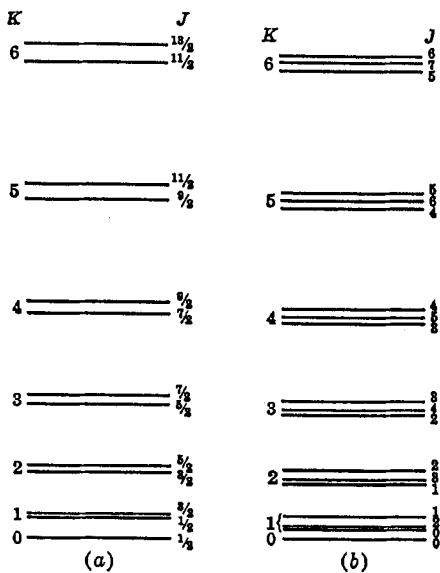


Abb. 10. Termniveauschema für den Hundschen Kopplungsfall b nach Lit. [74]
a) für einen 2S -, b) für einen 3S -Zustand.

8. Qualitative oder quantitative Theorie?

Wenn man die Hundschen Originalarbeiten^[1–6, 8, 21] liest, das gilt im gleichen Maße auch für seine Lehrbücher^[75] und anderen Aufsätze^[76], so erkennt man stets ein ausgeprägtes Bemühen um Einfachheit und Transparenz. Nirgendwo findet man lange mathematische Herleitungen, dafür anschauliche Argumentationen. Daß damals vielfach eine andere Nomenklatur als heute verwendet wurde (atomare Quantenzahlen wurden z.B. zunächst halbzahlig gerechnet), erschwert die Lektüre kaum. Es ist offensichtlich, daß für Hund „Verstehen“ bedeutet, daß man sich ein einfaches Bild machen kann. Auch die Formulierung, man hat etwas verstanden, wenn man es einem Laien erklären kann, würde passen. Unter diesen Umständen ist es fraglich, ob sich die heutige numerische ab-initio-Quantenchemie, die auf der von Hund begründeten MO-Theorie aufbaut, auf ihn berufen kann. Im Falle von Mulliken ist die Situation eindeutig. Er hat numerische Rechnungen nicht nur gefördert, sondern auch nach seiner Emeritierung bei IBM in San José selbst durchgeführt. Er kann sicherlich als ein Pionier der ab-initio-Theorie gelten.

Worin liegt nun der Fortschritt der modernen numerischen Quantenchemie? Eines ist heute möglich, was in der Pionierzeit der Quantenmechanik undenkbar schien: die beliebig genaue Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein Atom oder Molekül mit vielen Elektronen. Dirac^[77] hatte seinerzeit gemeint, daß die gesamte Chemie in der Schrödinger-Gleichung stecke, nur daß ihre Lösung so schwierig sei, daß sie niemals möglich sein würde. Was heute Computer leisten, konnte Dirac nicht vorhersehen.

Alternativ zu der soeben formulierten Definition des Verstehens kann man auch sagen, Verstehen heißt, daß man Vorhersagen machen kann. Während es mit einfachen qualitativen Theorien, wie sie in der Frühphase der Quantenchemie verfügbar waren, zwar möglich schien, Beobachtetes zu erklären, man sich mit Vorhersagen aber immer auf ein sehr gefährliches Terrain

begab, gibt es heute weite Bereiche, in denen mit einiger Sicherheit Vorhersagen möglich sind. Eine überzeichnete Karikatur der zeitgenössischen Computer-Chemie ist eine Theorie in der Form eines schwarzen Kastens. Diese macht die gleichen Aussagen, die auch ein Experiment machen würde, wenn man es durchführen könnte. Was aber zwischen Eingabe und Ausgabe passiert, sagt sie nicht. Vor langer Zeit habt E. P. Wigner gemeint (siehe Lit.^[78]), ein solcher schwarzer Kasten würde zum Verständnis überhaupt nicht beitragen. Diese Ansicht, verbunden mit einer ausgesprochenen – und meist irrationalen – Garringschätzung einer numerischen Theorie (für die ich allerdings bei Friedrich Hund keine Hinweise gefunden habe), war bei Forschern der Generation Wigners sehr verbreitet. Ich glaube aber, sie basiert auf einem Mißverständnis.

Zum einen bringt nämlich ein derartiger schwarzer Kasten eine Reihe von Informationen, die aus dem Experiment überhaupt nicht zugänglich wären. So kann die Theorie, und auf dieser beruht ja der schwarze Kasten, Situationen betrachten, die dem Experiment verschlossen sind. Die Theorie kann ein einzelnes Molekül betrachten, das Experiment in der Regel aber nur ein Ensemble von Molekülen unter bestimmten äußeren Bedingungen wie Druck, Temperatur etc. Die Theorie kann auch einen einzelnen Quantenzustand des Moleküls präparieren. Sie kann extrem kurzlebige Moleküle untersuchen, auch Übergangszustände von chemischen Reaktionen. Sie kann gewisse Mechanismen künstlich unterdrücken (z.B. die Hyperkonjugation oder die Beteiligung von d-Funktionen) und anderes mehr. Das heißt, der schwarze Kasten liefert viele Informationen, die es ermöglichen, das Beobachtete besser einzuordnen.

Ein Zweites kommt hinzu. Die Ansätze, auf denen die heutigen quantenchemischen Rechenmethoden beruhen, sind selten vom „Brute-force“-Typ, der die Zwischenschritte zwischen Eingabe und Ausgabe undurchsichtig werden läßt. Hierzu würden allenfalls Monte-Carlo-artige Verfahren gehören. Die meisten Methoden beruhen auf Modellannahmen, die sukzessive verbessert wurden. Beispielsweise geht man standardmäßig von der MO-Theorie aus und verbessert diese dann in Richtung Konfigurationswechselwirkung. Es ist durchaus sinnvoll festzustellen, daß eine bestimmte Beobachtung bereits im Rahmen der MO-Näherung erklärbar ist und daß sich bei Hinzunahme der Konfigurationswechselwirkung nichts Entscheidendes ändert. Andererseits gibt es Effekte, die man erst erfaßt, wenn man über die MO-Näherung hinausgeht, d.h. die deutlich von der Elektronenkorrelation abhängen. Ebenso gibt es Experimente, die man bereits in einer nichtrelativistischen Theorie versteht, während zum Verständnis anderer Befunde eine relativistische Theorie erforderlich ist. Ähnlich kann man zwischen Effekten unterscheiden, die im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung auftreten, und anderen, zu deren Beschreibung man über die Born-Oppenheimer-Näherung hinausgehen muß. So kann man allgemein Modelle, d.h. vereinfachte theoretische Ansätze, definieren und Erscheinungen angeben, die im Rahmen dieser Modelle erklärbar sind. Es gibt Phänomene, für die man eine einfache Erklärung finden kann, und es gibt empirische Beobachtungen, die durch ein Zusammenwirken mehrerer, teilweise einander entgegen wirkender Beiträge zustande kommen und bei denen es außerordentlich schwierig ist, eine einfache Erklärung anzugeben. Es soll auch nicht bestritten werden, daß für manche Erscheinungen mehrere Erklärungen möglich sind, die

auf den ersten Blick völlig unterschiedlich aussehen, aber dennoch äquivalent sind. W. H. E. Schwarz et al. haben dafür überzeugende Beispiele gegeben^[79]. Man muß sich natürlich auch mit dem Argument auseinandersetzen, daß die oben skizzierte Erklärung chemischer Beobachtungen eine bestimmte Hierarchie von Näherungen voraussetzt und dadurch in gewisser Weise willkürlich ist. Man kann aber auch andere Hierarchien aufstellen und Erklärungen zu suchen, die von den gewählten Näherungsschemata unabhängig sind, etwa nur unter Verwendung von Observablen. Ob Nichtobservable für ein Verstehen sinnvoll sein können, ist zumindest diskutierbar.

Während es sicherlich nichts zum Verständnis eines chemischen Befundes beiträgt, wenn man sagt, die Erklärung liege in der Schrödinger-Gleichung, trägt die moderne Quantenchemie zur Erklärung sehr wohl bei, indem sie außer dem schwarzen Kasten auch Modelle, Bilder und Konzepte liefert. Deren Bedeutung sollte nicht unterschätzt werden.

An dieser Stelle sind vielleicht einige Bemerkungen zum „Reduktionismus“ angebracht. In unserem Kontext bedeutet Reduktionismus, vereinfacht gesagt, daß sich die Chemie auf die Physik zurückführen läßt. Diese These ist nach unseren heutigen Erkenntnissen plausibel, aber keineswegs unumstritten. Für Hund stellte sich die Frage des Reduktionismus eigentlich nicht, da für ihn Moleküle Objekte der Physik waren und damit auch einer physikalischen Erklärung zugänglich. Will man aber wirklich in die Chemie eindringen, die ja nicht nur eine Theorie der physikalischen Eigenschaften der Moleküle ist, kann man sehr wohl fragen, ob es chemische Qualitäten gibt, die nicht automatisch aus der Quantenmechanik folgen. Mit diesem Problem hat sich unter anderem Primas^[80] beschäftigt. Er hat darauf hingewiesen, daß der Reduktionismus bereits innerhalb der Physik relevant ist, und zwar bei der Herleitung der Thermodynamik aus der statistischen Mechanik. Obwohl diese Herleitung sinnvoll ist, läßt sich die Thermodynamik auch axiomatisch ohne jeden Verweis auf die statistische Herleitung begründen. Die Thermodynamik enthält Qualitäten, die sich nicht unmittelbar aus der anatomischen, statistisch-mechanischen Begründung der Thermodynamik herleiten lassen. Die thermodynamischen Funktionen sind z.B. klassische, d. h. vertauschbare Variablen, die in einer Quantentheorie gar keine Existenzberechtigung haben. Ob es eine axiomatische Begründung der Chemie analog zu der der Thermodynamik geben kann und was die den thermodynamischen Funktionen entsprechenden klassischen Variablen sein könnten, ist noch völlig ungeklärt.

Ein berühmtes Beispiel für ein klassisches Konzept, das in der Quantentheorie zumindest stationärer Zustände keinen Platz hat, ist die Chiralität von Molekülen. Hund hat bereits 1927 das scheinbare Paradoxon aufgeklärt, daß stationäre Zustände der Symmetrie des Hamilton-Operators angepaßt sein müssen, wonach chirale Moleküle gar nicht existieren dürften^[81]: Stationäre Zustände sind nur verwirklicht, wenn die Meßzeit groß gegenüber der Zeit für das Durchtunneln zwischen den nicht-stationären Zuständen zweier optischer Isomere ist, und diese kann durchaus länger sein als die der Existenz des Universums.

Es ist fraglich, ob sich manche vereinfachte Begriffe, die sich in der Theoretischen Chemie einer gewissen Beliebtheit erfreuen, wie Resonanz oder Elektronegativität, so präzisieren lassen, daß man mit ihnen so operieren kann wie mit den thermodynamischen Funktionen und dabei ihre quantenmechani-

sche Grundlage völlig vergessen. Ich halte es für eher unwahrscheinlich, daß grob vereinfachte und oft semiempirisch korrigierte Theorien, die zur Vorhersage wenig geeignet sind, mehr vom Verständnis der Chemie beitragen sollen als genaue quantenchemische Rechnungen. Das letzte Wort ist hier noch nicht gesprochen.

Von Friedrich Hund können wir lernen, das Wesentliche vom Nebensächlichen zu trennen und zu versuchen, einfache Erklärungen auch für sehr komplexe Zusammenhänge zu finden, ohne allerdings der Theorie Gewalt anzutun.

Ich danke D. Herschbach und W. Lüttke für die Anregung zu diesem Aufsatz, letzterem für viele wertvolle Hinweise, V. Staemmler und C. van Wüllen für die Durchsicht des Manuskripts sowie E. Heilbronner für konstruktive Kommentare.

Eingegangen am 6. Oktober 1995 [A 136]

- [1] F. Hund, *Z. Phys.* **1925**, 33, 345.
- [2] F. Hund, *Z. Phys.* **1925**, 33, 855.
- [3] F. Hund, *Linienspektren und periodisches System der Elemente*, Springer, Berlin, 1927.
- [4] F. Hund, *Z. Phys.* **1926**, 36, 45.
- [5] F. Hund, *Z. Phys.* **1926**, 36, 657; *ibid.* **1927**, 42, 93; *ibid.* **1928**, 52, 601.
- [6] a) F. Hund, *Z. Phys.* **1926**, 36, 257; b) *ibid.* **1927**, 40, 742; c) *ibid.* **1927**, 43, 788; d) *ibid.* **1930**, 63, 719.
- [7] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **1928**, 32, 186, 761.
- [8] F. Hund, *Z. Phys.* **1931**, 73, 1, 565; *ibid.* **1932**, 74, 1.
- [9] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie, Band 1: Quantenchemische Grundlagen*, VCH, Weinheim, 1992; *Band 2: Die chemische Bindung*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1994 (1. Auflage 1975 bzw. 1978).
- [10] F. Hund, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 89; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 87.
- [11] „Wie haben die Physiker die Chemie verstanden?“; F. Hund, *Phys. Bl.* **1973**, 29, 310.
- [12] J. Hajdu, *Z. Phys.*, in Druck.
- [13] E. Hückel, *Z. Phys.* **1930**, 60, 423.
- [14] E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, 70, 204.
- [15] C. A. Coulson, *Proc. R. Soc. London A* **1938**, 164, 383; *ibid.* **1939**, 169, 413; C. A. Coulson, G. S. Rushbrooke, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1940**, 36, 193; C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. R. Soc. London A* **1947**, 191, 39; *ibid.* **1948**, 193, 456.
- [16] B. Pullman, A. Pullman, *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson, Paris, 1952.
- [17] A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1961.
- [18] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys. Phys. Chim. Biol.* **1949**, 46, 497, 675.
- [19] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, S2.
- [20] R. S. Mulliken, *Life of a Scientist: An Autobiographical Account of the Development of Molecular Orbital Theory with an Introductory Memoir by Friedrich Hund*, Springer, New York, 1989.
- [21] F. Hund, *Z. Phys.* **1928**, 51, 759.
- [22] G. Herzberg, *Z. Phys.* **1929**, 57, 601.
- [23] J. E. Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.* **1929**, 25, 668.
- [24] F. London, *Z. Phys.* **1928**, 46, 455; *ibid.* **1928**, 50, 24; *ibid.* **1930**, 63, 245.
- [25] W. Heitler, F. London, *Z. Phys.* **1927**, 44, 455.
- [26] W. Heitler, G. Rumer, *Z. Phys.* **1931**, 68, 12.
- [27] E. Wigner, E. E. Witmer, *Z. Phys.* **1928**, 51, 859.
- [28] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1931**, 37, 481.
- [29] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 1367.
- [30] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaka, 1938; *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1962.
- [31] R. S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.* **1930**, 2, 60, 506; *ibid.* **1931**, 3, 89; *ibid.* **1932**, 4, 1.
- [32] C. A. Coulson in *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology* (Hrsg.: B. Pullman, P. O. Löwdin), Academic Press, New York, 1964.
- [33] L. Pauling, *Chem. Rev.* **1928**, 5, 173.
- [34] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, 32, 179; C. C. J. Roothaan, L. M. Sachs, A. W. Weiss, *ibid.* **1960**, 32, 194; B. J. Ransil, *ibid.* **1960**, 32, 239; P. E. Cade, K. D. Sales, A. C. Wahl, *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 1973.
- [35] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie*, F. Deuticke, Leipzig/Wien, 1937.
- [36] J. H. van Vleck, A. Sherman, *Rev. Mod. Phys.* **1935**, 7, 167.
- [37] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1930**, 35, 509; *J. Chem. Phys.* **1951**, 19, 220.
- [38] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalssymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1970.

- [39] R. Eisenschitz, F. London, *Z. Phys.* **1930**, *60*, 491.
- [40] P. Claverie, *Int. J. Quantum Chem.* **1971**, *5*, 273.
- [41] W. Kutzelnigg, *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, *14*, 101.
- [42] W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 343.
- [43] D. M. Chipman, J. D. Bowman, J. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 2830.
- [44] W. Kutzelnigg, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *195*, 77.
- [45] W. H. Adams, *J. Math. Chem.* **1992**, *10*, 1.
- [46] J. A. Pople, D. P. Santry, *Mol. Phys.* **1963**, *7*, 269.
- [47] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397.
- [48] S. F. Boys, *Proc. Soc. London A* **1950**, *200*, 542.
- [49] I. Shavitt in *Modern Theoretical Chemistry, Vol. III. Methods of Electronic Structure Theory* (Hrsg.: H. F. Schaefer III), Plenum, New York, **1977**, S. 129.
- [50] J. Gerratt, *Adv. At. Mol. Phys.* **1971**, *7*, 141; P. B. Karadakov, J. Gerratt, D. L. Cooper, M. Raimondi, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7637.
- [51] W. A. Goddard, *Phys. Rev.* **1967**, *157*, *73*, 81, 93.
- [52] F. Coester, H. Kümmel, *Nucl. Phys.* **1960**, *17*, 477; J. Cizek, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4256; R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1697; W. Kutzelnigg, *Theor. Chim. Acta* **1991**, *80*, 349.
- [53] E. A. Hylleraas, *Z. Phys.* **1928**, *48*, 469; *ibid.* **1928**, *51*, 150.
- [54] S. A. Alexander, H. J. Monkhorst, R. Roeland, K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 4230; R. Bukowski, B. Jeziorski, K. Szalewicz, *ibid.* **1994**, *100*, 1366.
- [55] W. Kutzelnigg, W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 1985; R. Röhse, W. Klopper, W. Kutzelnigg, *ibid.* **1993**, *99*, 8830; J. Noga, W. Kutzelnigg, *ibid.* **1994**, *101*, 7738; W. Klopper, *ibid.* **1995**, *102*, 6168.
- [56] V. Cencek, J. Komasa, J. Rychlewski, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246*, 417.
- [57] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
- [58] J. E. Lennard-Jones, *Proc. Soc. London A* **1949**, *198*, *1*, 14; J. E. Lennard-Jones, J. A. Pople, *ibid.* **1950**, *202*, 166; *ibid.* **1951**, *210*, 190; G. G. Hall, J. E. Lennard-Jones, *ibid.* **1950**, *202*, 155, 336; *ibid.* **1951**, *205*, 357.
- [59] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 1293.
- [60] „Allgemeine Quantenmechanik des Atom- und Molekelaus“: F. Hund in *Handbuch der Physik, Band 24/1* (Hrsg.: H. Geiger, K. Scheel), 2. Aufl., Springer, Berlin, **1933**, S. 36.
- [61] E. U. Gondon, G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, **1935**.
- [62] M. Weissbluth, *Atoms and Molecules*, Academic Press, New York, **1978**.
- [63] R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, University of California Press, Berkeley, **1981**.
- [64] G. Racah, *Phys. Rev.* **1943**, *62*, 460.
- [65] J. D. Morgan, W. Kutzelnigg, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 2415.
- [66] D. A. Katriel, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 4236; R. Pauncz, D. A. Katriel, *Adv. Quantum Chem.* **1977**, *10*, 143.
- [67] J. P. Colpa, *Mol. Phys.* **1974**, *28*, 581.
- [68] H. N. Russell, W. F. Meggers, *Bur. Stand. (U.S.) Sci. Pap.* **1927**, *22*, 364.
- [69] W. Kutzelnigg, J. D. Morgan, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 4484.
- [70] W. Kutzelnigg, J. D. Morgan, *Z. Phys.*, im Druck.
- [71] J. A. Berson in *The Chemistry of the Quinoid Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1988**, S. 455.
- [72] H. Kollmar, V. Staemmler, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3586; *Theor. Chim. Acta* **1978**, *48*, 223.
- [73] D. C. Comeau, I. Shavitt, P. Jensen, P. R. Bunker, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 6491.
- [74] G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, **1950**.
- [75] F. Hund, *Materie als Feld*, Springer, Berlin, **1954**; „Quantenmechanik der Atome“: F. Hund in *Handbuch der Physik, Band 36* (Hrsg.: S. Flügge), Springer, Berlin, **1956**, S. 1; *Theorie des Aufbaus der Materie*, Teubner, Stuttgart, **1961**; *Geschichte der Quantentheorie*, Bibliographisches Institut, Mannheim, **1967**; *Grundbegriffe der Physik*, Bibliographisches Institut, Mannheim, **1969**; *Geschichte der physikalischen Begriffe*, Bibliographisches Institut, Mannheim, **1972**.
- [76] F. Hund, *Z. Elektrochem.* **1957**, *61*, 891; *Stud. Gen.* **1965**, *18*, 174.
- [77] P. A. M. Dirac, *Proc. Soc. London A* **1929**, *123*, 713.
- [78] E. P. Wigner, F. Seitz in *Solid State Physics, Vol. 1* (Hrsg.: F. Seitz, D. Turnbull), Academic Press, New York, **1955**, S. 97.
- [79] W. H. E. Schwarz, S. Y. Chu, F. Mark, *Mol. Phys.* **1983**, *46*, 603.
- [80] „Chemistry, Quantum Mechanics, and Reductionism“: H. Primas, *Lect. Notes Chem.* **1981**, 24.
- [81] F. Hund, *Z. Phys.* **1927**, *43*, 805.