CHIMIA

Volumen 16 Fasc. 9 1962 Pag. 281–308

35 Jahre Quantenchemie*

Von H. PRIMAS

Laboratorium für physikalische Chemie der ETH, Zürich

Es sind heute fünfunddreißig Jahre her, seitdem die Quantenmechanik zum erstenmal auf ein Problem von chemischem Interesse angewandt wurde. Kurz nachdem SCHRÖDINGER seine berühmte Wellengleichung publiziert hatte, haben 1927 HEITLER und LONDON[1] diese Mechanik auf das Wasserstoffmolekül angewandt und konnten zum erstenmal in der Geschichte der Chemie das Phänomen einer kovalenten chemischen Bindung wirklich verstehen. Sie konnten zeigen, daß das Wesentliche der chemischen Bindung ein typischer quantenmechanischer Effekt ist, den man oft mit dem Namen «Austauschphänomen» belegt. Dieser Effekt hat kein klassisches Analogon und ist das Resultat neuer Symmetrieeigenschaften der Quantenmechanik. Die Quantenmechanik postuliert, daß Elektronen prinzipiell nicht voneinander unterscheidbar sind. Diese Forderung, die in der Quantenmechanik erstmals mit aller Konsequenz durchgeführt wurde, verbietet uns beispielsweise, die Elektronen zu numerieren. Machen wir in einer quantenmechanischen Näherungsrechnung zunächst einen von klassischen Ideen inspirierten Ansatz, bei dem wir die Elektronen eines Moleküls mit Nr. 1, 2, 3 usw. bezeichnen, so macht bereits die erste quantenmechanische Korrektur diese Numerierung wieder zunichte: Es treten Korrekturterme auf, die die Elektronen derart *austauschen*, daß die ursprüngliche Numerierung hinfällig wird. HEITLER und LONDON konnten nun zeigen, daß genau diese neue Symmetrieeigenschaft fundamental ist für das Verständnis der chemischen Bindung, und auf einen Schlag wurde es evident, warum alle früheren Versuche, die Natur der chemischen Bindung zu verstehen, aus prinzipiellen Gründen fehlschlagen *mußten*.

Die ersten Anwendungen der Quantenmechanik auf die Theorie der Moleküle waren zunächst mehr zur Kontrolle der neuen Mechanik gedacht, doch gewann man allgemein sehr rasch das größte Vertrauen zu den neuen Fundamenten der Physik. Ihre Anwendung auf molekulare Probleme führte zu der neuen Disziplin der Quantenchemie. Die *Quantenchemie* widmet sich der Anwendung quantenmechanischer Prinzipien auf spezifisch chemische Probleme, wie z. B. auf das Problem der chemischen Bindung oder etwa auf die Frage nach der Struktur und der Reaktionsfähigkeit von Molekülen. Die Quantenchemie hat *im Prinzip* die Lösung auf jede vernünftig gestellte Frage der Chemie, und eines der Ziele der heutigen Quantenchemie ist es, diese potentiellen Möglichkeiten auch tatsächlich zu realisieren und z. B. die wichtigsten Eigenschaften eines Moleküls *vor* der Synthese durch den Experimentalchemiker vorauszusagen. Wenn auch heute noch eine riesige Kluft zwischen den prinzipiellen Möglichkeiten der Quantenchemie und unserem tatsächlichen Können besteht, so war doch der Einfluß der quantenmechanischen Begriffsbildungen auf die Entwicklung der Chemie enorm. PAULING[2] sagte einmal, daß die Quantentheorie für die Chemie von größerer Wichtigkeit sei als für die Physik. Tatsächlich gibt es in der Chemie kein einziges Gebiet, das nicht durch quantentheoretische Vorstellungen entscheidend beeinflußt worden wäre.

Auf der Basis von sehr vereinfachten, semiempirischen quantenchemischen Untersuchungen konnte eine große Zahl wichtiger qualitativer Resultate erreicht werden. Diese Methoden sind mit der Entwicklung der Chemie der letzten dreißig Jahre auf das engste verflochten. Es sei hier nur erinnert an die jedem Chemiker geläufigen Begriffe wie Sigma-, Pi- oder Delta-Bindung, Resonanz, Hybridisierung, Hyperkonjugation; an die Interpretation der Besonderheiten aromatischer und konjugierter Systeme durch die Eigenschaften der Pi-Elektronen, an die theoretische Voraussage der Stabilität von Siebenringen, an die Zusammenhänge von Farbe und Konstitution einer chemischen Verbindung, an die neueren Resultate der Ligandenfeldtheorie bei Komplexen der Übergangsmetalle, an die Vorstellung von Dreizentren-Orbitals im Zusammenhang mit der Struktur der Borhydride usw.[3] Wir haben heute in der Quantenchemie die außerordentlich merkwürdige Situation, daß die groben und kaum zu rechtfertigenden semi-

* Einführungsvorlesung vom 14. Juli 1962 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule.

[1] W. HEITLER und F. LONDON, *Z. Physik 44* (Juli 1927) 455.

[2] L. PAULING in *Max Planck Festschrift 1958*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1959, S. 385.

[3] Zusammenfassende Darstellungen: C. A. COULSON, *Österr. Chem. Ztg. 60* (1959) 153. J. K. SYRKIN und M. J. DJATKINA, *Sowjetwissenschaft, Naturwiss. Beiträge 1960*, 1. T. FUENO, *Ann. Rev. Physic. Chem. 12* (1961) 303. C. A. COULSON, *Valence*, 2. Auflage, Oxford 1961. A. STREITWIESER, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley 1961.

empirischen Theorien der chemischen Bindung in den Händen der Chemiker ein ungewöhnlich fruchtbares und machtvolles Hilfsmittel sind. Diese mehr intuitiv erreichten großen Erfolge der empirischen Quantenchemie dürfen aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß die Ziele der Quantenchemie bei weitem noch nicht erreicht wurden. Die Quantenchemie ist ihrem Wesen nach eine fundamentale, quantitative Theorie und nicht lediglich eine Sammlung phänomenologischer Regeln. Einer der Väter der Quantenchemie, MULLIKEN, hat vor Jahren einmal gesagt, daß er glaube, daß das Phänomen der chemischen Bindung nicht *so* einfach sei, wie uns gewisse Leute glauben machen wollen. Trotz allen bisherigen Erfolgen stehen wir erst ganz am Anfang eines tieferen physikalischen Verständnisses der chemischen Phänomene.

Gemäß den allgemeinen Prinzipien der Quantenmechanik können sämtliche Informationen über die Eigenschaften eines Moleküls aus der Schrödingerschen Wellenfunktion, der sogenannten ψ-Funktion erhalten werden. Es sei hier gar nicht versucht, zu erklären, was diese ψ-Funktion eigentlich ist; auch der Fachmann kann sich unter diesem etwas abstrusen mathematischen Gebilde *anschaulich* nichts vorstellen. Das ist auch nicht so wichtig, wichtig ist nur, daß wir eine eindeutige Vorschrift haben, um diese Funktion zu berechnen – nämlich die Schrödingersche Wellengleichung

$$H\psi = E\psi ,$$

und daß wir über den Umweg dieser ψ-Funktion dann jede nur erdenkliche Eigenschaft des betreffenden Moleküls berechnen können. Vor allen Dingen ist aber wichtig, daß die so berechneten Größen auch tatsächlich mit höchster Genauigkeit mit der Erfahrung in Übereinstimmung sind. In der konventionellen Darstellung der Quantenchemie ist das Hauptproblem die Ermittlung dieser ψ-Funktion für ein bestimmtes Molekül. Diese Funktion beschreibt uns dann in aller Vollständigkeit den Zustand, in dem sich das Molekül befindet, und E ist die Energie dieses Zustandes. H ist der sogenannte Hamilton-Operator – in der Schrödinger-Darstellung ein Differentialoperator –, der für ein Molekül bei Berücksichtigung aller den Chemiker interessierender Effekte eine recht komplizierte Struktur haben kann. Von einem fundamentalen Standpunkt aus betrachtet ist es gar nicht trivial, wie man diesen Hamilton-Operator findet, es gibt hier noch sehr tiefliegende physikalische Probleme zu lösen. Glücklicherweise bestehen aber für die Quantenchemie hier keine ernsthaften Probleme: Wir kennen den richtigen Hamilton-Operator für ein beliebig kompliziertes Molekül in der für den Chemiker korrekten Näherung. Eine kleine Ausnahme scheint sich allerdings gerade in jüngster Zeit abzuzeichnen[4]. Bekanntlich weiß man auch heute noch nicht, wie man allgemein die Quantenmechanik mit der Relativitätstheorie in Einklang bringen kann. Da relativistische Effekte und damit zusammenhängende Spinwechselwirkungen in der Quantenchemie bisher meist nur als winzige Korrekturen betrachtet wurden, war die Chemie bisher von diesen ungelösten Problemen der Physik nicht betroffen. Nun ist aber in den letzten Jahren die Meßgenauigkeit der spektroskopischen Methoden derart gestiegen, und gleichzeitig wurde die Genauigkeit quantenchemischer Rechnungen an einfachen Molekülen um Größenordnungen verbessert, daß man diese relativistischen Korrekturen heute nicht mehr ohne weiteres unter den Tisch wischen darf. Ein konsistentes Verfahren zur Berücksichtigung relativistischer Effekte in quantenmechanischen Vielteilchenproblemen ist für die Quantenchemie der Zukunft durchaus ein Problem von großem praktischem Interesse. Heute sind aber solche Fragen noch als ausgesprochene Ausnahmen zu werten; die meisten Probleme der Quantenchemie können zurzeit noch nicht mit einer Genauigkeit behandelt werden, die eine Hinzunahme relativistischer Korrekturen diskutabel machen.

Abgesehen von dieser Einschränkung können wir sagen, daß wir alle fundamentalen Naturgesetze kennen, die zum Verständnis der chemischen Phänomene notwendig sind. Für die Atome und diatomaren Moleküle haben wir heute die experimentelle Bestätigung, daß die Quantenmechanik das Verhalten dieser Systeme in allen Details richtig beschreibt, und zwar mit der enormen Meßgenauigkeit, deren die heutige hochgezüchtete Experimentalkunst fähig ist. Eine ähnliche, auch nur bescheidensten Genauigkeitsansprüchen genügende experimentelle Bestätigung der Schrödinger-Gleichung für polyatomare Moleküle fehlt. Trotzdem zweifelt wohl niemand, daß die Quantenmechanik die richtige Basis für die Beschreibung beliebiger molekulare Systeme ist, selbst die höchstkomplizierten biologischen Systeme *nicht* ausgenommen. Ohne Zweifel ist dies eine sehr kühne Extrapolation, aber die innere Geschlossenheit und Schönheit der Quantenmechanik gibt uns das absolute Vertrauen in die Richtigkeit dieser Extrapolation. Man hat diese Situation oft charakterisiert mit der Bemerkung, daß sämtliche Probleme der theoretischen Chemie damit reduziert seien auf Probleme der angewandten Mathematik. Aber *de facto* trifft dies nicht zu. So ist etwa das Problem, die Schrödinger-Gleichung für den Grundzustand eines polyatomaren Moleküls zu lösen, gemäß dem heutigen Stand der Mathematik eine völlig unlösbare Aufgabe, und man ist daher auf Näherungsverfahren angewiesen. Das Problem, eine gute Approximation zu finden, ist nun aber durchaus nicht ein rein mathematisches: Man wird sich durch physikalische Ideen leiten lassen, man wird dazu die chemische Erfahrung zu Rate ziehen, und man wird vor allem die Resultate der Approximationsmethoden mit dem Experiment konfrontieren.

Das Näherungsverfahren der Pionierarbeit von HEITLER und LONDON über das Wasserstoffmolekül war nach den heutigen Begriffen sehr grob, und die numerisch berechneten Werte der Bindungsenergie stimmten nur größenordnungsmäßig. Doch hatte mit dieser Arbeit das

[4] A. FRÖMAN, *Rev. Mod. Physics 32* (1960) 317.

Abb. 1. Wasserstoffmolekül H_2

	Bindungslänge (in Å)	Gesamtenergie (in at. *EH*)	Bindungsenergie (in eV)	Relative Fehler bezüglich Bindungsenergie
Heitler und London, 1927	0,80	−1,12	3,2	32 %
James und Coolidge, 1933 (13 Parameter)	0,741	−1,173465	4,697	1,05 %
Kolos und Roothaan, 1960 (50 Parameter)	0,74127	−1,174448	4,7467	< 0,002 %
Experimentell	0,74116 *		4,7466	

* Anmerkung bei der Korrektur: Von S. P. S. Porto und C. A. Lambert (*J. Chem. Physics 36* [1962] 2520) wurde die Bindungslänge neu bestimmt zu 0,741 277 Å, nun in genauer Übereinstimmung mit den theoretischen Resultaten von Kolos und Roothaan.

jahrzehntealte Mysterium der kovalenten chemischen Bindung eine plausible Erklärung gefunden, und selbstverständlich war die Begeisterung über die ersten Erfolge der Quantenchemie groß. Man versuchte sogleich, die Quantenchemie auf alle möglichen chemischen Probleme anzuwenden, und mit großem Erfolg wurden quantenmechanische Konzepte mit der empirischen chemischen Erfahrung korreliert. Es ist den Chemikern sicher nicht zu verargen, wenn sie nicht zunächst geduldig die Abklärung all der höchst subtilen und schwierigen mathematischen Details der quantenchemischen Näherungen abgewartet haben. Mit viel Intuition und ohne große mathematische Skrupel wurden semiempirische Theorien konzipiert, die durch die strenge Quantenchemie lediglich inspiriert wurden. Üblicherweise gilt für ein gutes mathematisches Approximationsverfahren die Regel, daß man nur Terme vernachlässigen darf, die nachweisbar klein sind. Wegen der bedeutenden mathematischen Schwierigkeiten der Quantenchemie ist in den semiempirischen Theorien ein Verfahren populär geworden, das man etwas bösartig charakterisieren kann durch die Vorschrift: «Man vernachlässige alle Terme, die mathematisch zu schwierig sind.» Erstaunlicherweise haben diese wirklich groben und meist ganz und gar unzulässigen Verfahren trotzdem zu qualitativen Erfolgen geführt. Vom Standpunkt der mathematisch strengen Quantenchemie aus gesehen sind diese Erfolge der semiempirischen Theorien auch heute noch weitgehend ein großes Rätsel.

Diese Situation hat zu einer recht unerfreulichen Zweiteilung der Quantenchemie geführt[5]. Die Quantenchemiker sind heute recht scharf in zwei Richtungen gespalten: in eine Gruppe I der «exakten Quantenchemiker», und in eine Gruppe II der «empirischen Quantenchemiker». Die Vertreter der ersten Gruppe bestehen auf mathematisch verantwortbaren Approximationen und können zur Strafe dafür zurzeit nur die allereinfachsten Moleküle erfolgreich diskutieren. Die Vertreter der zweiten Gruppe kennen solche kleinlichen Einschränkungen nicht. Sie justieren ihre Theorien durch empirische Parameter und erlauben sich, die kompliziertesten Moleküle mit qualitativem Erfolg zu behandeln. Dadurch ist das Gesamtgebiet der Quantenchemie heute außerordentlich breit geworden, es reicht von der Diskussion subtiler mathematischer Fragen bis zu Anwendungen in Biologie und Medizin. Zwei Beispiele aus heute aktuellen Arbeitsgebieten der beiden Richtungen der Quantenchemie mögen dies illustrieren.

Das erste Beispiel handelt nochmals von der Theorie des Wasserstoffmoleküls, das ja der Ausgangspunkt für die Entwicklung der Quantenchemie war. Die Tatsache, daß es selbst heute noch nicht endgültig gelöste Probleme bei diesem doch so einfachen Molekül gibt, zeigt die ungeheuren mathematischen Schwierigkeiten, mit der die Quantenchemie zu kämpfen hat. Die erste, noch recht grobe Approximation von Heitler und London von 1927 wurde in den folgenden Jahren rasch wesentlich verbessert und gipfelte in einer bewundernswürdigen Arbeit von James und Coolidge[6] von 1933. Diese beiden Forscher haben in dreijähriger Arbeit den Grundzustand des Wasserstoffmoleküls berechnet, und ihre Resultate galten lange Zeit als Musterbeispiel für Präzision und hervorragender Übereinstimmung von Theorie und Experiment (vgl. Abb. 1). Während der Wert für die Bindungsenergie des Wasserstoffmoleküls nach der Approximation von Heitler und London noch um 37% falsch war, ergab die Rechnung von James und Coolidge eine Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert bis auf 1%. Unter Berücksichtigung der endlichen Lebenszeit eines Forschers schien es nicht mehr sinnvoll, die Resultate von James und Coolidge durch numerische Rechnungen mit Handrechenmaschinen weiter zu verbessern. Erst die Einführung der modernen elektronischen High-Speed-Computers erlaubte, die Rechnungen von James und Coolidge weiter auszudehnen. Statt der dreizehn Parameter von James und Coolidge verwendeten Kolos und Roothaan[7] 1960 fünfzig Parameter und konnten damit die Genauigkeit um Größenordnungen steigern. Die so berechneten Werte sind in glänzender Übereinstimmung mit den modernen spektroskopischen Messungen (vgl. Abb. 1).

Sind solche phantastischen Genauigkeiten für die eigentliche Chemie überhaupt von Interesse? Daß solche Rechnungen tatsächlich kein Luxus sind, sondern in der Chemie heute dringend benötigt werden, hat hauptsächlich zwei Gründe. Einerseits spielen heute in

[5] C. A. Coulson, *Rev. Mod. Physics 32* (1960) 170.

[6] H. M. James und A. S. Coolidge, *J. Chem. Physics 1* (1933) 825.

[7] W. Kolos und C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Physics 32* (1960) 219.

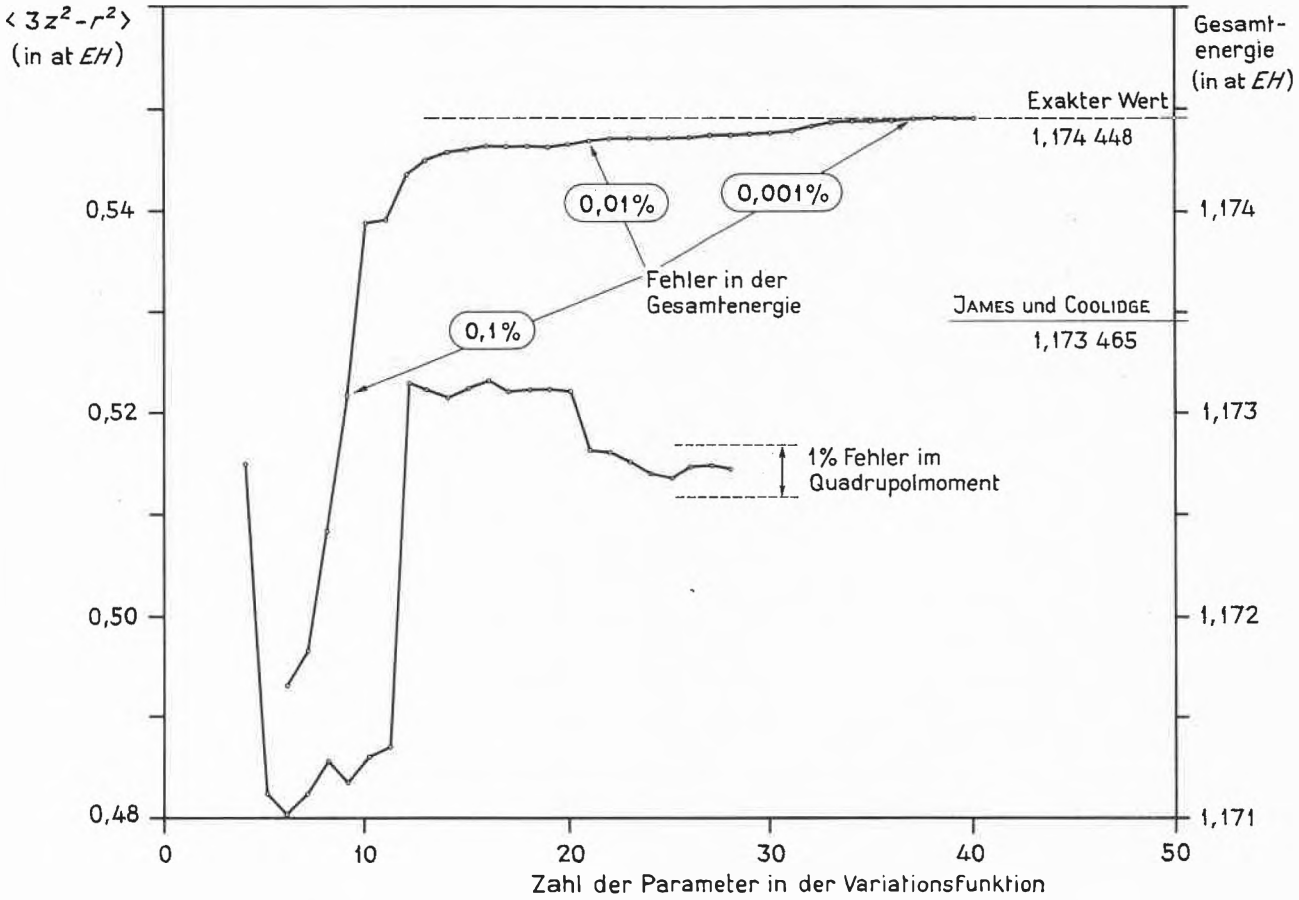


Abb. 2. Neuberechnung des Wasserstoffmoleküls durch KOLOS und ROOTHAAN, 1960

der chemischen Forschung die präzisen spektroskopischen Methoden eine ausschlaggebende Rolle. Besonders die moderne Radiospektroskopie hat gerade durch ihre Anwendung auf chemische Probleme eine Steigerung der Meßgenauigkeit von besser als einem Teil in hundert Millionen notwendig gemacht. Daher müssen nun auch die quantenchemischen Methoden damit Schritt halten. Andererseits beruht auch heute noch die einzige generell anwendbare Methode der Quantenchemie auf dem Variationsprinzip der minimalen Energie, und die so berechneten approximativen Wellenfunktionen sind leider nicht sehr geeignet zur Berechnung anderer Eigenschaften als der Energie. Die moderne Chemie interessiert sich aber nicht nur für die energetischen Verhältnisse eines Moleküls, sondern auch für genaue Werte der elektrischen und magnetischen Momente, der Elektronendichten, von magnetischen Abschirmkonstanten usw. Diese Größen sind sehr viel schwieriger zu berechnen als die Energie, und die Genauigkeiten lassen hier selbst für das Wasserstoffmolekül heute noch zu wünschen übrig.

Abb. 2 zeigt nochmals die Resultate von KOLOS und ROOTHAAN von 1960. Mit verschiedenen Versuchsfunktionen von fünf bis zu fünfzig Variationsparametern wurde die Energie und das elektrische Quadrupolmoment des Wasserstoffmoleküls im Grundzustand berechnet. Während der Energiewert rasch und monoton zu dem endgültigen Wert konvergiert, schwankt der Erwartungswert für das Quadrupolmoment um etliche Prozent und ohne Regelmäßigkeit. Die Rechnungen für das Quadrupolmoment mußten bei siebenundzwanzig Parametern abgebrochen werden, da der Rechenaufwand trotz des Einsatzes schnellster Computer bald unerträglich wurde. Auf Grund dieser Rechnungen sind wir keineswegs sicher, ob dieser Wert bereits etwa auf ein Prozent genau ist, und wir kennen heute noch keine nützlichen Kriterien, um die Genauigkeit der Erwartungswerte beliebiger Observablen abzuschätzen.

Natürlich hat es für den Chemiker keinen Sinn, mit vieler Mühe Eigenschaften einfacher Moleküle theoretisch zu berechnen, die man leichter mit der modernen physikalisch-chemischen Meßtechnik erhalten kann. Jedoch gibt es viele Eigenschaften, die experimentell nur schwer meßbar sind, besonders bei kurzlebigen Molekülen, Radikalen und Stoßkomplexen. Beispielsweise ist der Stoßkomplex H_3 der Reaktion H_2+H aus quantenchemischen Rechnungen besser bekannt als aus experimentellen Messungen. Eine zuverlässige Kenntnis solcher einfacher Zwischenzustände hat eine große Bedeutung für die Kinetik chemischer Reaktionen und für die Technologie einfacher Gasreaktionen. In Zukunft werden die neuen numerischen Methoden einen ganz entscheidenden Platz in der Quantenchemie einnehmen, und

wir dürfen zuversichtlich wichtige Resultate erwarten. Nichts wäre jedoch verfehlter als der Glaube, wir hätten nun mit den elektronischen Rechenautomaten den Stein der Weisen der Quantenchemie gefunden. Ohne ganz neue Ideen werden solche präzise numerische Rechnungen auch in Zukunft auf die allereinfachsten Moleküle beschränkt bleiben.

Dagegen wagt sich heute die qualitative, semiempirische Quantenchemie bereits an biologisch-chemische Probleme von höchster Komplexität. Zum Beispiel ist zurzeit eine semiempirische Quantenbiochemie in stürmischer Entwicklung begriffen, die bereits heute ihre ersten wesentlichen Erfolge aufweisen kann. Im Zusammenhang mit Problemen der Genetik stehen heute die Untersuchungen der Nucleinsäuren im Zentrum des Interesses. Trotz der ganz enorm komplizierten Struktur dieser Moleküle wurden bereits umfangreiche quantenchemische Rechnungen an solchen Systemen durchgeführt. Die Exzitonentheorie erlaubte die Voraussage charakteristischer Spektren der Desoxyribonucleinsäure[8], was für die Interpretation genetischer Strahlungsschäden von Bedeutung werden dürfte. Weiter können wegen der besonderen Größe dieser Moleküle ganz neue Eigenschaften auftreten, wie Energiebänder, die vielleicht Anlaß zu halbleiterähnlichen Eigenschaften geben können[9], was für das Problem der Signalübermittlung in biologischen Systemen interessant sein kann. Sodann wurde eine auf quantenchemischen Ideen basierende Theorie der Wechselwirkung krebserregender Substanzen mit Polypeptiden konzipiert[10], und auf Grund quantenchemischer Rechnungen konnten erfolgreich Voraussagen über die Korrelation krebserregender und krebshemmender Wirkung mit der chemischen Struktur gemacht werden.

Alle Quantenchemiker sind sich heute wohl einig darüber, daß die Approximationen dieser so erfolgreichen Gruppe II der Quantenchemie vom mathematischen Standpunkt aus gesehen absolut nicht gerechtfertigt sind und daß bessere Methoden dringend notwendig wären. Das große Ideal wäre eine generell anwendbare Approximationsmethode, die der intuitiven, anschaulichen Vorstellungswelt des Chemikers angepaßt ist, aber gleichzeitig ein mathematisch einwandfreies Näherungsverfahren darstellt, das aus praktischen Gründen bereits in den niedrigsten Approximationen brauchbare numerische Schätzungswerte liefern sollte. Es war eine der großen Enttäuschungen in den vergangenen Jahren der Quantenchemie, daß es trotz intensivster Bemühung nicht möglich war, sich diesem Ideal zu nähern, und so waren noch vor wenigen Jahren die Zukunftsprognosen für die weitere Entwicklung der Quantenchemie eher düster. In den letzten Jahren haben sich aber einige Entwicklungen angebahnt, die einen realistischen Optimismus durchaus rechtfertigen.

Die klassischen Methoden[11] der Quantenchemie sind Einelektronen-Approximationsmethoden. Da die Einteilchenprobleme der Quantenmechanik exakt und in einfachster Weise zu lösen sind, war es natürlich naheliegend, diese Kenntnisse als Ausgangsbasis für eine Approximationsmethode zu benützen. Fast alle der bisherigen Arbeiten der Quantenchemie basieren auf Einelektronen-Approximationen, von denen wir in der Quantenchemie drei verschiedene Versionen[11a] haben: die Spin-Valenz-Theorie, die «Molecular Orbital Theory» und die Kristallfeld-Theorie (vgl. Abb. 3).

Die *Spin-Valenz-Theorie* ist eine Verallgemeinerung der Pionierarbeit von HEITLER und LONDON und wurde vor allem weiterentwickelt von RUMER, WEYL, SLATER und PAULING. Diese Methode stellt die Tatsache in den Vordergrund, daß Moleküle aus Atomen aufgebaut seien, und hat den großen Vorteil, daß die mathematischen Entwicklungen dieser Theorie eng verknüpft sind mit der Art und Weise, wie die Chemiker ihre Formeln zu schreiben pflegen. Da die Spin-Valenz-Theorie eine dem chemischen Denken recht gut angepaßte Theorie wäre, wurde mehrfach versucht, sie zu einer strengen Theorie weiterzuentwickeln. Man realisierte aber erst 1954[12], daß die mathematische Problematik dieser Theorie schwerwiegender ist, als ursprünglich angenommen wurde. Es war bis heute nicht möglich, die mit den Orthogonalisierungsfragen zusammenhängenden Probleme *derart* zu lösen, daß die chemische Anschaulichkeit der ursprünglichen Spin-Valenz-Theorie nicht völlig verlorenginge, und so ziehen die meisten Quantenchemiker für die strengen Rechnungen heute die Molecular-Orbital-Methode vor.

Während die Spin-Valenz-Theorie ihre erste Näherung auf der historischen Ansicht aufbaut, daß sich die Moleküle aus einzelnen Atomen zusammensetzen, startet die Molecular-Orbital-Methode (MO-Methode) mit einer gegensätzlichen Ansicht. Die MO-Theorie betrachtet ein einzelnes Elektron nicht als zu einem bestimmten Atom gehörig, sondern zum gesamten Molekül als Einheit. Ganz besonders fruchtbar war diese Ansicht für die Entwicklung einer Theorie der konjugierten und aromatischen Systeme. Im Gegensatz zur Spin-Valenz-Theorie hat die MO-Theorie in den letzten Jahren eine vertiefte mathematische Durcharbeitung erfahren. Praktisch alle nichtempirischen quantenchemischen Rech-

[8] Institute of Molecular Biophysics, Florida State University.

[9] L. BRILLOUIN, *Mécanique Ondulatoire et biologie moléculaire*, Ed. Revue d'Optique, Paris 1961, p. 157.

[10] B. PULLMAN und A. PULLMAN, *Rev. Mod. Physics 32* (1960) 428; *Nature 189* (1961) 725.

[11] Zusammenfassende Darstellungen: H. HELLMANN, *Einführung in die Quantenchemie*, Leipzig 1937. H. EYRING, J. WALTER und G. E. KIMBALL, *Quantum Chemistry*, Wiley, 1944. K. S. PITZER, *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, 1953. H. HARTMANN, *Theorie der chemischen Bindung*, Springer, 1954. P. O. LÖWDIN, *J. Physic. Chem. 61* (1957) 55. W. KAUZMANN, *Quantum Chemistry*, Academic Press, 1957. R. DAUDEL, R. LEFEBVRE und C. MOSER, *Quantum Chemistry, Methods and Applications*, Interscience, 1959. H. PREUSS, *Naturwiss. 47* (1960) 241. *Handbuch der Physik* (herausgegeben von S. FLÜGGE), Band 37/2: *Moleküle II*, Springer, 1961. H. PREUSS, *Grundriß der Quantenchemie*, Mannheim 1962.

[11a] A. D. LIEHR, *J. Chem. Education 39* (1962) 135.

[12] R. MCWEENY, *Proc. Roy. Soc. A 223* (1954) 63, 306.

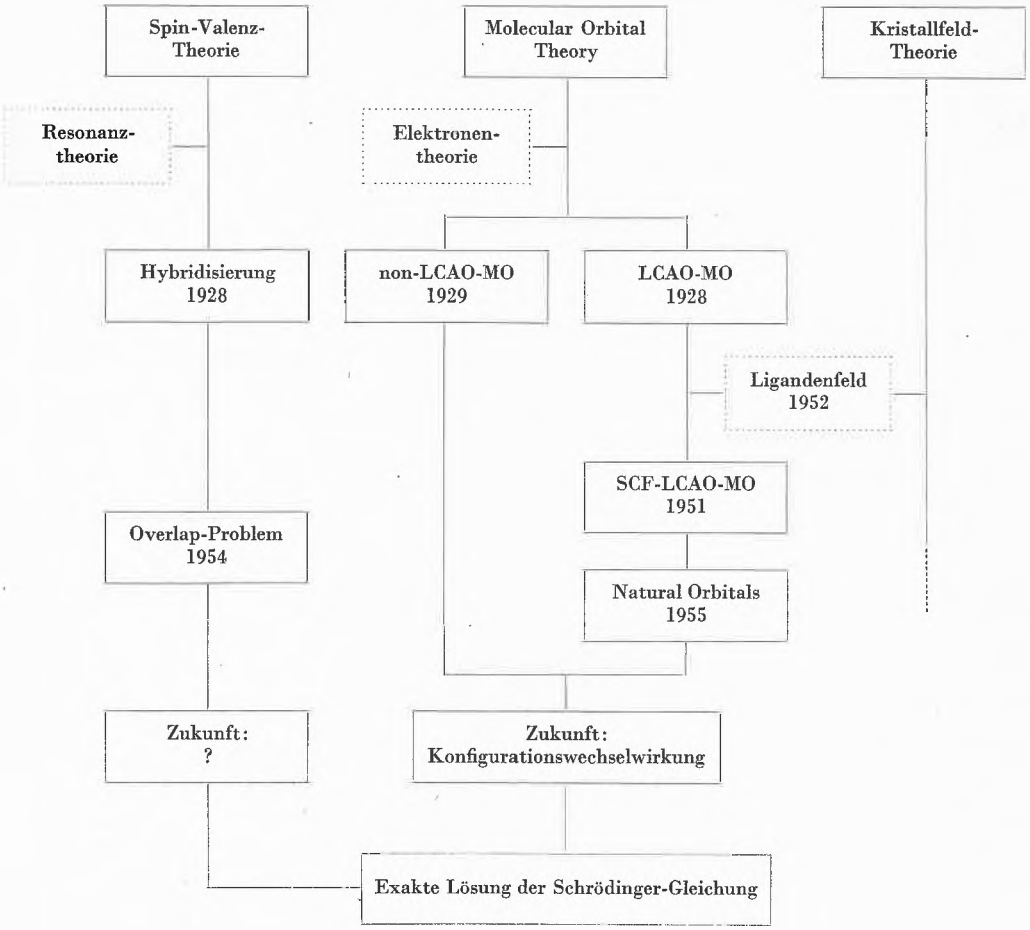


Abb. 3. Einelektronen-Approximationsverfahren der Quantenchemie

nungen, die einen akzeptablen Genauigkeitsgrad erreicht haben, basieren auf der Einelektronen-MO-Theorie. Dieser Erfolg mußte aber weitgehend durch einen Verzicht auf eine direkte chemische Anschaulichkeit erkauft werden, und die recht komplexe Form der vollständigen MO-Theorie kann nur noch mit Hilfe der größten elektronischen Rechenmaschinen bewältigt werden. Wir wissen heute genau, wie man aus der MO-Theorie durch Mitberücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung ein korrektes mathematisches Approximationsverfahren macht, das beliebig gute Näherungen zur Schrödinger-Gleichung geben kann. EINSTEIN hat aber einmal gesagt, daß man nur «schöne» Theorien akzeptieren soll. Es kann sich wohl niemand des Eindruckes erwehren, daß die MO-Theorie mit Konfigurationswechselwirkung eine recht schwerfällige und dem Problem nicht recht angepaßte Methode ist.

Die MO-Theorie beschreibt nämlich zunächst die Bewegungen der Elektronen so, als ob diese unabhängig voneinander wären. Tatsächlich ist das aber bei weitem nicht der Fall, die Elektronenbewegungen sind *korreliert,* denn durch die gegenseitige elektrostatische Abstoßung meiden sich die Elektronen. In den letzten Jahren wurde es klar, daß diese Elektronenkorrelation[13] von fundamentaler Bedeutung für die chemische Bindung ist. Wenn man – wie das bisher fast ausschließlich üblich war – die Wellenfunktion eines Moleküls durch Einelektronenfunktionen zu approximieren versucht, erhält man bei der Berücksichtigung der Elektronenkorrelationen durch die Konfigurationswechselwirkung unvermeidlicherweise ein ausgesprochen langsam konvergentes Näherungsverfahren, und vor allen Dingen geht dabei jede chemische Anschaulichkeit einer solchen Methode verloren.

Nun wurde bereits im Jahre 1916 von LEWIS[14] der Begriff des Elektronenpaars in die Chemie eingeführt und erfolgreich auf die empirisch-qualitative Beschreibung der chemischen Bindung angewandt. Da dieser Begriff des Elektronenpaars in der klassischen Chemie eine fundamentale Rolle spielt, ist es eigentlich sehr naheliegend, zu versuchen, die gesamte Wellenfunktion eines Moleküls aus *Zwei*elektronen-Wellenfunktionen aufzubauen[15]. Dieses Zusammenfassen von zwei Elektronen zu einem Paar oder die dem Chemiker so vertraute Sprechweise von den Elektronen einer bestimm-

[13] P.O. LÖWDIN in *Adv. Chem. Physics 2* (1959) 207.

[14] G.N. LEWIS, *J. Amer. Chem. Soc. 38* (1916) 762.

[15] T.L. ALLEN und H. SHULL, *J. Chem. Physics 35* (1961) 1644. T. ARAI, Uppsala Quantum Chemistry Group, Preprint No. 43 (1960). P.O. LÖWDIN, Uppsala Quantum Chemistry Group, Preprint No. 44 (1960).

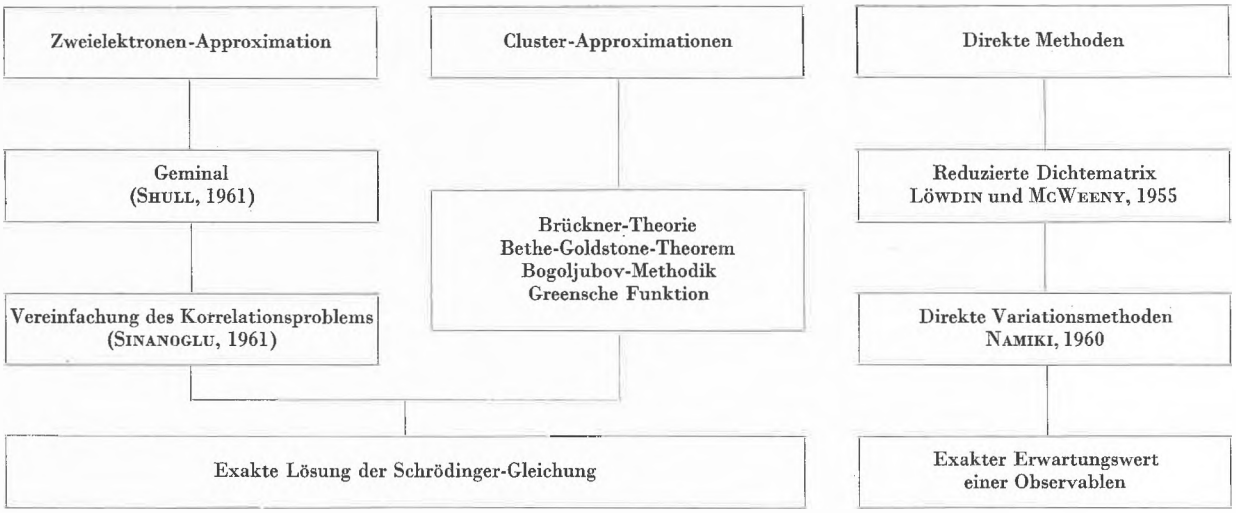


Abb. 4. Neuere Approximationsverfahren der Quantenchemie

ten Gruppe eines Moleküls ist aber begrifflich nicht ganz so einfach, wie es zunächst scheinen möchte. Wegen der Ununterscheidbarkeit der Elektronen voneinander dürfen wir nicht ein bestimmtes Elektron einem bestimmten Paar oder einer bestimmten Gruppe zuordnen, und so könnte man zunächst meinen, daß diese in der empirischen Chemie bewährten Begriffe in einer strengen quantenmechanischen Theorie keinen Platz hätten. Tatsächlich hat diese Komplikation die Entwicklung der Quantenchemie über Jahre gehemmt, und erst vor ganz kurzer Zeit wurde dieses Problem in strenger Weise diskutiert und elegant gelöst[16]. Die Aufgabe, ein kompliziertes Problem der Quantenchemie willkürfreierweise in einfachere Subprobleme aufzuteilen, findet ihre natürliche Lösung in der Darstellungstheorie der vollen Permutationsgruppe. Das ist eine längst bekannte, schöne und einfache mathematische Theorie, die aus unerfindlichen Gründen bei vielen Chemikern und Physikern im Rufe steht, sehr schwierig zu sein. Dieses unbegründete Vorurteil war mit ein Grund für die erwähnte merkwürdige Verzögerung in der Entwicklung der Quantenchemie. Die heute im Enstehen begriffenen Methoden der Quantenchemie (vgl. Abb. 4) versuchen, ein Molekül aus kleineren Gruppen von Elektronen aufzubauen, wobei in den Gruppen jeweils die Elektronenkorrelation bereits berücksichtigt ist. Vom *mathematischen Standpunkt* aus gesehen wird dabei das außerordentlich schwierige Problem eines Moleküls mit vielen Elektronen reduziert auf die Behandlung vieler Einzelprobleme mit nur wenigen Elektronen, was eine enorme Vereinfachung darstellt. Vom *Standpunkt des Chemikers* aus gesehen dürfen wir hier zum erstenmal die begründete Hoffnung haben, daß die so erfolgreichen Konzeptionen der empirischen Bindungslehre endlich ihre strenge quantenmechanische Begründung und Vertiefung finden könnten. Für den einfachsten Fall, nämlich den der Elektronen*paare*, haben wir heute bereits Methoden, die die Wellenfunktionen durch Zweielektronenfunktionen zu approximieren erlauben. Die ersten Rechnungen haben gezeigt, daß das in der Einelektronenverfahren so schwierige Korrelationsproblem hier nun durchaus traktabel ist und zu vorzüglichen numerischen Resultaten führt.

In den letzten Jahren wurden in der Theorie der *Atomkerne* und in der Festkörperphysik neue und sehr wirksame mathematische Methoden[17] entwickelt, wie z. B. die Brücknersche Theorie der Atomkerne, die moderne Version der Störungstheorie mit ihrer Diagrammtechnik, die Theorien der Supraleitung usw. Das sind alles neuartige Lösungen von Mehrteilchenproblemen der Quantenmechanik, und daher wurden diese neuen Entwicklungen auch von der Quantenchemikern mit großem Interesse verfolgt. Nun sind diese Methoden allerdings nicht ohne weiteres auf molekulare Probleme zu übertragen, und es sind noch wesentliche Schwierigkeiten mathematischer Natur zu bewältigen. Trotz der heute noch bestehenden Hindernisse werden diese Methoden einen neuen Zugang zu vielen Problemen der Quantenchemie erlauben.

Eine prinzipiell neue Richtung der Quantenchemie könnte durch die Einführung sogenannter *direkter Methoden* geschaffen werden. Fast ausnahmslos basierten alle bisherigen Arbeiten der Quantenchemie auf der Schrödingerschen ψ-Funktion. Für die Bestimmung die-

[16] O. SINANOGLU, *Proc. Roy. Soc. A 260* (1961) 379. O. SINANOGLU, *Proc. Nat. Acad. Sci. 47* (1961) 1217. T. TSANG, *Physica 28* (1962) 265. O. SINANOGLU, *J. Chem. Physics 36* (1962) 706.

[17] Zusammenfassende Darstellungen: C. DEWITT (ed.), *The Many Body Problem*, Les Houches, 1958, Methuen/Wiley/Dunod, 1959. D. J. THOULESS, *The Quantum Mechanics of Many-Body Systems*, Academic Press, 1961. E. R. CAIANIELLO (ed.), *Lectures on Field Theory and the Many Body Problem*, Academic Press, 1961. L. VAN HOOVE, N. M. HUGENHOLTZ und L. P. HOWLAND, *Problems in Quantum Theory of Many-Particle Systems*, Benjamin, 1961. D. PINES, *The Many Body Problem*, Benjamin, 1961. K. KUMAR, *Perturbation Theory and The Nuclear Many Body Problem*, North-Holland, 1962.

ser ψ-Funktion haben wir bisher nur ein einziges allgemein anwendbares Verfahren, nämlich das Variationsprinzip der minimalen Energie. Dieses Verfahren ist nun aber ausgesprochen zugeschnitten auf die Bestimmung der Energie und liefert die Wellenfunktion mehr als Nebenresultat in einer nicht allzu guten Approximation. Es ist seit langem bekannt, daß das Variationsprinzip für die Energie *kein gutes* Kriterium für die Güte einer ψ-Funktion ergibt. Vor kurzem sind andere Kriterien diskutiert worden[18], und es ist zu hoffen, daß damit einige der Schwierigkeiten der Quantenchemie gemildert werden können. Aber man darf sich heute vielleicht schon fragen, ob die Schrödingersche ψ-Funktion, die ja selbst *keine direkte* physikalische Bedeutung besitzt, wirklich das der Quantenchemie angemessene mathematische Hilfsmittel ist. Mit der Einführung der reduzierten Dichtematrizen im Jahre 1955[19] wurde es evident, daß die ψ-Funktion viel mehr Information über ein Molekül enthält, als den Chemiker je interessieren wird. Ohne Zweifel werden in den nächsten Jahren die Zweiteilchen-Dichtematrizen *die* Rolle übernehmen, die bisher die Wellenfunktionen in der Quantenchemie gespielt haben.

Möglicherweise werden wir aber noch viel weiter gehen müssen und *alle* nicht direkt beobachtbaren Größen aus der Quantenchemie eliminieren. Mit Hilfe der Informationstheorie kann man abschätzen, wieviel Information in einer Wellenfunktion oder auch nur in einer Zweiteilchen-Dichtematrix enthalten sein muß, damit sie die Berechnung beliebiger Observablen mit einer vorgegebenen, minimalen Genauigkeit erlaubt. Solche Abschätzungen sind schwierig und wurden bisher leider noch nie exakt durchgeführt. Aber alle Abschätzungen geben immer das Resultat, daß die Information, die in einer für den Chemiker interessanten Wellenfunktion eines komplizierteren Moleküls enthalten sein muß, alle vernünftigen Grenzen überschreitet. Das heißt, daß es auf der ganzen Welt nicht genügend Papier geben wird, um eine gute Wellenfunktion eines komplizierten Moleküls numerisch zu tabellieren. Wir müssen daher vorsichtig sein und versuchen, unsere Ziele nicht völlig unrealistisch zu stecken. Es ist gar nicht so sicher, daß das Problem, eine allgemein gute Wellenfunktion für ein kompliziertes Molekül zu finden, *für uns* eine sinnvolle Fragestellung ist. Sinnvolle Fragen sind dagegen Fragen nach den Erwartungswerten von Observablen. Wenn wir uns z. B. für die Suszeptibilität eines Moleküls interessieren, so sollten wir versuchen, diese Größe direkt zu berechnen und nicht über den Umweg über die ψ-Funktion. Oder wenn wir uns für die Resonanzfrequenzen einer spektroskopischen Messung interessieren, sollten wir diese vielleicht besser direkt berechnen und nicht über den Umweg der experimentell nicht direkt beobachtbaren Energieeigenwerte. Gerade für die zwei erwähnten Beispiele sind solche direkten Methoden der Quantenmechanik bekannt[20], und wir haben einige Hoffnung, daß für alle Observablen direkte Methoden zur Ermittlung der Erwartungswerte gefunden werden können.

Der Einsatz der elektronischen High-Speed-Computers wird die Bestimmung vieler wichtiger physikalisch-chemischer Eigenschaften der einfachsten Moleküle, Radikale und Stoßkomplexe erlauben. Doch werden auch die glänzendsten numerischen Resultate den Chemiker nie völlig befriedigen, es bleibt immer noch der Wunsch nach dem Verständnis der Phänomene. Nach Niels Bohr heißt «eine Theorie verstehen» nichts anderes als «sich an eine Theorie gewöhnen». Man kann sich aber nur an eine Theorie gewöhnen, wenn sie mit ganz wenigen fundamentalen Begriffen arbeitet. Die vergangenen fünfunddreißig Jahre haben uns wohl hinlänglich gezeigt, daß diese fundamentalen Konzepte nicht einfach den erfolgreichen empirischen Theorien entnommen werden können. Alle älteren Bemühungen, die semiempirischen Theorien der Quantenchemie auf exakter quantenmechanischer Grundlage zu rechtfertigen, sind wohl als gescheitert zu betrachten. In diesem Zusammenhang scheint es bemerkenswert, daß die Untersuchung der mathematischen Struktur der Zweielektronen-Wechselwirkungen zwangslos zu Resultaten führte, die der Lewisschen Elektronenpaartheorie entsprechen. Wir verstehen zwar heute unter einem Zweier-Cluster etwas anderes als Lewis unter einem Elektronenpaar, aber abgesehen davon kann man ohne Übertreibung sagen, daß die Lewisschen Ideen erst vor zwei Jahren ihren Platz in der strengen Quantenchemie gefunden haben[16].

Eine der auffallendsten Tatsachen der Chemie ist der hohe Grad der *Invarianz* von Eigenschaften, den Atomgruppen innerhalb eines Moleküls bei den verschiedensten nichtkonjugierten chemischen Verbindungen zeigen. Diese «chemische Invarianz» ist das Fundament aller empirischen und semiempirischen Theorien der chemischen Bindung und durch die Erfahrung millionenfach belegt. In engem Zusammenhang damit steht die oft beobachtete Additivität von Gruppeneigenschaften. Weiter haben uns die semiempirischen Theorien durch ihre Erfolge gelehrt, daß überraschend viele Eigenschaften bereits ganz wesentlich durch die topologische Struktur[21] der Moleküle gegeben sind. Eine strenge theoretische Rechtfertigung solcher Regeln und vor allem ihre Vertiefung wird eine wichtige Zukunftsaufgabe der Quantenchemie sein. Dank den modernen mathemati-

[18] H. F. Weinberger, *J. Res. Nat. Bur. Stand. 64B* (1960) 217. H. Preuss, *Z. Naturforsch. 16a* (1961) 598. L. Jansen, *Battelle Techn. Rev. 1961* (Sept./Oct.) A. Frömann und G. G. Hall, *J. Mol. Spectroscopy 7* (1961) 410. A. A. Frost, R. E. Kellogg, B. M. Gimarc und J. D. Scargle, *J. Chem. Physics 35* (1961) 827.

[19] K. Husimi, *Proc. Physic. Math. Soc. Japan 22* (1940) 264. R. McWeeny, *Proc. Roy. Soc. A 232* (1954) 114. P. O. Löwdin, *Physic. Rev. 97* (1955) 1474. R. McWeeny, *Rev. Mod. Physics 32* (1960) 335. D. ter Haar, *Rep. Progr. Physics 24* (1961) 304.

[20] R. P. Feynman, *Physic. Rev. 97* (1955) 660. M. Namiki, *Progr. Theor. Physics 22* (1959) 453, 740, *23* (1960) 180, 182, 526, 527. H. Primas und Hs. H. Günthard, *Helv. Physica Acta 31* (1958) 413. C. N. Banwell und H. Primas, *Molecular Physics 1962* (in the press).

[21] K. Rüdenberg, *J. Chem. Physics 34* (1961) 1884.

schen Methoden, wie z.B. der Störungstheorie unendlicher Ordnung, sind heute *formale* Lösungen des Mehrteilchenproblems der Quantenchemie bekannt[17]. Wenn auch die formalen Lösungen kaum eine numerische Auswertung erlauben, so dürften sie sich doch vorzüglich für das Studium des *allgemeinen Charakters* und der *inneren Struktur* der quantenchemischen Probleme eignen.

Wegen den großen mathematischen Schwierigkeiten hat sich die Quantenchemie bisher hauptsächlich auf die stationären Eigenschaften der Moleküle konzentriert. Zur Behandlung *zeitabhängiger* Phänomene stehen uns heute ebenfalls neue mathematische Hilfsmittel zur Verfügung, die noch kaum auf chemische Probleme angewandt wurden. Auf dem Gebiet der Theorie der *chemischen Reaktionen*[22] wird die Quantenchemie der Zukunft berufen sein, fundamental neue Einsichten zu liefern, die auf rein empirische Weise kaum zugänglich sind.

Jeder Fortschritt der Quantenchemie wird sich in kürzester Zeit in Technik, Experimentalchemie und Biologie reflektieren. Aber es wird noch ein sehr weiter und harter Weg sein, um das endgültige Ziel der Quantenchemie auch nur in Sichtweite zu bekommen. Unter allen Umständen muß vermieden werden, daß die getrennten Richtungen I und II der Quantenchemie weiter auseinander divergieren, und sich mit ihren Spezialproblemen begnügen. Eine fruchtbare Entwicklung der Quantenchemie wird im höchsten Maße von einer intensiven Wechselwirkung zwischen Theorie und Experiment abhängen. Die mathematisch-physikalische Richtung wird sich in Zukunft wieder vermehrt um das ungeheure Erfahrungsmaterial der Chemie kümmern und die Intuition der Chemiker zu ihrem Vorteil ausnützen müssen. Die empirischen Chemiker werden sich aber vermehrt den abstrakten mathematischen Begriffsbildungen zuwenden müssen und diese nicht nur als notwendiges Übel betrachten. Die mathematischen Methoden gehören eben wesentlich zur Darstellung der Quantenchemie, und eine naturwissenschaftliche Theorie ist erst dann voll zu beherrschen, wenn ihr mathematischer Kern ganz herausgeschält ist. Entscheidende Fortschritte in der Quantenchemie größerer Moleküle werden wir erst dann machen können, wenn es gelingt, das abstrakt mathematisch-physikalische Denken mit der empirisch-intuitiven Arbeitsweise der Chemie in engen und fruchtbaren Kontakt zu bringen. Diese Vermittlerrolle zu übernehmen, wird eine der vornehmsten Aufgaben der modernen physikalischen Chemie sein.

[22] S. Glasstone, K. Laidler und H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, New York 1941. S. Golden, *Nuovo Cimento*, No. 3 del Supplemento al [X], *15* (1960) 1.

Literatur

Die Zitate beschränken sich auf einige neuere Arbeiten. Hinweise auf die außerordentlich umfangreiche Literatur der Quantenchemie der letzten fünfundreißig Jahre sind in den zitierten Arbeiten zu finden und in den Bibliographien von

J. S. Slater, *Electronic Structure of Atoms and Molecules*, MIT, Solid State and Molecular Theory Group, Technical Report No. 3, February 15, 1953, NP-4541 (über 700 Referenzen aus der Periode 1927–1952).

L. Kasha und M. Kasha, *Molecular Electronic Bibliography*, Vol. 1, Publishers Press, Inc., Tallahassee (Florida) 1958, (1540 Referenzen von siebzehn Hauptautoren der Quantenchemie bis 1955).

H. Yoshizumi, Correlation Problem in Many-Electron Quantum Mechanics, II, Bibliographical Survey of the Historical Development with Comments, *Adv. Chem. Physics 2* (1959) 323.

Ann. Rev. Physic. Chem. 1 (1950) bis *12* (1961).