

Theoretische Chemie = Quantenchemie ?

Rezension des Buches

Karl Jug

Zweihundert Jahre Entwicklung der Theoretischen Chemie im deutschsprachigen Raum

Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 2015.

295 Seiten,

brosch. 29,99 €, ISBN 978-3-662-43364-5,

E-Book 22,99 €, ISBN 978-3-662-43365-2.

Theoretische Chemie – im weitesten Sinne – behandelt Probleme der Chemie mit Mitteln der Mathematik und theoretischen Physik und entwickelt dabei eigene Methoden. Allein bei der üblichen Beschränkung auf Probleme auf molekularer Ebene existiert eine große Vielfalt an Themen im qualitativen wie quantitativen Bereich. Die quantitative Seite hinsichtlich Struktur und Eigenschaften von Molekülen wird in der Regel im Rahmen der (zeitunabhängigen) Quantenchemie behandelt, also durch Anwendung der Quantentheorie auf Moleküle, seien sie isoliert, auf Oberflächen, in Festkörpern oder in äußeren Feldern. Die Untersuchung chemischer Reaktionssysteme ist Gegenstand der (zeitabhängigen) Quantenreaktionsdynamik. Für spezielle Fragestellungen der theoretischen Chemie wie Auswahlregeln der Spektroskopie, klassenspezifische Eigenschaften und kristallchemische Probleme werden Methoden der Gruppen- und Darstellungstheorie verwendet, für kombinatorische oder topologische Aspekte von Molekülen stehen graphentheoretische Methoden zur Verfügung, für die Behandlung größerer Moleküle und molekularer Systeme werden zusätzlich molekulardynamische Methoden und Analysemethoden der mathematischen Statistik eingesetzt. Nicht zuletzt: Weil Molekülen außer quantenmechanischen auch klassische Eigenschaften wie eine Struktur zugeordnet werden können, bedarf es grundsätzlicher Untersuchungen zur Beschreibbarkeit von Molekülen durch die Quantentheorie in der herkömmlichen Formulierung. Quantenchemie ist also nur eine Teildisziplin der theoretischen Chemie, wenn auch eine höchst wichtige und mächtige.

Auf der Basis seines „Genealogie-Projektes Theoretische Chemie“ versucht der Autor, einen systematischen Überblick über die Entwicklung dieser Wissenschaft im deutschsprachigen Raum mit Schwerpunkt auf der Quantenchemie zu geben. Den Fortschritt der Ideen und Methoden von den Ursprüngen her beschreibt der Autor einesteils anhand von einzelnen Arbeiten, Querverbindungen und Bemühungen der Beteiligten bis heute, andernteils anhand eines Überblicks über Forschungsrichtungen wie semiempirische, ab initio- und Dichtefunktionalmethoden und deren Anwendungen. Dazu kommen Hinweise auf Simulationsmethoden und die Quantenreaktionsdynamik. Wer sich für die Entwicklung dieser Fachgebiete mit Schwerpunkt Quantenchemie in Deutschland, Österreich und der Schweiz interessiert, d.h. an der schon fast ein Jahrhundert währenden Arbeit, dem sei das Buch empfohlen. Einige Mängel sind jedoch nicht zu übersehen, auf die im Folgenden eingegangen wird. Hinweise auf Literaturstellen im Buch werden mit Ref. [...] angegeben.

Vor einer detaillierten Besprechung werden die Besonderheiten zusammengefasst: Der Versuch einer Begriffsbestimmung der theoretischen Chemie fehlt im Buch; ein irreführender Titel ist die Folge. Der Schwerpunkt des Buches liegt auf der Quantenchemie; der Themenbreite der theoretischen Chemie trägt es nicht Rechnung. Der Autor, der selbst auf dem Gebiet semiempirischer quantenchemischer Verfahren arbeitete, entgeht nicht der Gefahr, Wissenschaftler subjektiv zu bewerten und Arbeiten, die ihm randständig erscheinen, negativ zu beurteilen; diese Einstellung bestimmt den Tenor des Buches. Die Geringschätzung qualitativer und grundsätzlicher Erkenntnisse kommt an vielen Stellen des Buches zum Ausdruck. Die Sicht auf die deutschsprachige Lehrbuchliteratur der theoretischen Chemie ist einseitig.

Kapitel 2, *Theoretische Chemie im 19. Jahrhundert*, beginnt mit der Feststellung: „Die Theoretische Chemie hat eine mehr als zweihundert Jahre alte Tradition in der Chemie.“ (S.3) Begründet wird diese Feststellung mit entsprechenden Titeln von Lehrbüchern, z.B. dem dreibändigen „Handbuch der theoretischen Chemie“ von L. Gmelin, das in erster Auflage in den Jahren 1817-1819 erschien, das aber der Erfassung des chemischen Wissensstandes galt, also mit theoretischer Chemie – selbst im weitesten Sinne – nur den Namen gemein hat. Erst Ende des 19. Jahrhunderts bildete sich die physikalische Chemie heraus, die die experimentelle und theoretische Untersuchung von Eigenschaften und Verhalten chemischer Systeme zum Gegenstand hat. Bücher wie die von W. Nernst (1893) und W. Vaubel (1903) schließen die Chemie an die Physik an und tragen dementsprechend „theoretische Chemie“ im Titel (S. 10 f). Der dabei gemeinte theoretische Teil der physikalischen Chemie ist nach heutigem Verständnis mit der theoretischen Chemie auf molekularer Ebene über die statistische Mechanik verbunden. Das Kapitel dient also der allmählichen Umdeutung des Begriffs Theoretische Chemie im 19. Jahrhundert.¹

Kapitel 3, *Die Ursprünge der modernen Theoretischen Chemie aus der Physik*, beleuchtet den historischen Hintergrund der Entwicklung der Quantenchemie, also einer Teildisziplin der theoretischen Chemie, indem die Wegbereiter der Physik des 20. Jahrhunderts vorgestellt werden: Planck, Einstein, Bohr, Sommerfeld, de Broglie, Heisenberg, Born, Jordan, v. Laue, Schrödinger. Schließlich werden die entscheidenden Arbeiten von Born und Oppenheimer, von Heitler und London und von Hund, sämtlich aus dem Jahr 1927, genannt, mit denen „der Weg frei [war] für die Anwendung der Quantenmechanik in der Chemie“ (S. 21). Die Arbeiten von Hückel und Hellmann² werden zu Recht ausführlich gewürdigt. Es ist aber bezeichnend, dass beispielsweise Bethes Arbeit von 1929 über die „Termaufspaltung in Kristallen“³ nicht erwähnt wird, obwohl diese Arbeit ebenfalls ein „wichtiger Meilenstein in der Entwicklung“ der theoretischen Chemie war,⁴ aber vor allem gruppen- und darstellungstheoretische Methoden verwendet. Auch die für die Spektroskopie wegweisenden und zunächst ebenfalls auf Deutsch erschienenen Arbeiten von Wigner und Herzberg – spätere Nobelpreisträger wie Bethe – hätten erwähnt werden sollen.

In Kapitel 4, *Die Gründungsphase der modernen Theoretischen Chemie aus der Chemie*, werden die Repräsentanten dieser Phase aus dem deutschsprachigen Raum vorgestellt, u.a. Bingel, Förster, Haberditzl, Hartmann, Heilbronner, Hofacker, Kuhn, Labhart, Polansky, Preuß, Ruch. Schon H. Hartmann, des Autors Doktorvater, der „sein Institut für Physikalische Chemie [in Frankfurt/Main] zu einem international anerkannten Zentrum für Theoretische Chemie erweitert“ hatte (S. 36), hat sich gegen eine Beschränkung der theoretischen Chemie gewandt. Bei ihm ist der Begriff Theoretische Chemie noch allgemein gefasst. Man lese dazu seinen – vom Autor nicht erwähnten – Beitrag „Die

Behandlung quantentheoretischer Modelle für die Chemie“.⁵ Dort heißt es: „Der Chemiker möchte verstehen, warum eine bestimmte Eigenschaft sich beim systematischen Durchgehen einer Stoffklasse in bestimmter Weise ändert“, was die Quantenchemie gerade nicht leisten könne, weil für sie „jedes Molekül zu einem Spezialproblem“ werde. In der Tat lassen Ergebnisse in Form von Zahlenwerten, ob experimentell oder theoretisch gefunden, in der Regel keine Beziehungen erkennen, es sei denn, man weiß – z.B. aus Symmetrieüberlegungen –, welche Beziehungen zwischen entsprechenden Werten bestehen können.

Die Form derartiger Beziehungen kann beispielsweise für skalare, pseudoskalare und beliebige andere tensorielle Eigenschaften von Molekülen einer Molekülklasse mit gemeinsamem Gerüst bestimmter Symmetrie (wie bei Methanderivaten) durch algebraische Untersuchungen abgeleitet werden. Einen solchen klassenspezifischen Aspekt hat der 2015 verstorbene E. Ruch mit seinen Arbeiten zur Chiralität behandelt. Sie aber werden vom Autor nicht angemessen gewürdigt. Der Vorwurf (S. 38, 103), Ruch habe die formalen Ansätze für die semiempirische Beschreibung des optischen Drehwinkels nicht durch Anwendungen belegt, ist falsch.⁶ Dass Kritik an diesen Arbeiten auf einer „Fehleinschätzung der Theorie“ beruhte, wie Ruch nachwies,⁷ wird vom Autor nicht erkannt (vgl. S. 103). Hartmann dagegen hat Ruch mit den Worten unterstützt: „Der Erfolg, mit dem quantitatives Denken ... praktiziert worden ist, wurde mehr und mehr als Beweis dafür angesehen, daß nur Quantitäten als naturwissenschaftlich zulässige und wertvolle Begriffe anzusehen sind. Ohne Zweifel signalisiert dieser Vorgang eine Degeneration des naturwissenschaftlichen Denkens überhaupt.“⁸ Eine weitere grundlegende Arbeit von Ruch zur Homochiralität wird nicht einmal erwähnt.⁹ Andere algebraische Untersuchungen, z.B. die des elektrischen Dipolmomentes von Methanderivaten, konnten ebenfalls durch Vergleich mit experimentellen Daten belegt werden.¹⁰ Dass beim Vergleich experimenteller Daten mit algebraisch begründeten Formeln, die aus allgemeinen Ansätzen mittels vereinfachender Annahmen entstehen, Abweichungen auftreten, ist nicht anders zu erwarten. Verbesserte Näherungsansätze können eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment gewährleisten. Dieses Phänomen tritt auch bei den semiempirischen Ansätzen der Quantenchemie oder den Dichtefunktionalmethoden auf.

Die geringe Resonanz auf solche vom *Mainstream* der theoretischen Chemie abweichende Arbeiten kommt auch in Kapitel 5, *Die Etablierung an den Universitäten*, zum Ausdruck. Sie trifft beispielsweise auf die äußerst anregende und laut P. Feyerabend „fruitful collaboration of science, philosophy and abstract mathematics“ des inzwischen ebenfalls verstorbenen H. Primas in Zürich zu.¹¹ Wenn der Autor schreibt, dass solche Beschäftigung Primas den „Blick auf die ... Anwendung der Theorie in der Chemie versperrt und damit die Akzeptanz der Theoretischen Chemie innerhalb der Chemie nicht gefördert“ habe (S. 108), so macht das deutlich, dass für den Autor Theorie in der Chemie Beschränkung auf die unmittelbare Anwendung, d.h. die quantitative Seite, heißt. Die nur langsame Akzeptanz der theoretischen Chemie unter den Chemikern hängt sicher mit anderen Gründen zusammen, denen nachzugehen eine interessante Aufgabe wäre, als Primas dafür mitverantwortlich zu machen. Bemühungen wie die von Primas um die Klärung grundsätzlicher Fragen können nicht hoch genug geschätzt werden; schließlich können davon neue Einsichten gewonnen werden, die weit über die Bedeutung von Fortschritten im quantitativen Bereich hinausgehen. Die Gefahr, die in der Beschränkung der Aufgabenstellung der theoretischen Chemie auf die Erzielung von Zahlenwerten für einzelne Moleküle besteht, liegt auf der Hand.

Andere Entwicklungsstränge der theoretischen Chemie wie die Graphentheorie finden zwar im Zusammenhang mit Namen wie H.H. Günthard, H. Primas und O.E. Polansky Erwähnung, ihre Bedeutung für die Chemie wird aber nicht thematisiert. Hierher gehören u.a. auch das vom Autor nicht erwähnte Buch von H.-G. Bartel über „[Diskrete] Mathematische Methoden in der Chemie“¹² mit einem ausführlichen Kapitel zur Graphentheorie sowie Arbeiten zur Abzählung und Konstruktion von Stereoisomeren.¹³

Die selektive Sicht auf Lehrbücher der theoretischen Chemie wird besonders deutlich darin, dass der – auf dem Stand der 1970er und 1980er Jahre durch fachliche Gründlichkeit und Breite ausgezeichnete – fünfbändige Lehrgang „Quantenchemie“ nicht als Gesamtwerk vorgestellt wird, wenn auch die einzelnen Bände im Zusammenhang mit ihren Autoren genannt werden.¹⁴ Und das, obwohl dieser Lehrgang im deutschsprachigen Raum als einzig verfügbares Handbuch auf dem Gebiet der Quantenchemie eine beeindruckende Bereicherung für Lehre und Forschung war und ist und seine Würdigung zum vorliegenden Buch mit Schwerpunkt Quantenchemie nicht besser hätte passen können. (Ein dreibändiges englisch-sprachiges „Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry“ unter Berücksichtigung neuester Entwicklungsrichtungen der Quantenchemie wurde erst 2003 von S. Wilson herausgegeben.¹⁵) Dagegen wird das auf die Quantenchemie fokussierte, aber mit dem umfassenden Titel „Einführung in die Theoretische Chemie“ versehene Lehrbuch von W. Kutzelnigg¹⁶ deutlich positiver gewertet als die zwei Bände von L. Zülicke aus dem genannten Lehrgang. (vgl. S. 80 und S. 123)

Für den Autor scheinen ausschließlich die quantitative Richtung der theoretischen Chemie und die Förderung ihrer Entwicklung von maßgeblichem Wert zu sein. Urteile über Kollegen und deren Arbeiten werden dementsprechend mitunter nach sehr persönlichem und nicht nachvollziehbarem Gutdünken verteilt. Zu der sehr persönlich geprägten Sicht des Autors passen weitere Beobachtungen: Wörter wie „Erfolg“ und „erfolgreich“ kommen im Buch sehr häufig vor, wobei Erfolg vorzugsweise in der Verbesserung von Rechenmethoden gesehen wird. Dieser Vorwurf wird nicht nur hier erhoben. So bezeichnet beispielsweise I.N. Levine in seinem Lehrbuch „Quantum Chemistry“¹⁷ das Urteil des Autors, die Extended Hückel-Methode sei „obsolete“¹⁸ als „too harsh“, und zwar mit ähnlicher Begründung, wie sie oben angeführt wurde, nämlich der mangelnden Bereitschaft, qualitative Einsichten zu würdigen. Levine schreibt: „... the EH method has been used by Hoffmann and others to provide valuable qualitative insights into chemical bonding“. Allerdings revidiert der Autor auf S. 136 seines Buches seine Meinung nach mehr als 30 Jahren, wenn er schreibt: „Die Idee solcher Modelle war es, aufwendige Rechnungen zu vermeiden und damit einfache, qualitativ interpretierbare Ergebnisse zu erzielen. ... Dies gilt auch für die von Roald Hoffmann konzipierte Extended-Hückel-Methode (EHT).“

Die übrigen Kapitel geben einen Überblick über folgende Themen: Kapitel 6, *Nationale und internationale Akzeptanz*, behandelt die Ausbildung der Forschungsrichtungen semiempirische Methoden, ab initio-Methoden einschließlich relativistischer Effekte, Dichtefunktionalmethoden und Molekulardynamik, Greensche Funktionen und vibronische Kopplung sowie Simulationsmethoden einschließlich der Anwendungen auf Moleküle, Reaktionsdynamik, Spektroskopie, Oberflächen und Katalyse sowie Festkörper. Der vollen Breite der Forschung wird allerdings auch hier nicht Rechnung getragen. Außer den erwähnten Arbeiten von van Gunsteren zu Simulationsmethoden hätten beispielsweise auch die umfangreichen Arbeiten von I. Ugi zu den „First Mathematical Based Multi-

purpose Problem-solving Computer Programs for Chemistry“, ¹⁹ von J. Gasteiger zur Chemoinformatik ²⁰ und von A. Klamt zu Lösungsmittelleffekten ²¹ Erwähnung und Würdigung finden sollen (siehe das Addendum). Kapitel 7, *Weitere Entwicklung bis heute*, behandelt die Arbeitsgebiete von etwa vierzig Wissenschaftlern und Wissenschaftlerinnen im Fach Theoretische Chemie aus den letzten dreißig Jahren, die Professuren oder Leitungsstellen an wissenschaftlichen Instituten innehaben. Die Kapitel 8-12 sind der Zeitschrift *Theoretica Chimica Acta*, den *Sommerschulen* und ausgewählten *Symposien für Theoretische Chemie* sowie der *Arbeitsgemeinschaft* und dem *Informationsblatt Theoretische Chemie* gewidmet. Tabellarische Übersichten über Vertreter der theoretischen Chemie in Deutschland, Österreich und der Schweiz, über die Symposien u.a. sowie eine Liste mit knapp 1500 Literaturzitate (incl. zahlreicher Hinweise auf Wikipedia-Artikel), eine beachtliche Fundgrube, beschließen das Buch.

Damit liegt ein detailreiches Who is Who der Quantenchemie und verwandter Gebiete im deutschsprachigen Raum, vorwiegend an den Universitäten, vor. Wünschenswert bleiben jedoch eine weniger subjektiv gefärbte und ihrer Themenbreite angemessenere Geschichte der theoretischen Chemie, ihrer Spezialdisziplinen und deren Anwendung auf chemische Probleme sowie die Geschichte ihrer Akzeptanz durch die Chemiker. Begünstigt durch die Entwicklung der Computer und die erfolgreiche Erklärung und Voraussage molekularer Eigenschaften, wurde die theoretische Chemie an zahlreichen Universitäten auf Quantenchemie oder Quantenreaktionsdynamik reduziert. Die geringe Popularität anderer Disziplinen der theoretischen Chemie ist auch Folge einer abwertenden Beurteilung, wie sie im vorliegenden Buch zum Ausdruck kommt.²² Das Interesse an einer größeren Vielfalt der in der theoretischen Chemie eingesetzten Methoden war eine Zeitlang ausgeprägter und ist es neuerdings wieder. Seit vielen Jahren werden in Deutschland auch andere Entwicklungsrichtungen in der theoretischen Chemie als die bisher angesprochenen verfolgt. Als Beispiele seien stellvertretend erwähnt: Arbeiten zum Ladungs- und Energietransfer in molekularen Systemen,²³ Untersuchungen zu konzentrierten Elektronen- und Kernflüssen,²⁴ Arbeiten auf der Basis der Permutationsinversionsgruppe²⁵ und deren Anwendung auf Kernspinisomere.²⁶ Im Zusammenhang mit den oben erwähnten Arbeiten von Ugi, Gasteiger und Klamt wären auch die heutige Akzeptanz, Nutzung und Weiterentwicklung von Methoden der theoretischen Chemie in der Industrie eine eigene Untersuchung wert.

Zur Aufklärung der Vielzahl chemischer Zusammenhänge hat bereits Ugi, Vertreter der organischen Chemie, bemerkt: „Quantum chemistry helps to understand many facts and phenomena in chemistry, and – with the aid of computers – yields numbers that can be compared with numerical results of measurements involving well-defined chemical systems. Clearly, quantum chemistry is not able to directly solve classical chemical problems with a strong combinatorial aspect. Nevertheless, the terms *theoretical chemistry* and *quantum chemistry* are often used as synonyms. *Theoretical chemistry* ought to be a discipline that encompasses all conceptual, formal and logic based approaches to chemistry.“ (vgl. Anm.19) Und der Theoretiker Primas hat angemahnt: “In exact sciences, every theory has a philosophical, mathematical and empirical content. All these three aspects are equally important; if we neglect one of them, we sooner or later get into difficulties.“ ²⁷

Addendum. Das im Juli 2015 erschienene Lehrbuch von L. Zülicke mit dem Titel „Molekulare Theoretische Chemie“ ²⁸ enthält außer den Grundlagen der Quantenchemie und Reaktionsdynamik einen ausführlichen Teil zur Modellierung und Simulation molekularer Systeme (Kraftfeldmodelle, Simulation von Vielteilchensystemen, Chemoinformatik, Chemodesign). Damit wird der sogenannten Computer-

chemie („Gewinnung, Darstellung und Anwendung chemischen Wissens unter Einsatz computer-gestützter daten- bzw. informationsverarbeitender Verfahren“) der Stellenwert eingeräumt, den sie für Chemie und Biochemie besitzt. Sie ist in den letzten Jahrzehnten zu einer bedeutenden Teildisziplin der theoretischen Chemie geworden, was implizit durch die Verleihung des Nobelpreises 2013 an M. Karplus, M. Levitt und A. Warshel mitgewürdigt wurde.

Anmerkungen und Literatur

¹ Weiteres zur Entwicklung der theoretischen Chemie z.B. bei H.-G. Bartel, *Theoretische Chemie im Wandel*, spectrum 19 (1988/10) 22-24; Akademie der Wissenschaften der DDR.

² Siehe auch die Neuauflage der deutschen Fassung von Hellmanns Lehrbuch: D. Andrae, Hrsg., *Hans Hellmann, Einführung in die Quantenchemie*, Springer Spektrum, 2015.

³ H. Bethe, *Termaufspaltung in Kristallen*, Ann. Physik, Leipzig, 3 (1929) 133-208.

⁴ Siehe dazu Ref. [298]: W. Haberditzl, *Komplexchemie*, Hüthig, 1980, S.5.

⁵ H. Hartmann, *Die Bedeutung quantentheoretischer Modelle für die Chemie*, Sitzungsberichte der wissenschaftlichen Gesellschaft an der Johann Wolfgang Goethe – Universität Frankfurt/Main, Bd.2, Jahrgang 1963, Nr.5, 151-168, erschienen bei Steiner, Wiesbaden 1965, 5-22.

⁶ Vgl. z.B. die vom Autor nicht erwähnte Arbeit E. Ruch, W. Runge, G. Kresze, *Experimentelle Prüfung von Näherungsansätzen für Chiralitätsfunktionen am Beispiel der optischen Aktivität von Allen-Derivaten im Transparenzgebiet*, Angew. Chem. 85 (1973) 10-15, Angew. Chem. intern. Edit. 12 (1973) 20-25. Dort wird die erfolgreiche semiempirische Beschreibung experimenteller Daten für den optischen Drehwinkel von Allenderivaten mit dem algebraisch bestimmten einfachen Näherungsansatz $(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_4)$ diskutiert.

Zur weiteren Überprüfung von Näherungsansätzen für Chiralitätsfunktionen für den optischen Drehwinkel an einer Reihe von Allen- und Methanderivaten, aromatischen Spiranen und [2.2]Metacyclophan-Derivaten vgl. W. Runge, G. Kresze, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 5597-5603; W.J. Richter, B. Richter, E. Ruch, Angew. Chem. 85 (1973) 21-27, Angew. Chem. intern. Edit. 12 (1973) 30-36; H. Neudeck, K. Schlögl, Chem. Ber. 110 (1977) 2624-2639; D. Haase, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82 (1978) 436-440.

⁷ Ref. [781]: E. Ruch, *Über die Fehleinschätzung der Theorie, eine Stellungnahme zur Kritik in den vorangehenden Beiträgen von H. Keller, E. Langer, H. Lehner und G. Derflinger*, Theoret. Chim. Acta 49 (1978) 107-112.

⁸ H. Hartmann, *Bemerkungen des Herausgebers zu den Abhandlungen von H. Keller, E. Langer, H. Lehner, G. Derflinger ... , E. Ruch ...*, Theoret. Chim. Acta 49 (1978) 113-114; im Anschluss an die Referenz in Anm. [7].

⁹ E. Ruch, *Homochiralität als Klassifizierungsprinzip von Molekülen spezieller Molekülklassen*, Theoret. Chim. Acta 11 (1968) 183-192.

¹⁰ D. Haase, *Cluster expansion of molecular tensor properties: electric dipole moments of methane derivatives*, Chem. Phys. 161 (1991) 403-418. Siehe dort z.B. eine Relation für die Absolutwerte elektrischer Dipolmomente von Methanderivaten: $m(CX_3Y) + m(CXY_3) = 3^{1/2} \times m(CX_2Y_2)$. Derartige Additionstheoreme sind nützliche Kriterien zum Test verschiedener Approximationen.

Siehe auch Ref. [693]: D. Haase, C. Krumrey, *Estimation of fundamental frequencies of perhalogenated ethylenes in terms of molecular fragment contributions*, J. Chem. Phys. 104 (1996) 6435-6443.

¹¹ P. Feyerabend in Ref. [835]: H. Primas, *Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism*, Springer, 1981, S.VIII.

-
- ¹² H.-G. Bartel, *[Diskrete] Mathematische Methoden in der Chemie*, Spektrum Akad. Vlg., 1996.
- ¹³ Stellvertretend seien aus der von Polansky gegründeten Zeitschrift MATCH – Communications in Mathematical and in Computer Chemistry folgende Artikel zitiert:
R. Grund, A. Kerber, R. Laue, *MOLGEN, ein Computeralgebra-System für die Konstruktion molekularer Graphen*, MATCH 27 (1992) 87-131.
T. Wieland, *Erzeugung, Abzählung und Konstruktion von Stereoisomeren*, MATCH 31 (1994) 153-203.
- ¹⁴ Quantenchemie – Ein Lehrgang, 5 Bände, erschienen bei Hüthig:
Ref. [973]: Bd.1, L. Zülicke, *Grundlagen und allgemeine Methoden*, 1973.
Ref. [974]: Bd.2, L. Zülicke, *Atombau, chemische Bindung und molekulare Wechselwirkungen*, 1985.
Ref. [994]: Bd.3, M. Scholz, H.-J. Köhler, *Quantenchemische Näherungsverfahren und ihre Anwendung in der organischen Chemie. Einführung in die semiempirischen LCAO-MO-Verfahren*, 1981.
Ref. [298]: Bd.4, W. Haberditzl, *Komplexverbindungen*, 1979.
Ref. [1025]: Bd.5, H.-J. Glaeske, J. Reinhold, P. Volkmer, *Ausgewählte mathematische Methoden der Chemie*, 1986.
- ¹⁵ S. Wilson, ed., *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*, Vol.1: Fundamentals, Vol.2: Molecular Electronic Structure, Vol.3: Molecules in the Physico-chemical Environment – Spectroscopy, Dynamics and Bulk Properties, Wiley, 2003.
- ¹⁶ Ref. [608]: W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, 2 Bände, 2. Aufl., Vlg. Chemie, 1992, 1994.
- ¹⁷ I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, Pearson, 6. ed., 2009, p.661.
- ¹⁸ K. Jug, *Quantum Chemical Methods and Their Applications to Chemical Reactions*, Theoret. Chim. Acta 54 (1980) 263-300. Dort heißt es auf S.266 über die EH-Methode: „The method is now obsolete and we will not discuss it further“.
- ¹⁹ J. Bauer, E. Fontain, I. Ugi, *IGOR and RAIN – the First Mathematically Based Multipurpose Problem-solving Computer Programs for Chemistry and their Use as Generators of Constitutional Formulas*, MATCH 27 (1992) 31-47. Das Zitat im letzten Absatz des Textes vor dem Addendum ist dem einleitenden Abschnitt mit der Überschrift „Theoretical Chemistry?“ entnommen.
- ²⁰ J. Gasteiger, T. Engel, Hrsg. *Chemoinformatics: A Textbook*, Wiley-VCH, 2003.
J. Gasteiger, Hrsg., *Handbook of Chemoinformatics: From Data to Knowledge*, 4 Bände, Wiley-VCH, 2003.
- ²¹ A. Klamt, *20 Jahre COSMO – Ein persönlicher Rückblick*, Information Theoretische Chemie, August 2015, 4-10, hrsg. von R. Mitric, B. Engels, V. Engel, Julius-Maximilians Univ. Würzburg. Vgl. die dort geäußerte Enttäuschung über die „Resonanz der theoretischen Chemie auf die COSMO-RS Methode.“, obwohl es gelungen sei, „vielen Anwendern in Industrie und öffentlicher Forschung ein robustes Werkzeug zur Berechnung von Molekülen in flüssigen Phasen zur Verfügung zu stellen, ...“ Siehe auch die dort angegebene Literatur.
- ²² Vgl. die abwertende Beurteilung der Hückelschen MO-Theorie durch Pauling; siehe dazu K. Buttker, *Widersprüche der Entwicklung – Entwicklung der Widersprüche: Die Herausbildung der Quantenchemie im Blickfeld philosophischer Analyse*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 85 ff.
- ²³ V. May, O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, Wiley-VCH, 1. ed. 1999, 3. ed. 2011.
- ²⁴ D. Andrae, I. Barth, T. Bredtmann, H.-C. Hege, J. Manz, F. Marquardt, B. Paulus, *Electronic Quantum Fluxes during Pericyclic Reactions Exemplified for the Cope Rearrangement of Semibullvalene*, J. Phys. Chem. B 2011, 115, 5476-5483.
- ²⁵ P.R. Bunker, P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, NRC, 2. Aufl. 1998; Nachdruck 2006; Korrekturen: <http://www.chem.uni-wuppertal.de/mss/mss-corrections.html> .

²⁶ T. Grohmann, M. Leibscher, *Quantum-dynamical consequences of the permutation symmetry of methyl groups*, J. Chem. Phys. 132 (2010) 234301 (1-14).

²⁷ H. Primas, *Foundations of Theoretical Chemistry*, in: R.G. Woolley, ed., *Quantum Dynamics of Molecules*, NATO Advanced Study Institute Series B 57, 39-113, Plenum, 1980, Zitat S.39.

²⁸ L. Zülicke, *Molekulare Theoretische Chemie – Eine Einführung*, Springer Spektrum, 2015.

Eine gekürzte Fassung der Rezension erscheint in den *Nachrichten aus der Chemie (Nachr. Chem. 2015, Heft 10)*.

Dietrich Haase, Berlin, September 2015

Prof. Dr. Dietrich Haase
Freie Universität Berlin
Institut für Chemie und Biochemie
Physikalische und Theoretische Chemie
Takustr. 3, 14195 Berlin
E-Mail: dhaase@chemie.fu-berlin.de
