

## Begriffe der Theoretischen Organik

# Glossar zur Theoretischen Organischen Chemie\*\*\*,\*\*\*

Obmann und Übersetzer: *Hendrik Zipse\** und *Axel Schulz\**

### Allgemeine Bemerkungen

In den vergangenen Jahren drangen die Sprache, die Konzepte und die Methoden der Quantenchemie, der statistischen Mechanik und der Graphentheorie immer stärker in die Organische Chemie und verwandte Gebiete ein. Die Terminologie der modernen Quantenchemie ist eng mit der Begriffswelt der klassischen Elektronen- und Resonanztheorie verflochten, und die Verwendung von neuen technischen Begriffen, Herangehensweisen und Abkürzungen nimmt ständig zu. Dieser Prozess macht es notwendig, jene Begriffe, die in der Theoretischen Organischen Chemie verwendet werden, eingehend auf Bedeutung, Konsistenz und Nützlichkeit zu untersuchen. Die Theoretische Organische Chemie ist ein wesentlicher, stark wachsender Teil der Theoretischen Chemie und befasst sich mit der Modellierung von Reaktionsmechanismen und mit rechnergestützten Studien zu strukturellen, thermodynamischen, spektroskopischen und anderen physikalischen Eigenschaften von organischen Verbindungen. Daraus ergab sich die Notwendigkeit, dem Organiker, der in seiner Forschung diese modernen Methoden nutzt, die relevanten gebietsspezifischen Definitionen oder Erklärungen der häufig verwendeten Notationen und Konzepte an die Hand zu geben. Aus diesem Grund wird hier eine komprimierte einführende Beschreibung für die wichtigsten Begriffe gegeben und auf die einschlägige Literatur (Originalquellen, Übersichtsartikel oder Monographien) verwiesen.

Dieses Glossar kann als Anhang zum umfassenden Kompendium traditionell in der Physikalisch-organischen Chemie etablierter Begriffe<sup>[38]</sup> angesehen werden. Die Kriterien, nach denen ein Begriff in das Glossar aufgenommen wurde, sind a) große Verbreitung in der Literatur und b) unklare oder widersprüchliche Verwendung. Es gibt fast keine Überlappungen zwischen den Begriffen beider Glos-

sare. Dem Glossar folgt eine Liste von (ca. 200) Abkürzungen, die in der Theoretischen Organischen Chemie verwendet werden (siehe Anhang). Diese Liste ist bewusst weit kürzer gehalten als die Liste in der IUPAC-Empfehlung „Acronyms used in Theoretical Chemistry“ (*Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 387–456) mit der gigantischen Zahl von ca. 2500 Abkürzungen und Akronyme, darunter die der unzähligen Programmpakete, die Anwendungen erfasst, die weit über das primäre Interesse eines organisch oder physikalisch-organisch arbeitenden Chemikers hinausgehen.

Die Kommission möchte betonen, dass dieses Glossars primär als aktuelle und konsistente Referenz für Begriffe gedacht ist, die in der Theoretischen Organischen Chemie und verwandten Gebieten verwendet werden. Es ist nicht beabsichtigt, irgendwelche Restriktionen oder Regeln für den Gebrauch der empfohlenen Terminologie zu verhängen.

Die Kommission und die Arbeitsgruppe danken vielen Wissenschaftlern für Vorschläge von zu definierenden Begriffen und fertige Definitionen, für nützliche Ratschläge und für konstruktive Kritik. Den folgenden Personen gilt unser besonderer Dank: A. Dneprovskii, E. Eliel, E. Halevi, R. Hoffmann, A. Katritzky, A. Levin, I. Stankevich, R. Thummel und M. Yanez.

Die Arbeit wurde mit der der Arbeitsgruppe Theoretical and Computational Chemistry der Physical Chemistry Division abgestimmt.

### Aufbau des Glossars

Die Begriffe sind in alphabetischer Reihenfolge angeordnet. Neben dem deutschen Begriff ist zusätzlich in

Die *Angewandte Chemie* veröffentlicht Übersetzungen von Recommendations und Technical Reports der IUPAC, um die chemische Fachsprache im Deutschen zu fördern. Sauber definierte Begriffe und klare Nomenklaturregeln bilden die Basis für eine Verständigung zwischen den Wissenschaftlern einer Disziplin und sind für den Austausch zwischen Wissenschafts- und Fachsprache sowie Allgemeinsprache essenziell. Alle Übersetzungen werden von einem ausgewiesenen Experten (dem „Obmann“) geprüft, korrigiert und autorisiert. Die nächsten Übersetzungen („Richtlinien für die Darstellung von Pulssequenzen für die NMR-Spektroskopie in Lösung“ und „Nomenklatur für die Beschreibung der Zusammensetzung und Struktur geordneter mikroporöser und mesoporöser Materialien mit anorganischen Wirtsystemen“) sind für die Hefte 27 bzw. 37/2003 vorgesehen. Empfehlungen von Themen und Obleuten sind willkommen.

[\*] Prof. Dr. H. Zipse, Dr. A. Schulz\*

Department Chemie der Universität München  
Butenandt-Straße 5–13, 81377 München (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-2180-77738  
E-mail: zipse@cup.uni-muenchen.de  
lex@cup.uni-muenchen.de

[\*\*] Copyright© der englischen Fassung, die unter dem Titel „Glossary of the Terms Used in Theoretical Organic Chemistry“ in *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1919–1981<sup>[218]</sup> veröffentlicht wurde: International Union of Pure and Applied Chemistry, 1999. – Wir danken der IUPAC für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung dieses Glossars. Anmerkungen der Obleute sind als Fußnoten aufgenommen.

[\*\*\*] Dieses Glossar umfasst Begriffe aus der gesamten Computerchemie und ist nicht auf die Organische Chemie beschränkt.

Klammern das englische Äquivalent angegeben, außer die beiden Begriffe sind vollkommen identisch. Kursiv gedruckte Wörter verweisen auf andere Einträge im Glossar mit zusätzlichen Informationen, wobei nicht zwischen der Singular- und der Pluralform unterschieden wurde. Der letzte Abschnitt ist ein Glossar von in der Theoretischen Organischen Chemie gängigen Abkürzungen. In dieser Übersetzung wurde versucht, den heutigen deutschen Sprachgebrauch wiederzugeben, was auch bedeutet, dass auf eine Übersetzung verzichtet wurde, wenn diese dem Sprachgebrauch nicht entspricht. Weiterhin sei angemerkt, dass die im englischen Sprachgebrauch sehr häufig verwendeten Akronyme in vielen Fällen auch die im Deutschen gebräuchlichen sind. Auf inhaltliche Korrekturen wird in einigen Fällen in Form von Fußnoten hingewiesen.

### Verwendete Naturkonstanten<sup>[\*]</sup>

atomare Masseneinheit	$m_u = 1 \text{ u} = 1.6605402(10) \times 10^{-27} \text{ kg}$
Bohrscher (Wasserstoffatom)-radius	$a_0 = 4\pi\epsilon_0(h/2\pi)^2/m_e e^2 = 5.29177249(24) \times 10^{-11} \text{ m}$ $(= 0.529177249 \text{ Å})$
Ruhemasse des Elektrons	$m_e = 9.1093877(54) \times 10^{-31} \text{ kg}$
Elementarladung	$e = 1.60217733(49) \times 10^{-19} \text{ C}$
1 Hartree (Energie-Einheit)	$(h/2\pi)^2/m_e a_0^2 = 4.3597482(26) \times 10^{-18} \text{ J}$
Dielektrizitätskonstante des Vakuums	$\epsilon_0 = 8.854187816 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$c_0 = 299792458 \text{ m s}^{-1}$ (definiert)
Plancksches Wirkungsquantum	$h = 6.6260755(40) \times 10^{-34} \text{ Js}$
Boltzmann-Konstante	$k = 1.380658(12) \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
Avagadro-Konstante (auch Loschmidt-Zahl)	$N_A = 6.00221367(36) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

### (quantenmechanische) Ab-initio-Methoden (ab initio

quantum mechanical methods):

Synonym für nichtempirische quantenmechanische Methoden.

Quantenmechanische Rechenmethoden, die unabhängig von experimentellen Daten sind und nur die Naturkonstanten verwenden. Diese Methoden behandeln, basierend auf der vollständigen Schrödinger-Gleichung, alle Elektronen eines chemischen Systems. In der praktischen Anwendung sind Näherungen für die Beschreibung der *Wellenfunktion* erforderlich, um Rechnungen überhaupt möglich zu machen. In dieser Hinsicht werden gewöhnlich auch die *Dichtefunktionaltheorie*-Methoden als Ab-initio-Methoden angesehen.

### Absolute Elektronegativität (absolute electronegativity):

Mithilfe der *Dichtefunktionaltheorie* abgeleitete Eigenschaft eines chemischen Systems, die gleich dem negativen Wert des

[\*] I. Mills, T. Cvitas, K. Homann, N. Kally, K. Kuchitsu, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry—The Green Book*, 2. Aufl., Blackwell Science, 1993.

elektronischen chemischen Potentials  $\mu$  ist [Gl. (1)].  $\nu$  ist das Potential des Kerns,  $N$  die Zahl der Elektronen,  $E$  die Gesamtenergie,  $I$  das *Ionisierungspotential* und  $A$  die *Elektronenaffinität* des chemischen Systems im Grundzustand

$$\chi = -\mu = -(\partial E / \partial N)_\nu \cong (I + A)/2 \quad (1)$$

(dagegen beziehen sich in der ähnlichen Beziehung für die *Elektronegativität* nach Mulliken  $I$  und  $A$  auf den Valenzzustand). Absolut wird diese Elektronegativität wegen ihrer Beziehung zu  $\mu$  genannt. Die absolute Skala ist im Wesentlichen ein Maß für die chemische Reaktivität eines freien Atoms, Moleküls, Radikals oder Ions, während die Elektronegativitätsskala von Pauling keine Bedeutung bei Molekülen oder Ionen hat. Daher sind beide Skalen nur für Atome und Radikale vergleichbar und hier verlaufen sie nahezu parallel. Die absolute Elektronegativität dient als Maß für die Bindungspolarität. Für eine Spezies X–Y ist die Differenz  $\chi_X - \chi_Y$  positiv, wenn X–Y die Polarität X–Y<sup>+</sup> hat.<sup>[1,2]</sup>

### Absolute Härte (absolute hardness):

Der Widerstand des *elektronischen chemischen Potentials*  $\mu$  gegen eine Änderung der Elektronenzahl im betrachteten chemischen System. Sie entspricht der Krümmung der Auftragung der Energie  $E$  gegen die Elektronenzahl  $N$  [Gl. (2)],

$$\eta = (1/2)(\partial \mu / \partial N)_\nu = (1/2)(\partial^2 E / \partial N^2)_\nu \cong (1/2)(I - A) \quad (2)$$

wobei  $\nu$  das Potential des Kerns,  $I$  das *Ionisierungspotential* und  $A$  die *Elektronenaffinität* des chemischen Systems im Grundzustand beschreiben. In der *Molekülorbital-Theorie* entspricht die absolute Härte der Energielücke zwischen dem niedrigsten unbesetzten (LUMO) und dem höchsten besetzten (HOMO) Molekülorbital [Gl. (3)].

$$\eta = (\epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}})/2 \quad (3)$$

Ein hoher Wert für die absolute Härte weist daher auf hohe Stabilität und geringe Reaktivität hin. Die absolute Weichheit ist als Kehrwert der absoluten Härte definiert ( $\sigma = 1/\eta$ ).<sup>[1,2]</sup>

### Absolute Weichheit (absolute softness):

Kehrwert der absoluten Härte:  $\sigma = 1/\eta$ .

**Adiabatische Elektronenaffinität** (adiabatic electron affinity): siehe *Elektronenaffinität*.

**Adiabatisches Ionisierungspotential** (adiabatic ionization potential): siehe *Ionisierungspotential*.

**Adiabatische Näherung** (adiabatic approximation):

siehe *Born–Oppenheimer-Näherung*.

## Adiabatische Reaktion (adiabatic reaction):

Eine Reaktion, die innerhalb der *Born-Oppenheimer-Näherung* auf nur einer *Potentialfläche* abläuft.

## Aggregat (aggregate):

Ein Ensemble von Molekülen, das durch nichtkovalente Wechselwirkungen (hydrophobe Wechselwirkungen,  $\pi$ -Wechselwirkungen, *ionische* und *Wasserstoffbrückenbindungen*) stabilisiert wird. Anders als bei stabilen Molekülen liegen bei Aggregaten Gleichgewichtsmischungen verschiedener Assoziate vor, die jeweils bestimmten thermodynamischen Minima entsprechen.<sup>[3]</sup>

## Agostische Wechselwirkung (agostic interaction):

Schwache Wechselwirkung (*agostos*, griech.=einhaken, umranken) eines koordinativ ungesättigten Metallzentrums mit einer Bindung eines Liganden. Dies führt zu einer Anziehung zwischen dem Metallzentrum und der Bindung und hat oft Strukturverzerrungen des gesamten Komplexes zur Folge. Zuerst wurde diese Art von Wechselwirkung für Übergangsmetalle und C-H-Bindungen beschrieben, später aber für beliebige M $\cdots$ YZ-Wechselwirkungen verallgemeinert, und es wird angenommen, dass sie die Aktivierung von Bindungen (vor allem von C-H-Bindungen) bestimmt.<sup>[4]</sup>

## Aktiver Orbitalraum (active space):<sup>[\*]</sup>

Satz aktiver Orbitale im *Multikonfigurations-SCF*-Formalismus, siehe auch *Complete-aktive-Space-Methode*.

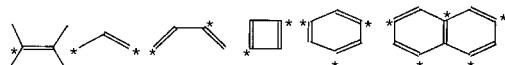
## Alternanzsymmetrie (alternancy symmetry):

Alternativbegriff: Symmetrie der Alternanz.

Eine topologische Eigenschaft des *Molekülgraphs alternierender Kohlenwasserstoffe*, die es erlaubt, die Kohlenstoffatome dergestalt in zwei Gruppen einzuteilen, dass es keine zwei Atome gibt, die benachbart sind und der gleichen Gruppe angehören. Eine Folge dieser Eigenschaft ist die symmetrische Anordnung der Energieniveaus von *bindenden* und *antibindenden Hückel-Molekülorbitalen* relativ zum Energieniveau der *nichtbindenden Molekülorbitale* (Energieniveau der p-Atomorbitale der Kohlenstoffatome).

## Alternierender Kohlenwasserstoff (alternant hydrocarbon):

Konjugierter Kohlenwasserstoff, der keine ungeradzahligen Ringe enthält, sodass es möglich ist, die Kohlenstoffatome in zwei Sätze einzuteilen: solche mit Stern und solche ohne Stern –, ohne dass zwei Atome desselben Satzes durch eine Bindung verknüpft sind, wie die folgenden Beispiele verdeutlichen sollen:



Wenn die Gesamtzahl der Atome mit und ohne Stern eines alternierenden Kohlenwasserstoffes gerade ist, wird dieser Kohlenwasserstoff als geradzahliger alternierender Kohlenwasserstoff bezeichnet. Ist die Zahl ungerade, so gehört der Kohlenwasserstoff zur Klasse der ungeradzahligen alternierender Kohlenwasserstoffe. Die *Molekülorbitale* und Ener-

[\*] Der englische Begriff ist auch im Deutschen üblich.

gieniveaus von alternierenden Kohlenwasserstoffen sind perfekt gepaart (siehe *perfekte Paarung*).

## Analyse der Orbitalkorrespondenz in maximaler Symmetrie

(orbital correspondence analysis in maximum symmetry, OCAMS):

Dieses Verfahren ist eine Erweiterung des *Korrelationsdiagramm*-Verfahrens zur Bestimmung von *Reaktionspfaden*. Die Reaktanten und Produkte werden in ihrer höchsten gemeinsamen *Symmetriepunktgruppe* aufgestellt. Der bevorzugte Reaktionspfad behält die Symmetrie einer Untergruppe bei, in der alle besetzten *Molekülorbitale* entlang dem Reaktionspfad miteinander korrelieren. Die Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften der Komponenten des Operators der *Spin-Bahn-Kopplung* erlaubt die Anwendung dieser Methode auf thermische und photochemische Reaktionen, in denen der Elektronenspin nicht beibehalten wird.<sup>[152]</sup>

## Angeregte Konfiguration (excited configuration):

Die *Elektronenkonfiguration*, die den Hauptbeitrag zur quantenmechanischen Beschreibung eines angeregten Zustands eines Systems liefert.

## Angeregter Zustand (excited state):

*Elektronischer Zustand*, der nicht der energetisch günstigste eines Systems ist.

## Angular-Overlap-Modell (angular overlap model, AOM):

Eine Methode zur Beschreibung von Übergangsmetall-Ligand-Wechselwirkungen und der Hauptgruppenelement-Stereochemie. Grundlage dieses Modells ist die Annahme, dass die Stärke der zwischen zwei Atomen unter Verwendung von Atomorbitalen gebildeten Bindung in Beziehung steht zur Größe der Überlappung zwischen diesen Orbitalen. Die Wechselwirkungen zwischen Zentralatom- und Ligandorbital wird gewöhnlich in solche vom  $\sigma$ -,  $\pi$ - und  $\delta$ -Typ eingeteilt, was zu parametrisierten Gleichungen des Typs (4) und (5) führt. F

$$\varepsilon_{\text{stab},\sigma} = F^2 e_\sigma - (F^2)^2 f_\sigma \quad (4)$$

$$\varepsilon_{\text{destab},\sigma} = -[F^2 e_\sigma - (F^2)^2 f_\sigma] \quad (5)$$

ist der winkelabhängige Beitrag zum *Überlappungsintegral*  $S_{ab}$  zwischen den wechselwirkenden Orbitalen, und die Parameter  $e_\sigma$  und  $f_\sigma$  sind proportional zu  $S^2$  bzw.  $S^4$  und hängen von der Art der Atome A und B sowie vom A-B-Abstand ab. Ähnliche Gleichungen können für die Wechselwirkungen vom  $\pi$ - und  $\delta$ -Typ abgeleitet werden. Dieses Modell berücksichtigt weder das Mischen von Orbitalen noch die Kern-Kern-Abstoßung. Sein Vorteil liegt vor allem darin, dass MO-Diagramme auf der Basis von Zwei-Zentren-Orbitalwechselwirkungen leicht konstruiert werden können und dass Trends in den Orbitalenergien bei Verzerrung schnell ersichtlich werden.<sup>[5,6]</sup>

## Antiaromatizität (antiaromaticity):

Gegensatz zu *Aromatizität*.

Antiaromatisch werden cyclische Moleküle genannt, bei denen durch cyclische Elektronendelokalisierung die thermodynamische Stabilität gegenüber der acyclischer Struktur-

analoge herabgesetzt wird (in einigen Fällen sogar thermodynamische Instabilität resultiert). Im Gegensatz zu aromatischen Verbindungen neigen antiaromatische zu Reaktionen, die den Strukturtyp verändern, und weisen eine Tendenz zu alternierenden Bindungslängen und fluktuierendem Verhalten sowohl in Lösung als auch im Festkörper auf (siehe *fluktuierende Moleküle*). Antiaromatische Moleküle weisen negative (oder nur kleine positive) *Resonanzenergien* und eine kleine Energielücke zwischen HOMO und LUMO auf. In antiaromatischen Molekülen induziert ein externes Magnetfeld einen paramagnetischen Elektronenstrom. Während Benzol (Benzin) der Prototyp für eine aromatische Verbindung ist, gilt 1,3-Cyclobutadien als Prototyp für eine antiaromatische Verbindung.<sup>[7,8]</sup>

#### **Antibindendes Molekülorbital** (antibonding molecular orbital):

Ein *Molekülorbital*, dessen Besetzung durch Elektronen die Gesamtbindung eines Moleküls schwächt (gewöhnlich nimmt die Gesamtenergie zu). Im Allgemeinen liegt das Energieniveau eines antibindenden MOs höher als der Durchschnitt der Energien der Valenzorbitale der Atome, die das Molekül bilden.

#### **Antisymmetrieprinzip** (antisymmetry principle):

Synonym für das *Pauli-Prinzip*.

Quantenmechanisches Postulat, welches besagt, dass Elektronen durch *Wellenfunktionen* beschrieben werden müssen, die antisymmetrisch bezüglich des Austauschs der Koordinaten (Orts- und Spinkoordinaten) zweier beliebiger Elektronen sind. Eine logische Folge dieses Prinzips ist das *Pauli-Prinzip*. Sämtliche Wellenfunktionen für Teilchen mit halbzahligem Spin (Fermionen) müssen antisymmetrisch bei Vertauschung der Koordinaten zweier beliebiger Teilchen sein. Für Teilchen mit ganzzahligem Spin (Bosonen) muss die Wellenfunktion symmetrisch bezüglich der Permutation der Koordinaten zweier beliebiger Teilchen sein.

#### **Apikophilie** (apicophilicity):

Stabilisierung, die in trigonal-bipyramidalen Strukturen mit fünffach koordiniertem Zentralatom erreicht wird, wenn ein Ligand von einer äquatorialen in eine axiale (apikale) Position gelangt. Die Apikophilie eines Atoms oder einer Gruppe wird entweder aus der Energiedifferenz zwischen den Stereoisomeren (Permutationsisomeren), die einmal den betreffenden Liganden in apikaler und einmal in äquatorialer Position enthalten, oder aus der Energiebarriere für die Permutationsisomerisierung (siehe *Berry-Pseudorotation*) abgeleitet. Im Allgemeinen gilt: Je größer die Elektronegativität und je stärker die  $\pi$ -Elektronen-ziehenden Eigenschaften eines Liganden sind (z.B. Cl, F, CN), desto größer ist seine Apikophilie. Der Begriff Apikophilie wurde auf vierfach koordinierte bisphenoidale und dreifach koordinierte T-förmige Strukturen erweitert. Diese Strukturen können als trigonal bipyramidal Systeme aufgefasst werden, in denen eine bzw. zwei Ecken mit Phantomliganden (freien Elektronenpaaren) besetzt sind.<sup>[9,10]</sup>

#### **Aromatizität** (aromaticity):

Das Konzept für die räumlichen und elektronischen Strukturen von cyclischen Molekülen, bei denen die Elektronen-

lokalisierung zu einer größeren thermodynamischen Stabilität (vergleichen mit der acyclischer Strukturanaloga) führt. Im Gegensatz zu antiaromatischen Verbindungen neigen aromatische zu Reaktionen, die den Strukturtyp nicht verändern. Die *Resonanzenergie* ist eine Größe, die eine quantitative Abschätzung des Aromatizitätsgrades erlaubt. Der Aromatizitätsgrad kann auch über geeignete *isodesmische* und *homodesmotische Reaktionen* abgeschätzt werden. Neben den energetischen Kriterien existieren auch strukturelle (je weniger die Bindungslängen im Ring abwechseln, desto größer die Aromatizität im Molekül) und magnetische Kriterien (Existenz eines diamagnetischen Ringstroms in einem konjugierten cyclischen Molekül beim Anlegen eines externen Magnetfeldes, der zu einer höheren diamagnetischen Suszeptibilität und zu Anisotropien der magnetischen Suszeptibilität führt) für die Aromatizität. Der Begriff Aromatizität wurde ursprünglich eingeführt, um die besonderen Eigenschaften von cyclischen konjugierten Kohlenwasserstoffen und ihren Ionen zu charakterisieren, ist inzwischen aber auf Homoderivate (*Homoaromatizität*), konjugierte Heterocyclen (Heteroaromatizität), gesättigte cyclische Verbindungen ( $\sigma$ -Aromatizität) und dreidimensionale organische und metallorganische Verbindungen (dreidimensionale Aromatizität) erweitert worden. Ein gemeinsames Merkmal der elektronischen Struktur aller aromatischen Moleküle ist die Doppelbesetzung aller *bindenden* MOs, während die *nicht-bindenden* und *antibindenden* MOs unbesetzt sind. Der Begriff Aromatizität wird außerdem auch auf Übergangszustände angewendet.<sup>[8,11,12]</sup>

Siehe auch *Elektronenzählregeln*, *Hückel-Regel*.

**Atom-Atom-Polarisierbarkeit** (atom–atom polarizability): Eine Größe, die in der *HMO-Störungstheorie* verwendet wird und ein Maß für die Veränderung in der Elektronendichte  $q$  eines Atoms  $s$  ist, die durch eine Veränderung in der Elektronegativität (oder dem Coulomb-Integral)  $\alpha_r$  eines Atoms  $r$  verursacht wird [Gl. (6)].

$$\pi_{\text{SI}} = \partial q_s / \partial \alpha_r \quad (6)$$

#### **Atomares Bassin** (atomic basin):

Innerhalb der *Theorie der topologischen Elektronenverteilung* ist das atomare Bassin als der Bereich des dreidimensionalen Raums definiert, den die Gradientenwege der Ladungsdichte in einem Molekül aufspannen, die an jedem Kern dieses Moleküls enden. Das atomare Bassin ist somit eine eindeutige Definition eines Atoms in einem Molekül (*Atome in Molekülen*).

#### **Atomare Einheiten** (atomic units):

Die Einheiten, die eingeführt wurden, um die Grundgleichungen der Quantenmechanik durch Eliminierung der Naturkonstanten zu vereinfachen. Es handelt sich um den Bohrschen Radius  $a_0$ , die Energieeinheit Hartree, die atomare Masseneinheit  $m_u$  und die Ruhemasse des Elektrons  $m_e$  (siehe den Kasten „Verwendete Naturkonstanten“). Der Vorteil atomarer Einheiten ist neben der Vereinfachung

mathematischer Ausdrücke die Unabhängigkeit von den genauen numerischen Werten der Naturkonstanten.<sup>[14]</sup>

**Atom-Bindungs-Polarisierbarkeit** (atom–bond polarizability):

Eine Größe, die in der HMO-Störungstheorie verwendet wird und ein Maß für die Veränderung in der Elektronendichte  $q$  eines Atoms  $m$  ist, die durch eine Veränderung im Resonanzintegral  $\beta$  einer Bindung  $rs$  verursacht wird [Gl. (7)].

$$\pi_{m,rs} = \partial q_m / \partial \beta_{rs} \quad (7)$$

**Atome in Molekülen** (atoms in molecules, AIM):

Eine quantenchemische Theorie, die auf der Annahme basiert, dass die Wellenfunktion eines Moleküls als Linear-kombination (8) ausgedrückt werden kann. Die Funktionen

$$\psi = \sum c_i \psi_i \quad (8)$$

$\psi_i$  sind die antisymmetrischen Produkte der Wellenfunktionen  $\psi_{\alpha_i}^A, \psi_{\beta_i}^B$  etc. der Atome  $A, B$  etc. in den elektronischen Zuständen  $\alpha_i, \beta_i$  etc.<sup>[15,16]</sup>

Siehe auch *Theorie der topologischen Elektronenverteilung*.

**Atomisierungsenthalpie** (atomization energy):

Synonym für *Atomisierungswärme*.

**Atomisierungswärme** (heat of atomization):

Negativer Wert der *Bildungswärme*. Entspricht der Gesamt-bindungsenergie einer Verbindung.

**Atomladung** (auch Partialladung oder Atom-Ladungsordnung) (atomic charge):

Die Partialladung eines Atoms in einem Molekül. Sie ist für ein Atom  $A$  definiert als  $\zeta = Z_A - q_A$ , wobei  $Z_A$  die Kernladungszahl von  $A$  und  $q_A$  die Elektronendichte am Ort  $A$  ist. Die Methode zur Berechnung von  $q_A$  hängt davon ab, wie die Gesamtelektronendichte in einem Molekül auf die einzelnen Atome aufgeteilt wird. Im Rahmen der *Mulliken-Populationsanalyse* ist  $q_A$  mit der atomaren Gesamtpopulation gemäß  $q_A = \sum_{\mu}^A q_{\mu}$  verknüpft, worin  $q_{\mu}$  die Gesamtpopulation für das Orbital  $\mu$  bei gegebenen Basissatz gemäß Gleichung (9) ist, in der  $P_{\mu\nu}$  die Dichtematrixelemente und  $S_{\mu\nu}$  die

$$q_{\mu} = P_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (9)$$

Überlappungsmatrixelemente (siehe *Überlappungsintegral*) sind. In der HMO-Theorie (bei der  $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$  ist) gilt  $q_{\mu} = n_{\mu} P_{\mu\mu}$  mit  $n_{\mu}$  als Zahl der Elektronen im MO  $\mu$ .<sup>[13]</sup>

**Atomorbital** (atomic orbital):

siehe *Orbital*.

**Atomrumpfnäherung** (core approximation):

siehe *Core-Näherung*.

**Aufbauprinzip** (aufbau principle):

Eine Regel zum Aufstellen der Elektronenkonfiguration für Atome und Moleküle. Dieses Prinzip besagt, dass sukzessive alle Orbitale nach steigender Orbitalenergie maximal mit zwei Elektronen besetzt werden. Die energetisch tiefstliegenden Orbitale werden zuerst besetzt.

Siehe auch *Pauli-Prinzip* und *Hundsche Regel*.

**Ausgleich der Elektronegativität** (equalization of electronegativity):

Dieses Prinzip beruht auf dem Postulat, dass alle Atome, die ein Molekül bilden, denselben Wert für die *Elektronegativität* haben sollten. Dieser Wert ist der geometrische Mittelwert der Elektronegativitäten der isolierten Atome.<sup>[82]</sup>

**Ausschlussprinzip** (exclusion principle):

siehe *Pauli-Prinzip*.

**Austauschabstoßung** (exchange repulsion):

Analogon zur *Coulomb-Abstoßung* zwischen zwei Elektronen in den *Orbitalen*  $\psi_i$  und  $\psi_j$  für den Fall, dass die Elektronen den gleichen Spin haben. Subtrahiert man die Austauschabstoßung von der Coulomb-Abstoßung, so erhält man die *Gesamtenergie* für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. In der *Hartree-Fock-Theorie* ist die Größe der Austauschabstoßung durch das *Austauschintegral* (10) gegeben. Haben die Elektronen entgegengesetzten Spin, verschwindet  $K_{ij}$ .

$$K_{ij} = \int \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_1) (e^2 / r_{12}) \psi_i^*(\mathbf{r}_2) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \langle ij|ji \rangle \quad (10)$$

**Austausch-Integral** (exchange integral):

siehe *Austauschabstoßung*.

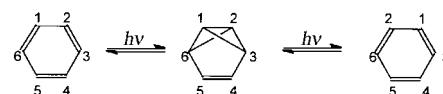
**Auswahlregel** (selection rule):

Eine Regel, die festlegt, ob ein gegebener Übergang oder Vorgang basierend auf der Symmetrie oder dem Spinzustand der Ausgangs- und End-Wellenfunktion erlaubt oder verboten ist (d.h. ob seine Intensität hoch oder null oder nahe null ist).

**Automerisierung** (automerization):

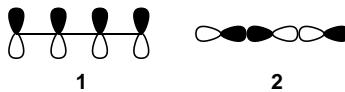
Synonym für entartete Umlagerung, Permutationsisomerisierung, Topomerisierung.

Molekulare Umlagerung, in welcher aus dem Reaktant nur durch Vertauschung identischer Atome das Produkt wird. Automerisierung kann mit Methoden, die zwischen identischen Atomen in einem Molekül unterscheiden können (z.B. durch Isotopenmarkierung, dynamische NMR-Techniken), nachgewiesen werden. Ein Beispiel für eine Automerisierung ist die folgende photochemische Umlagerung von Benzol via Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-3-en (Benzvalen):<sup>[17-20]</sup>



### Bänderdelokalisierung (ribbon delocalization):

Elektronendelokalisierung, die in acyclischen wie in cyclischen  $\pi$ -konjuguierten (**1**) und  $\sigma$ -gebundenen bandförmigen Systemen (**2**) auftritt. In cyclischen Systemen ist eine Vielzahl von Verkettungsmöglichkeiten zwischen mehreren Bändern möglich (pericyclisch, spirocyclisch, longicyclisch, laticyclisch).



### Bandorbital (band orbital):<sup>[\*]</sup>

siehe *Kristallorbital*.

### Basisfunktion (basis function):

Einelektronenfunktion, die zur Konstruktion von *Molekülorbitalen* verwendet wird. Gewöhnlich sind Basisfunktionen geeignete mathematische Funktionen, die atomzentriert sind (siehe auch *Slater-Funktionen* und *Gauß-Funktion*).

### Basissatz (basis set):

Die Gesamtheit der zum Aufbau von *Molekülorbitalen* verwendeten *Basisfunktionen* nennt man in der Quantenmechanik Basissatz. Man unterscheidet zwischen minimalem Basissatz (eine Basisfunktion für jedes besetzte SCF-Atomorbital mit unterschiedlicher Haupt- und Nebenquantenzahl), Split-Valence-Basissatz (zwei oder mehr Basisfunktionen für jedes Valenzorbital), Double-zeta(DZ)-Basissatz (Basissatz, der exakt doppelt so viele Basisfunktion enthält wie der minimale Basissatz), erweitertem Basissatz (Oberbegriff für Basissätze größer als der DZ-Basissatz), polarisiertem Basissatz (Basissatz, der Polarisationsfunktionen verwendet, d.h. Basisfunktionen mit einer größeren Nebenquantenzahl als zur Beschreibung des elektronischen *Grundzustands* benötigt wird; bei seiner Verwendung können die Orbitale nicht nur die Größe, sondern auch die Gestalt ändern), Basissatz mit *diffusen Funktionen* (ihre Exponentialkoeffizienten sind sehr klein, um auch in großer Entfernung vom Kern eine adäquate Beschreibung der Elektronendichte zu ermöglichen) und andere.<sup>[13,22-24]</sup>

### Basissatz-Superpositionsfehler (basis set superposition error, BSSE):

Eine künstliche Vergrößerung der berechneten Stabilität eines Supersystems (System aus zwei oder mehr *molekularen Einheiten*, die durch nichtkovalente Wechselwirkungen, z.B. *Wasserstoffbrückenbindungen*, zusammengehalten werden), die daraus resultiert, dass der Basissatz des Supersystems größer ist als der für die molekularen Einheiten. Der BSSE führt daher, dass die quantenmechanisch berechnete Energie sinkt, wenn Elektronendichte einer molekularen Einheit durch Basisfunktionen anderer Einheiten mitbeschrieben wird (und umgekehrt).<sup>[22]</sup>

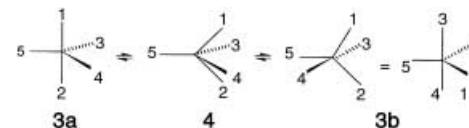
[\*] Anstelle des Begriffs Bandorbital wird zumeist nur Band oder auch Einelektronenband verwendet, da ihm die Einelektronennäherung (unter Umständen mit Vielelektronenkorrekturen) zugrunde liegt.

### Bent's-Regel (Bent's rule):

Die kleineren Bindungswinkel findet man in einem Molekül zwischen elektronegativen Liganden, da der p-Charakter der an der Ligandenbindung beteiligten *Hybridorbitale* des Zentralatoms umso größer ist, je elektronegativer die Liganden sind.<sup>[25]</sup>

### Berry-Pseudorotation (Berry pseudorotation):

Mechanismus, der den Austausch von äquatorialen und axialen Positionen in trigonal-bipyramidalen Strukturen (**3a** und **3b**) über eine intermediäre tetragonal-pyramidalen Struktur **4** (*Übergangszustand*) beschreibt (siehe Bild). Visualisiert werden kann dieser Mechanismus als synchrone Abwinkelung der apikalnen (axialen) Liganden (1 und 2), wodurch sie in eine äquatoriale Position gelangen, während zwei äquatoriale Liganden (3 und 4) in die axialen Positionen überführt werden. Ein äquatorialer Ligand (5), der als zentral bezeichnet wird, verbleibt auf seiner Position. Das Ergebnis ist eine scheinbare Rotation (Pseudorotation) der trigonal-bipyramidalen Struktur. Bei den meisten fünffach koordinierten Hauptgruppen- und Übergangsmetall-Verbindungen ist die Energiedifferenz zwischen der trigonal-bipyramidalen Struktur



und der tetragonal-pyramidalen Struktur **4** relativ klein, weshalb die Berry-Pseudorotation ein weitverbreiteter Mechanismus für intramolekulare *Moleküldynamik* und für *stereochemische Flexibilität* ist. Den gleichen Typ intramolekulärer Umlagerung findet man in vierfach koordinierten bisphenoidalen Strukturen, in denen immer das freie Elektronenpaar den Part des zentralen (Phantom)liganden (5) übernimmt.<sup>[26,27]</sup>

Siehe auch *Pseudorotation*.

### Bethe-Gitter (Bethe lattices):

Unendlich verbundene Graphen (ein Graph ist verbunden, wenn jedes seiner Punktpaare durch einen Pfad verknüpft ist), die keine Kreisschlüsse enthalten und in denen alle Ecken äquivalent sind und die gleiche Zahl  $n$  an Nachbarn haben. Obwohl Bethe-Gitter mit beliebigem  $n$  im dreidimensionalen Raum nicht realisiert werden können, ist dieses Modell in der Elektronentheorie fehlgeordneter Systeme nützlich.

### Bifurkation (bifurcation):

Alternativbegriff: Gabelung.

Gabelung des *Reaktionspfades minimaler Energie* in zwei verschiedene Pfade an einem bestimmten Punkt (Bifurkationspunkt) auf der *Potentialfläche*.

### Bildungswärme (heat of formation):

Wärme, die bei der Bildung einer Verbindung aus den Elementen in ihren Standardzuständen (d.h. aus ihrer

stabilsten Form bei Standardtemperatur und -druck, 25 °C und 1 atm) aufgenommen oder abgeben wird.

### **Bindendes Molekülorbital** (bonding molecular orbital):

Ein *Molekülorbital*, dessen Besetzung durch Elektronen die Gesamtbinding eines Moleküls stärkt (gewöhnlich nimmt die Gesamtenergie ab). Im Allgemeinen liegt das Energieniveau eines bindenden MOs tiefer als der Durchschnitt der Energien der Valenzorbitale der Atome, die das Molekül bilden.

### **Bindungs-Atom-Polarisierbarkeit** (bond-atom polarizability):

Eine Größe, die in der HMO-Störungstheorie verwendet wird und ein Maß für die Veränderung in der *Bindungsordnung*  $p$  zwischen zwei Zentren  $r$  und  $s$  ist, die durch eine Veränderung in der *Elektronegativität* (oder dem Coulomb-Integral)  $\alpha_m$  eines Atoms  $m$  verursacht wird [Gl. (11)].

$$\pi_{rs,m} = \partial p_{rs} / \partial \alpha_m \quad (11)$$

### **Bindungs-Bindungs-Polarisierbarkeit** (bond–bond polarization):

Eine Größe, die in der HMO-Störungstheorie verwendet wird und ein Maß für die Veränderung in der *Bindungsordnung*  $p$  zwischen zwei Zentren  $r$  und  $s$  ist, die durch eine Veränderung im *Resonanzintegral*  $\beta$  zwischen zwei Zentren  $m$  und  $n$  verursacht wird [Gl. (12)].

$$\pi_{rs,mn} = \partial p_{rs} / \partial \beta_{mn} \quad (12)$$

### **Bindungsdissoziationsenergie** (bond dissociation energy, BDE):

Die Energie, die benötigt wird, um eine Bindung zu trennen, d.h. das Molekül an dieser Stelle in zwei Fragmente (homolytisch oder heterolytisch) zu spalten. Für ein zweiatomiges Molekül entspricht sie der maximalen Schwingungsenergie, die das Molekül vor der Dissoziation in den elektronischen *Grundzustand* der Atome aufnehmen kann (spektroskopische Bindungsdissoziationsenergie  $D_e$ ). Für die Beziehung zwischen  $D_e$ -Wert und chemischer Dissoziationsenergie  $D_0$  gilt  $D_0 = D_e - E_{\text{vib}}(0)$ , worin  $E_{\text{vib}}(0)$  die Nullpunktsschwingungsenergie ist.<sup>[33,34]</sup>

### **Bindungselliptizität** (bond ellipticity):

Größe  $\epsilon$ , die in der *Theorie der topologischen Elektronenverteilung* die Abweichung der Ladungsverteilung von der Kugelsymmetrie beschreibt. Sie korreliert mit dem Beitrag an  $\pi$ -Charakter zu einer Bindung gemäß Gleichung (13), in

$$\epsilon = \lambda_1 / \lambda_2 - 1 \quad (13)$$

der  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  die Krümmungen der *Elektronendichtefunktion* am *kritischen Punkt* orthogonal zum Bindungspfad sind.<sup>[15]</sup>

### **Bindungsenergie** (binding energy):<sup>[\*]</sup>

Differenz zwischen der *Gesamtenergie* eines molekularen Systems und der Summe der Energien seiner isolierten  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen. Ihr Wert hängt von der geometrischen Anordnung der isolierten Untereinheiten (Moleküle) ab. Eine andere Definition geht von der Differenz zwischen der Gesamtenergie des Moleküls und der Summe der Energien der getrennten Atome, die das Molekül bilden, im jeweiligen Valenzzustand aus.<sup>[28]</sup>

### **Bindungsenergie** (bond energy):<sup>[\*]</sup>

Energie, die benötigt wird, um einen bestimmten Bindungstyp zwischen Atomen eines Moleküls in einem bestimmten Valenzzustand zu brechen. Die gemittelte Bindungsenergie wird gewöhnlich aus der Aufteilung der *Atomisierungswärme* eines Moleküls in Bindungsbeiträge abgeleitet. Bei Molekülen mit lokalisierten Bindungen können die Atomisierungswärmen gut durch die Summe der relevanten gemittelten Bindungsenergien genähert werden. Bei zweiatomigen Molekülen sind Bindungsenergie und *Bindungsdissoziationsenergie* identisch, nicht aber bei vielatomigen.<sup>[31]</sup>

### **Bindungskritischer Punkt** (bond critical point):

Synonym für Bindungspunkt.

In der *Theorie der topologischen Elektronenverteilung* ist ein (3,-1) genannter kritischer Punkt (Punkt des Gradientenfeldes der *Elektronendichte*, für den bei gegebener Kernkonfiguration  $\nabla \rho(r,q)=0$  gilt) charakterisiert durch ein lokales Maximum in zwei Richtungen und ein Minimum in die dritte Richtung, d.h. es ist ein *Sattelpunkt* im dreidimensionalen Raum. Ein bindungskritischer Punkt tritt zwischen allen Paaren benachbarter, gebundener Atome in einem Molekül auf. Seine Position auf dem *Bindungspfad* spiegelt die Polarität der Bindung wider. Er ist für eine Bindung A–B zum Atom A verschoben, wenn B elektronegativer ist als A, was einen größeren Anteil der Elektronendichte an B zur Folge hat.<sup>[15]</sup>

### **Bindungslänge** (bond length):

Abstand zwischen zwei Atomzentren, zwischen denen eine chemische Bindung besteht. Seine Definition hängt von der zur Molekülstrukturbestimmung eingesetzten Methode ab, was zu kleinen Abweichungen (bis 0.02 Å) führt. So ist die Bindungslänge, die in einem Gasphasen-Elektronenbeugungsexperiment ermittelt wird, der Atom-Atom-Abstand, der sich als Mittelung über alle bei der Messtemperatur besetzten Schwingzustände ergibt. In einer Röntgenstrukturanalyse dagegen wird die Bindungslänge dem Abstand zwischen den Schwerpunkten der *Elektronendichte* um die betreffenden Kerne gleich gesetzt. In der Gasphasen-Mikrowellenspektroskopie wiederum ist die Bindungslänge der effektive Abstand zwischen den Kernen aus Messungen an isotopomeren Molekülen. Es gibt eine Reihe von empirischen Beziehungen zwischen Bindungslänge und *Bindungs-*

[\*] Die englischen Begriffe bond energy und binding energy werden im Deutschen beide mit Bindungsenergie übersetzt; siehe auch *Bindungsdissoziationsenergie*.

ordnung in polyatomigen Molekülen, siehe z.B. *partielle Bindungsordnung (Pauling-Bindungsordnung)*.

### Bindungslängenisomere (bond stretch isomers):<sup>[\*]</sup>

Ein (immer noch hypothetisches) Konzept zur Unterscheidung von Molekülen, die sich nur in einer oder mehreren Bindungslängen unterscheiden und verschiedenen Minima auf derselben *Potentialfläche* entsprechen. Ein typisches Beispiel ist das gezeigte Tricyclo[2.2.2.0<sup>1,4</sup>]octan, bei dem ein Dehnen der zentralen C-C-Bindung zu einer Kreuzung von elektronischen Zuständen gleicher Symmetrie führt:



In den experimentell beobachteten *Spinzustandsisomeren* dagegen ist eine Veränderung der Bindungslänge mit einer Veränderung des Spinzustands verbunden.<sup>[35,36]</sup>

### Bindungssoralital (bond orbital):

Lokalisiertes *Molekülorbital*, das an einer bestimmten  $\sigma$ -,  $\pi$ - oder  $\delta$ -Bindung beteiligt ist.

### Bindungsordnung (bond order):

Die kovalent geteilte Elektronenpopulation im Bereich zwischen zwei Atomen A und B eines molekularen Systems. Da die *Elektronendichte* verschiedenartig aufgeteilt werden kann, gibt es auch verschiedene Definitionen für die Bindungsordnung. Im Rahmen der *Mulliken-Populationsanalyse* wird die totale Überlappungspopulation (14) verwendet, um

$$q_{AB} = 2 \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (14)$$

die Bindungsordnung zu definieren. In diesem Ausdruck sind  $P_{\mu\nu}$  die *Dichtematrixelemente* und  $S_{\mu\nu}$  die Überlappungsmatrixelemente (siehe *Überlappungsintegral*). Ein großer positiver Wert für die Bindungsordnung weist auf eine starke Bindung hin, während ein negativer  $q_{AB}$ -Wert eine antibindende Wechselwirkung andeutet (die Hauptelektronendichte befindet sich außerhalb des zwischenatomaren Bereiches). In der *Valenzbindungstheorie* ist die Bindungsordnung als gewichteter Mittelwert der formalen Bindungsordnungen zwischen den Atomen in den Resonanzstrukturen (d.h. der Zahlen der Elektronenpaare in den Lewis-Strukturen) definiert (siehe *Resonanzhybrid*).

### Bindungspfad (bond path):

In der *Theorie der topologischen Elektronenverteilung* die Linie, die durch Addition der zwei Gradientenpfade der *Elektronendichtefunktion* entsteht, die von dem *bindungskritischen Punkt* ausgehen, der zwischen den beiden benachbarten *atomaren Bassins* lokalisiert ist. Ein Bindungspfad kann allen Arten zwischenatomarer Wechselwirkungen einschließlich *Wasserstoffbrückenbindungen* und *Van-der-Waals-Wechselwirkungen* zugeordnet werden.<sup>[15]</sup>

[\*] Lit. [171] gibt einen detaillierten Überblick zu diesem Thema.

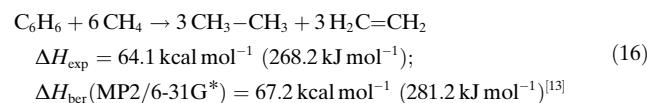
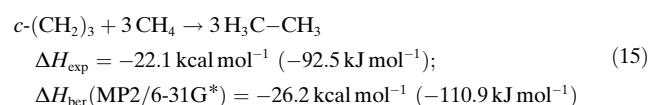
**Bindungspunkt** (bond point):  
siehe *bindungskritischer Punkt*.

### Bindungsresonanzenergie (bond resonance energy, BRE):

Größe, die den Beitrag einer  $\pi$ -Bindung in einem Molekül zur topologischen *Resonanzenergie* beschreibt. Von  $\pi$ -Bindungen mit großem negativem BRE-Wert nimmt man an, dass sie zu antiaromatischen Systemen gehören (siehe *Antiaromatizität*). Je größer die Anzahl solcher  $\pi$ -Bindungen in einem Molekül ist, desto reaktiver und thermodynamisch instabiler wird es.<sup>[32]</sup>

### Bindungstrennungsreaktionen (bond separation reactions):

Klasse *isodesmischer Reaktionen*, die eine erhebliche Bedeutung für die quantitative Charakterisierung von Wechselwirkungen zwischen benachbarten Bindungen haben. Alle formalen Bindungen zwischen Nichtwasserstoffatomen werden in die einfachsten Referenzmoleküle (aus je zwei Nichtwasserstoffatomen) mit der gleichen Art von Verknüpfung zerlegt. Der Satz an Referenzmolekülen mit den Elementen H, C und N besteht aus Ethan, Ethen, Ethin, Methylamin, Methylenimin, Cyanwasserstoff, Hydrazin und Diazen. Der stöchiometrische Ausgleich wird durch Addition eines Schweratomhydrids (für H-, C-, N-Verbindungen sind dies Methan und Ammoniak) auf der linken Seite des Reaktionsschemas erreicht. Für Moleküle mit klassischen Valenzstrukturen lassen sich immer eindeutige Bindungstrennungsreaktionen formulieren. Eine positive Bindungstrennungsenergie steht für eine Stabilisierung der betrachteten Valenzstruktur relativ zu den entsprechenden isolierten Bindungen. Analog entspricht ein negativer Wert einer Destabilisierung. Die Reaktionen (15) und (16) sind Bei-



spiele für die Bestimmung einer Destabilisierungsenergie (*Spannungsenergie* von Cyclopropan) bzw. einer Stabilisierungsenergie (*Aromatizität* von Benzol).

### Bloch-Orbital (Bloch orbital):<sup>[\*]</sup>

siehe *Kristallorbital*.

### Bohrsches Magnetron (Bohr magneton):

Größe des magnetischen Moments eines Elektrons (das Negative der ersten Ableitung der Energie nach dem magnetischen Feld):

$$\mu_B = eh/4\pi m_e c = 0.927408 \times 10^{-23} \text{ JT}^{-1}$$

$$(0.927408 \times 10^{-20} \text{ erg G}^{-1})$$

[\*] Lit. [171] gibt einen detaillierten Überblick zu diesem Thema.

**Born-Oppenheimer-Näherung** (Born–Oppenheimer (BO) approximation):

Darstellung der *Gesamtwellenfunktion* als Produkt einer elektronischen und einer Kernfunktion [Gl. (17)], wobei die

$$\psi(r, R) = \psi_e(r, R) \psi_N(R) \quad (17)$$

beiden Wellenfunktionen getrennt durch Lösung zweier unterschiedlicher Schrödinger-Gleichungen bestimmt werden. Die Born-Oppenheimer-Näherung gründet auf der Tatsache, dass das Verhältnis der Elektronenmasse zur Kernmasse ausreichend klein ist ( $m/M \leq 5 \times 10^{-4}$ ) und dass daher die Kerne, verglichen mit den sich schnell bewegenden Elektronen, fixiert zu sein scheinen. Die Näherung verliert ihre Gültigkeit in der Nähe von Punkten, an denen zwei elektronischen Zustände dieselbe Energie haben (siehe *Jahn-Teller-Effekt*). Oft wird die BO-Näherung als Synonym für den Begriff adiabatische Näherung verwendet. Streng genommen beschreibt der letztere Begriff aber den Fall, dass  $\psi_e$  den elektronischen *Hamilton-Operator* diagonalisiert. Daher ist die adiabatische Näherung eine Anwendung der BO-Näherung.

**Brillouin-Theorem** (Brillouin theorem):

Theorem, das besagt, dass es keine Konfigurationswechselwirkungs-Matrixelemente ungleich null zwischen der Grundzustandsdeterminanten der *Wellenfunktion* und jenen Determinanten gibt, die durch Anregung eines Elektrons in ein leerer Orbital (der zugrundeliegenden SCF-Rechnung) erzeugt werden.

**Brillouin-Zone** (Brillouin zone):

Gewöhnlich als Kurzform für „erste Brillouin-Zone“ verwendet.

Satz aller Werte des *Wellenvektors*, die nichtäquivalente *Kristallorbitale* generieren. Er hat die Form eines Polyeders am  $\Gamma$ -Punkt, d. h. am Zentrum der Brillouin-Zone:  $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ . Seine Komponente z. B. in  $x$ -Richtung liegt für die erste Brillouin-Zone im Bereich  $-\pi/a < k_x < \pi/a$ , wobei  $a$  die Gitterkonstante in dieser Richtung ist.

**CASSCF-Störungstheorie zweiter Ordnung** (complete active space self-consistent field second order perturbation theory, CASPT2):

Theoretische Methode, bei der im ersten Schritt durch Verwendung des CAS-Formalismus (siehe *Complete-aktive-Space-Methode*) nur ein bestimmtes Maß an *Elektronenkorrelation* berücksichtigt wird und anschließend der verbleibende Beitrag mithilfe der Störungstheorie zweiter Ordnung approximiert wird.

**Charakteristisches Polynom** (characteristic polynomial):

Ist für eine beliebige quadratische Matrix  $n$  ter Ordnung durch Gleichung (18) definiert, wobei  $\mathbf{E}_n$  die Einheitsmatrix

$$P_n(x) = \det(x \mathbf{E}_n - \mathbf{A}) \quad (18)$$

$n$ -ter Ordnung ist und  $\det$  für die Determinante der Matrix

steht. Das chemische Begriffsäquivalent zum charakteristischen Polynom ist das Säkularpolynom.

**Charge-Transfer-Komplex** (charge-transfer complex):

Addukt, welches im *Grundzustand* eine Absorptionsbande infolge einer Ladungsübertragung zeigt.<sup>[38]</sup>

**Chemische Bindung** (chemical bond):

Wenn Kräfte zwischen Atomen oder Atomgruppen zur Bildung einer stabilen unabhängigen *molekularen Einheit* führen, nimmt man an, dass eine chemische Bindung zwischen diesen Atomen oder Atomgruppen besteht. Das wesentliche Merkmal der chemischen Bindung in Molekülen ist das Auftreten eines Bereiches zwischen den Kernen mit konstanten Potentiallinien, der zu einer deutlichen Absenkung der potentiellen Energie bei Kontraktion der Atome führt, ohne dass die kinetische Energie mehr als geringfügig erhöht werden muss. Nicht nur gerichtete *kovalente Bindungen*, wie sie für organische Moleküle charakteristisch sind, sondern auch Bindungen wie die zwischen Natrium- und Chloridionen im NaCl-Kristall oder zwischen einem Aluminiumion und sechs Molekülen Wasser in seiner Umgebung und sogar so schwache Bindungen wie die, die zwei  $O_2^-$ -Moleküle zu  $O_4$  verknüpfen, werden der chemischen Bindung zugeschrieben.<sup>[28, 39, 40]</sup>

Siehe auch *Koordination*, *kovalente Bindung*, *dative Bindung*, *Wasserstoffbrückenbindung*, *ionische Bindung*, *Van-der-Waals-Komplexe*.

**Chiralität** (chirality):

Die Eigenschaft eines Objektes, wegen der es mit seinem Spiegelbild weder durch Translation noch durch Rotation zur Deckung gebracht werden kann. Ein Molekül ist chiral, wenn es keine  $S_n$ -Drehspiegelachse aufweist. Der Begriff Chiralität ist außerdem erweitert worden für Verschiebungen im Raum und andere Prozesse. Ein chiraler Prozess setzt sich aus sukzessiven Schritten (Zuständen) zusammen, die alle selbst chiral sind.

**Chromatischer Graph** (chromatic graph):

Alternativbegriff: farbiger Graph.

Siehe *Molekülgraph*.

**Complete-active-Space-Methode** (complete active space, CAS):

Rechenmethode, die in der *Multikonfigurations-SCF-Methode* Anwendung findet und besonders für das Studium von *angeregten Zuständen* geeignet ist. Die *Wellenfunktion* wird durch die Auswahl eines Satzes aktiver Orbitale definiert und als Linearkombination aller Konfigurationsfunktionen konstruiert, die durch alle Besetzungen der aktiven Orbitale, die hinsichtlich Gesamtspin und Raumsymmetrie konsistent sind, generiert werden können (vollständige *Konfigurationswechselwirkung*).<sup>[41]</sup>

**Complete-Basis-Set-Theorie** (complete basis set (CBS) theory):

Satz an Methoden, die entwickelt wurden, um Energien sehr genau zu berechnen. Diese Methoden verwenden Extrapolation.

tionen der *Hartree-Fock-* und der *Korrelationsenergie* zweiter Ordnung auf das Limit des unendlich großen (vollständigen) *Basisatzes*.

#### **Computerchemie** (computational chemistry):

Umfasst all die Aspekte der Molekülforschung, die durch Computer unterstützt, ermöglicht oder beschleunigt werden.<sup>[42]</sup>

#### **Consistent Force Field** (CFF):

Ein *Kraftfeld* zum Berechnen von Strukturen, Energien und Schwingungsfrequenzen sowohl kleiner organischer als auch großer biologischer Molekülsysteme, einschließlich Peptide, Proteine, Nucleinsäuren, Kohlenhydrate und Lipide. Das CFF unterscheidet sich von empirischen Kraftfeldern darin, dass seine Kraftkonstanten mithilfe rein quantenmechanischer Methoden abgeleitet wurden.<sup>[47]</sup>

#### **Core-Näherung** (core approximation):

Synonym für Pseudopotentialnäherung oder Atomrumpfnäherung.

Näherung, die das Atom in zwei Bereiche einteilt: den Kernbereich mit dem Atomkern und den stark gebundenen inneren Elektronen (die eine Wolke negativer Ladung bilden, die die mittlere Bewegung der inneren Elektronen repräsentiert) sowie den Valenzbereich mit den schwächer gebundenen Valenzelektronen, die über das gesamte Molekül delokalisiert sein können. Durch diese Näherung wird die Anzahl der Elektronen, die in der Berechnung von Moleküleigenschaften berücksichtigt werden müssen, stark reduziert. Anwendung findet sie in allen *semiempirischen quantenmechanischen Methoden* und in einigen *quantenmechanischen Ab-initio-Methoden*.

#### **Coulomb-Abstoßung** (Coulomb repulsion):

Der Anteil an der potentiellen Energie, der von elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Paaren geladener Teilchen herrührt [Gl. (19)].  $\epsilon_0$  ist die Dielektrizitätskonstante im

$$V = (1/4\pi\epsilon_0) \sum_i \sum_{j < i} e_i e_j \Delta r_{ij} \quad (19)$$

Vakuum,  $\Delta r_{ij}$  der Abstand zwischen zwei Teilchen  $i$  und  $j$ , und  $e_i$  und  $e_j$  sind die Ladungen der Teilchen  $i$  bzw.  $j$ . In der Molekülorbitaltheorie beschreibt die Coulomb-Abstoßung die elektrostatische Abstoßung zwischen zwei Elektronen, die die Orbitale  $\psi_i$  und  $\psi_j$  besetzen. In der *Hartree-Fock-Methode* wird die mittlere Coulomb-Abstoßung durch den Wert des Coulomb-Integrals (20) bestimmt.

$$J_{ij} = \int \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) (e^2/r_{12}) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \langle ij|ij \rangle \quad (20)$$

Siehe auch *Austauschabstoßung*.

#### **Counterpoise-Korrektur** (counterpoise correction):

Näherungsmethode zur Erfassung des *Basissatz-Superpositionsfehlers* (BSSE). Für einen Komplex AB, der aus zwei wechselwirkenden Monomeren A und B gebildet wird, ist der BSSE die Differenz zwischen den Monomer-Energien mit dem regulären Monomer-Basissatz und denen, die man mit

dem gesamten Basissatz des Komplexes berechnet. Letztere Monomer-Energien erhält man, indem man zum normalen Basissatz die Basisfunktionen hinzufügt, die zum anderen Monomer gehören, wobei diese an den Kernpositionen des anderen Monomers lokalisiert sind, die Kernladung jedoch auf null gesetzt wird. Diese zusätzlichen Orbitale werden Ghost-Orbitale genannt.

#### **Coupled-Cluster-Methode** (coupled cluster (CC) method):

*Quantenmechanische ab-initio-Methode*, in der die *Elektronenkorrelation* berücksichtigt wird, indem die korrelierte *Wellenfunktion* durch Anwendung eines Exponentialoperators  $\exp(\hat{T})$  auf die *Wellenfunktion nullter Ordnung* (HF-Wellenfunktion) generiert wird.  $\hat{T}$  ist die Summe aller möglichen Anregungsoperatoren (Substitutionsoperatoren). Eine CCSD(T)-Rechnung berücksichtigt die Elektronenkorrelation auf sehr hohem Niveau jenseits dessen, was die MP4-Methode leisten kann (siehe *Möller-Plesset-Störungstheorie*).<sup>[23]</sup> S steht für die Berücksichtigung der Einfach-, D für die der Zweifachanregungen und (T) für eine Abschätzung des Beitrags der Dreifachanregungen.

#### **Dative Bindung** (dative bond):

Koordinative Bindung zwischen molekularen Spezies, von denen eine als Donor und die andere als Acceptor des Elektronenpaars fungiert, das von beiden im Komplex geteilt wird, z.B. die N→B-Bindung in H<sub>3</sub>N→BH<sub>3</sub>. Trotz der Analogie zwischen dативной Bindung und kovalenter Bindung (gleichzeitige Beanspruchung eines Elektronenpaares) gibt es Unterschiede: Die dative Bindung ist polarer, schwächer und länger. Außerdem verläuft die Bindungspaltung in der Gasphase oder in einem inerten Lösungsmittel bei der dативной Bindung heterolytisch.<sup>[55]</sup> Siehe auch Lit. [38].

#### **Delokalisierung** (delocalization):

Wenn die Valenzelektronendichte anders als in lokalisierten Modellen (individuelle Atome in ihren Valenzzuständen, separierte Bindungen oder Fragmente) über die gesamte *molekulare Einheit* verteilt ist. Zu den topologischen Arten der Delokalisierung gehören a) *Bänderdelokalisierung* von entweder π- oder σ-Elektronen (d.h. Elektronen, die π- bzw. σ-Orbitale besetzen), b) Oberflächendelokalisierung von σ-Elektronen, die durch Überlappung von radial orientierten σ-Orbitalen cyclischer Moleküle wie im Fall von Cyclopropan zustande kommt, und c) Volumendelokalisierung von σ-Elektronen durch eine Überlappung von σ-Orbitalen, die in das Innere eines molekularen Polyeders gerichtet sind, z.B. bei Tricyclo[1.1.0.0<sup>2,4</sup>]butan (Tetrahedran).<sup>[56,57]</sup>

#### **Delokalisierungsenergie** (delocalization energy, DE):

Die Differenz zwischen der tatsächlichen π-Elektronenenergie einer *molekularen Einheit* und der einer hypothetischen Spezies mit einem lokalisierten π-Elektronensystem. Diese Energien werden oft mit der *Hückel-MO-Theorie* abgeschätzt. Siehe *Resonanzenergie*.

#### **Dewar-Resonanzenergie** (Dewar resonance energy):

siehe *Resonanzenergie*.

## Diabatische Reaktion (diabatic reaction):

Innerhalb der adiabatischen oder *Born-Oppenheimer-Näherung* eine Reaktion, die auf der *Potentialfläche* eines *elektronischen Zustands* (*Grundzustand* oder *angeregter Zustand*) beginnt und als Folge eines *strahlunglosen Übergangs* auf einer anderen Fläche endet.

## Diatomics in Molecules (DIM):

Quantenmechanische Methode, die auf der Annahme basiert, dass sich die Energie eines Moleküls aus Beiträgen von je zwei Atomen zusammensetzt.<sup>[59]</sup>

Siehe auch *Atome in Molekülen*.

## Dichtefunktionaltheorie (density functional theory, DFT):

Quantenmechanische Beschreibung von atomaren und molekularen Systemen ausgehend von der Elektronendichte. Alle Eigenschaften sind Funktionale der Elektronendichte, auch die kinetische Energie der Elektronen,  $T[\rho]$ , und die Elektronen-Elektronen-Abstoßungsenergie  $V_{ee}[\rho]$ . Die Gesamtelektronenenergie eines gegebenen Systems mit  $N$  Elektronen wird als Funktional der Einteilchen-Dichte  $\rho(\mathbf{r})$  ausgedrückt [Gl. (21)], wobei  $v(\mathbf{r})$  das Kernpotential ist. Die

$$E[\rho] = T[\rho] + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + V_{ee}[\rho] \quad (21)$$

Gesamtelektronenenergie ist minimal, wenn  $\rho$  die korrekte Grundzustandsdichte ist. In der DFT wird der exakte Austauschterm für eine einzelne Determinante durch einen allgemeineren Ausdruck ersetzt, das Austausch-Korrelations-Funktional, das Terme einschließen kann, die sowohl *Austauschabstoßung* als auch die *Elektronenkorrelation* berücksichtigen, die in der *Hartree-Fock-Methode* vernachlässigt wird. Die DFT ist für viele bedeutende chemische Konzepte, z.B. *Elektronegativität*, *absolute Härte* oder *Weichheit* und *Grenzorbitaltheorie*,<sup>[\*]</sup> die konzeptionelle Basis.<sup>[1,58]</sup>

## Dichtematrix (density matrix):

Die Einelektronen-Dichtematrix, deren Elemente gemäß Gleichung (22) definiert sind mit den Indizes  $\mu$ ,  $\nu$  für die

$$P_{\mu\nu} = \sum_{i=1} n_i C_{\mu i}^* C_{\nu i} \quad (22)$$

*Basisfunktionen* und  $i$  für die *Molekülorbitale*;  $n_i$  ist die Besetzungszahl des  $i$ -ten Orbitals. Der Stern kennzeichnet die konjugiert komplexe Zahl (benötigt, wenn die Molekülorbitale keine reellen Funktionen sind).

## Diffuse Funktionen (diffuse functions):

Ausgedehnte Atomorbitale vom s- und p-Typ (im Gegensatz zu den normalen, kontrahierten Funktionen), mit denen ein größerer Bereich des Raumes beschrieben werden kann. Daher werden diffuse Funktionen immer dann in den *Basisatz* aufgenommen, wenn Elektronen relativ weit weg vom Kern zu beschreiben sind, z.B. bei Molekülen mit freien

[\*] Die Grenzorbitaltheorie wird üblicherweise aus der MO-Theorie heraus entwickelt.

Elektronenpaaren, Anionen und Systemen in angeregten Zuständen.

Siehe auch *Basissatz*.

## Dipol-Hyperpolarisierbarkeit (dipole hyperpolarizability): siehe *Hyperpolarisierbarkeit*.

## Dipolmoment (dipole moment):

Das elektrische Dipolmoment eines Moleküls,  $\mu$ , ist die erste Ableitung der Energie nach einem angelegten elektrischen Feld. Es ist ein Maß für die Asymmetrie in der molekularen Ladungsverteilung und ist definiert durch die Beziehung (23),

$$\mu = -e \int \rho(x, y, z) \mathbf{r} dV + e \sum_a Z_a \mathbf{r}_a \quad (23)$$

in der  $\mathbf{r}$  der Radiusvektor der Elektronen,  $\mathbf{r}_a$  der Ortsvektor des Kerns mit der Kernladungszahl  $Z_a$  und  $\rho(x, y, z)$  die Elektronendichte ist. Das Dipolmoment eines Moleküls kann durch die Vektorsumme der Momente, die zu den einzelnen Bindungen gehören, approximiert werden. Das Dipolmoment neutraler Moleküle ist unabhängig vom gewählten Ursprung, das von Ionen dagegen ist von ihm abhängig.<sup>[60,61]</sup>

## Diradikal (biradical):<sup>[\*]</sup>

Molekulares System mit gerader Elektronenzahl und zwei Radikalzentren (in einigen Fällen delokalisiert), die nahezu unabhängig voneinander sind. Der energieärmste Tripletzustand eines Diradikals liegt meist unter oder höchstens geringfügig über dessen energieärmsten Singulettzustand. Die Zustände jener Diradikale, deren Radikalzentren besonders schwach wechselwirken, werden oft anhand von Paaren lokaler Doublets beschrieben.<sup>[29,30]</sup>

## Diradikaloid (biradicaloid):<sup>[\*]</sup>

Diradikal mit starker Kopplung zwischen den Radikalzentren.

## Dispersionsenergie (dispersion energy):

Anziehende Komponente der intermolekularen Wechselwirkungsenergie, die ihren Ursprung in der Wechselwirkung zwischen dem momentanen, zeitabhängigen Dipol eines Systems und dem induzierten Multipol eines zweiten Systems hat. Diese Wechselwirkung kann nicht mithilfe klassischer Elektrostatik erklärt werden und entspricht einer Komponente der *Korrelationsenergie*, die die Wechselwirkung zwischen Systemen beschreibt. Für zwei neutrale Atome ist die Dispersionsenergie proportional zum Reziprokerwert der sechsten Potenz des Abstandes [Gl. (24)].<sup>[62]</sup>

$$E_D \approx -1/R^6 \quad (24)$$

## Dispersionsrelation (dispersion diagram):

Synonym für Banddiagramm.

Darstellung der Energie der *Kristallorbitale* eines Festkörpers als Funktion des *Wellenvektors*. Bei einem dreidimensionalen Festkörper werden die Darstellungen nur für einige Projektionen des Wellenvektors oder für Symmetrielinien der *Brillouin-Zone* angegeben.

[\*] Neben Diradikal(oid) findet man auch Biradikal(oid).

**Distonisches Ion** (distonic ion):

Radikalion mit formal getrennten Ladungs- und Radikalpositionen. Distonische Ionen werden in zwei Klassen eingeteilt: Spezies mit koordinativ und elektronisch gesättigten Ladungsstellen (gewöhnlich vom Onium-Typ) sowie die ionisierten *Diradikale* mit zwei koordinativ ungesättigten Stellen, die ein oder drei Elektronen enthalten.<sup>[63]</sup>

**Double-zeta-Basisatz** (double zeta (DZ) basis set):

siehe *Basisatz*.

**Drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindung** (three-center, four-electron (3c-4e) bond):<sup>[\*\*]</sup>

siehe *Hypervalenz*.

**Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen** (three-center, two-electron (3c-2e) bond):<sup>[\*\*]</sup>

Eine *Mehrzentrenbindung* vom  $\sigma$ -Typ, bei der drei Atomzentren durch zwei Elektronen zusammengehalten werden. 3c-2e-Bindungen sind besonders häufig bei Boranen, Carbokationen (z.B. die Bindung im CH<sub>2</sub>-Fragment des Methaniums CH<sub>5</sub><sup>+</sup>, siehe auch *Hyperkoordination*) sowie verbrückten Alkylmetall-Verbindungen und Metallhalogeniden. Das einfachste Beispiel für eine 3c-2e-Bindung ist das H<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ion.

**Dynamischer Reaktionspfad** (dynamic reaction path (DRP)):

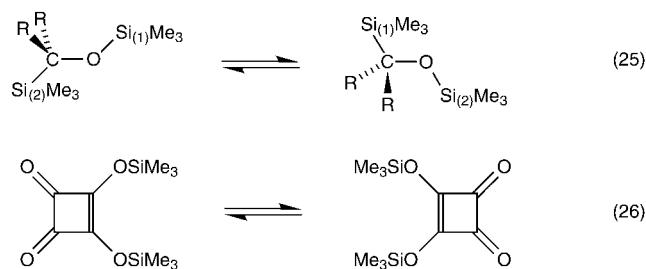
Klassische Trajektorienmethode auf der Grundlage von *Molekülorbitalrechnungen*, die die atomaren Beschleunigungen, Geschwindigkeiten und Positionen mithilfe des Energiegradienten bestimmt. Sie erfordert keine A-priori-Kenntnis der *Potentialfläche*.<sup>[64]</sup>

**Dynamische Spinpolarisation** (dynamic spin polarization):

siehe *Spinpolarisation*.

**Dyotrope Umlagerung** (dyotropic rearrangement):

Klasse von *pericyclischen Reaktionen*, in denen zwei  $\sigma$ -gebundene Gruppen wandern. Man unterscheidet zwei Arten von dyotropen Umlagerungen: a) Umlagerungen, in denen die beiden Gruppen ihre Positionen tauschen [Gl. (25)] und b) Umlagerungen, bei denen die Wanderung zu den neuen Bindungsstellen ohne direkten Positionstausch erfolgt [Gl. (26)].<sup>[65]</sup>



[\*] Der Begriff Vier-Elektronen-drei-Zentren-Bindung ist ebenfalls gebräuchlich.

[\*\*] Der Begriff Zwei-Elektronen-drei-Zentren-Bindung ist ebenfalls gebräuchlich.

**ECW-Modell für Donor-Acceptor-Wechselwirkungen** (ECW model for donor–acceptor interaction):

Methode zur quantitativen Abschätzung der Bindungsstärke von Lewis-Säure-Base-Komplexen. Sowohl die Säure als auch die Base werden durch einen elektrostatischen,  $E_A$ , und einen kovalenten Enthalpieparameter,  $C_A$ , charakterisiert, die gemäß Gleichung (27) zur Enthalpie der Komplexbildung

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B + W \quad (27)$$

AB kombiniert werden. Die Parameter  $E$  und  $C$  werden so gewählt, dass sie minimale Gitter- und Solvationsbeiträge enthalten. Der Term  $W$  umfasst all jene Beiträge zur Reaktion einer bestimmten Säure (oder Base), die unabhängig von der Base (Säure) sind, mit der sie reagiert.<sup>[66,67]</sup>

**Effektiver Hamilton-Operator** (effective Hamiltonian):

Modell-Hamilton-Operator  $\mathcal{H}_{\text{eff}}$  zur näherungsweisen Beschreibung eines bestimmten Teils eines elektronischen Systems, z.B. der Valenzelektronen oder  $p_{\pi}$ -Elektronen. Er steht mit dem exakten Hamilton-Operator des Problems,  $\mathcal{H}$ , durch die Ähnlichkeitstransformation  $\mathcal{H}_{\text{eff}} = \hat{W}^{-1} \mathcal{H} \hat{W}$  in Beziehung, die so durchgeführt wird, dass  $\mathcal{H}_{\text{eff}}$  die gleichen Eigenwerte wie  $\mathcal{H}$  (gewöhnlich eine kleine Teilmenge der Eigenwerte von  $\mathcal{H}$ ), aber viel einfacheere Eigenfunktionen hat. In der *Hartree-Fock-Methode* ersetzt  $\mathcal{H}_{\text{eff}}$  die Elektron-Elektron-Abstoßung durch einen Mittelwert über alle besetzten *Orbitale*. Auch die *Hückel-MO-Theorie* kann als Methode aufgefasst werden, die auf einem  $\mathcal{H}_{\text{eff}}$  basiert.<sup>[68]</sup> Siehe auch *Kohn-Sham-Orbitale*.

**Effektive Molekülsymmetriegruppe** (effective molecular symmetry group):

Die Gruppe, in der die Energieniveaus von Molekülen, die sich auf einer gegebenen experimentellen Zeitskala umlaufen, klassifiziert werden können (sollen). Die Operationen solcher Molekülsymmetriegruppen bestehen aus Permutationen identischer Kerne und Permutationsinversionen, bei denen eine Permutation kombiniert wird mit der Inversion aller Teilchenkoordinaten am Koordinatenursprung eines raumfixierten Systems. Die vollständige Permutationsinversionsgruppe der Kerne enthält alle derartigen Operationen, die mit dem Gesamt-Hamilton-Operator des Moleküls kommutieren.<sup>[69,70]</sup>

Siehe auch *Symmetriepunktgruppe*, *Symmetrioperation*.

**Einfach besetztes Molekülorbital** (singly occupied molecular orbital, SOMO):

siehe *Grenzorbital*.

**Eingeschränkte Hartree-Fock-Methode** (restricted Hartree-Fock (RHF) method):<sup>[\*]</sup>

siehe *Hartree-Fock-Methode*.

**Elektronegativität** (electronegativity):

Die Fähigkeit eines Atoms in einem Molekül, Elektronen anzuziehen. Weitverbreitete Elektronegativitätsskalen sind die von L. Pauling und R. Mulliken. Die Pauling-Skala beruht

[\*] Die englische Bezeichnung wird im Deutschen ebenfalls verwendet.

auf thermodynamischen Daten, den *Bindungsenergien* von X-Y-, X-X- und Y-Y-Molekülen, mit deren Hilfe der ionische Beitrag zur X-Y-Bindung definiert wird [Gl. (28)]. Aus

$$\Delta_{XY} = E_{XY} - (1/2)(E_{XX} + E_{YY}) \quad (28)$$

diesem Wert wird die relative Elektronegativität von X in Bezug auf Y gemäß Gleichung (29) (Einheit eV<sup>1/2</sup>) abgeleitet.

$$\chi_X - \chi_Y \approx (\Delta_{XY})^{1/2} \quad (29)$$

Die Mulliken-Elektronegativität (Einheit eV) ist durch Gleichung (30) definiert.  $I_X$  ist das *Ionisierungspotential* und

$$\chi_X = (1/2)(I_X + A_X) \quad (30)$$

$A_X$  die *Elektronenaffinität* des geeignet gewählten Valenzzustands (siehe *Ionisierungspotential des Valenzzustands*, *Elektronenaffinität des Valenzzustands*).

Beide Skalen stehen in einer linearen Beziehung zueinander. Sie sind nützlich für das Abschätzen von Bindungspolaritäten und Bindungsstärken zwischen verschiedenen Atomen. Darüber hinaus gibt es eine Vielzahl anderer Elektronegativitätsskalen, von denen die Skala nach A. Allred und E. Rochow am häufigsten verwendet wird. Hier wird die Elektronegativität als elektrostatische Kraft definiert, die zwischen dem Kern und seinen Valenzelektronen auftritt. Ausgehend von der Beobachtung, dass die Position von *Bindungspunkten* in Beziehung zur Polarität einer Bindung steht, hat R. Boyd eine Elektronegativitäts skala für Atome und Gruppen eingeführt, die zu Werten ähnlich denen der Pauling-Skala führt. Die Boyd-Skala basiert auf den topologischen Eigenschaften der *Elektronendichte*verteilung in Modellhydriden RH.<sup>[71-76]</sup>

Siehe auch *absolute Elektronegativität*, *Ausgleich der Elektronegativität*.

### Elektronenzählregeln (electron-counting rules):

Regeln, die aufgestellt wurden, um einen Zusammenhang zwischen der Topologie einer Molekülstruktur und der Zahl an Elektronen in seinen *bindenden Molekülorbitalen* herzustellen. Die Basis für die verschiedenen Elektronenzählregeln ist die allgemeine Annahme, dass die vollständige Besetzung der Valenzelektronenschale einer *molekularen Einheit*, die zu einem bestimmten Strukturtyp gehört, das Hauptkriterium für die Stabilität der Struktur ist.

Siehe auch *18-Elektronen-Regel*, *Hückel-Regel*, *Oktettregel*, *Wade-Regeln*, *Woodward-Hoffmann-Regeln*.

### Elektronenaffinität (electron affinity):

Die Energie  $A_X$ , die frei wird, wenn ein Elektron von einem Atom oder Molekül X unter Bildung eines negativen Ions  $X^-$  aufgenommen wird [Gl. (31)]. Wie beim *Ionisierungspotential*



lässt sich eine adiabatische und eine vertikale Variante definieren. Die adiabatische Elektronenaffinität ist die Differenz zwischen den Gesamtenergien des neutralen Systems X und des Anions  $X^-$ . Die vertikale Elektronenaffinität dage-

gen ist die Differenz zwischen den Gesamtenergien von X und  $X^-$  in der *Gleichgewichtsstruktur* von X.

### Elektronenaffinität des Valenzzustands (valence state electron affinity):

Die *Elektronenaffinität* eines Atoms in einer besonderen *Elektronenkonfiguration*.

### Elektronendichte (electron density):

Synonym für Ladungsdichte.

Siehe *Elektronendichtefunktion*.

### Elektronendichtefunktion (electron density function):

Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion  $\rho$  der Elektronen, definiert gemäß Gleichung (32) mit der elektronischen *Wellenfunktion*  $\psi$ . Die Integration wird über die Koordinaten aller  $n$  Elektronen mit Ausnahme des ersten Elektrons durchgeführt. Physikalisch wird die Elektronendichtefunktion so interpretiert, dass  $\rho dr$  die Wahrscheinlichkeit beschreibt, ein Elektron im Volumenelement  $dr$  zu finden, d.h. die Elektronendichte in diesem Volumen.

$$\rho(\mathbf{r}) = n \int \psi^*[\mathbf{r}(1), \mathbf{r}(2), \dots, \mathbf{r}(n)]\psi[\mathbf{r}(1), \mathbf{r}(2), \dots, \mathbf{r}(n)]d\mathbf{r}(2), \dots, d\mathbf{r}(n) \quad (32)$$

### Elektronenkonfiguration (electronic configuration):

Zuweisung der Elektronen eines Atoms oder Moleküls zu einem Satz von *Atom- bzw. Molekülorbitalen* unter Einhaltung des *Pauli-Prinzips*. Eine einzelne Elektronenkonfiguration kann zu mehreren *elektronischen Zuständen* führen, die sich in ihrer Multiplizität unterscheiden. Eine *Wellenfunktion* für eine gegebene Elektronenkonfiguration, die Eigenfunktion der elektronischen Spinoperatoren  $\hat{S}^2$  und  $\hat{S}_z$  ist, beschreibt einen *elektronischen Zustand* des Atoms oder Moleküls.

### Elektronenkorrelation (electron correlation):

Die Anpassung der Elektronenbewegung an die augenblicklichen (im Gegensatz zu den zeitlich gemittelten) Positionen aller Elektronen in einem molekularen System, d.h. die Neigung der Elektronen zu einer korrelierten Bewegung mit dem Ziel, so weit wie möglich von einander entfernt zu sein. Dieses Verhalten resultiert aus dem *Pauli-Prinzip* (*Austauschabstoßung*) und aus der elektrostatischen Abstoßung (*Coulomb-Abstoßung*).

Siehe auch *Korrelationsenergie*.

### Elektronenmangelverbindungen (electron-deficient compounds):

Moleküle oder Ionen, die zu wenige Elektronen enthalten, um ihre Bindungsverhältnisse ausschließlich unter Verwendung von Zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen (*kovalenten Bindungen*) zu beschreiben. Solche Moleküle oder bestimmte Teile in ihnen werden oft durch *Mehrzentrenbindungen* zusammengehalten. Auch Verbindungen mit unvollständig gefüllten Elektronenschalen, wobei aber alle Elektronen spingepaart sind (z.B. Carbene und Carbenium-Ionen), können als Elektronenmangelverbindungen aufgefasst werden.

**18-Elektronen-Regel** (18-electron rule):

*Elektronenabzählregel* für einkernige Übergangsmetallkomplexe, die aus der Tatsache abgeleitet wurde, dass Übergangsmetalle neun Valenz-AOs aufweisen, die entweder für die Metall-Ligand-Bindung oder für nichtbindende Elektronen verwendet werden können. Eine Erweiterung der Regel auf Übergangsmetall-Clusterverbindungen ist bekannt als Regel der effektiven Kernladungszahl.

**Elektronentransfer-Reaktion** (electron transfer (ET) reaction):

Redoxprozess, der ausschließlich durch den Transfer eines oder mehrerer Elektronen gekennzeichnet ist.

**Elektronisches chemisches Potential** (electronic chemical potential):

Größe  $\mu$ , die ein Maß für die Tendenz einer Spezies im *Grundzustand* zur Elektronenabgabe ist. Sie ist identisch mit dem negativen Wert der *absoluten Elektronegativität* dieser Spezies.<sup>[77]</sup>

**Elektronische Stabilität** (electronic stability):

Es gibt keine andere elektronische Struktur (keinen anderen *elektronischen Zustand*) mit geringerer Energie und der gleichen Elektronenzahl.

**Elektronischer Zustand** (electronic state):

Anordnung der Elektronen in einem Atom oder Molekül (oder einem supramolekularen System), die den quantenmechanischen Gesetzen entspricht.

Siehe auch *Elektronenkonfiguration*.

**Elektrostatisches Potential** (electrostatic potential):

Physikalische Eigenschaft, die der elektrostatischen Energie zwischen der statischen Ladungsverteilung  $\rho(\mathbf{r})$  eines atomaren oder molekularen Systems (dann wird oft vom molekularen elektrostatischen Potential gesprochen) und einer positiven Punktladung lokalisiert am Ort  $\mathbf{r}$  entspricht. Das elektrostatische Potential  $V(\mathbf{r})$ , das an jedem Ort  $\mathbf{r}$  durch die Elektronen und die Kerne  $A$  eines Systems generiert wird, ist durch Gleichung (33) definiert (siehe Lit. [78, 79]).

$$V(\mathbf{r}) = \sum_A Z_A / |\mathbf{R}_A - \mathbf{r}| - \int \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' / |\mathbf{r}' - \mathbf{r}| \quad (33)$$

**Elementarzelle** (unit cell):

Die Zelle, die am besten die Symmetrie eines Kristallgitters wiedergibt. Das gesamte Kristallgitter kann aus der Elementarzelle durch Translation abgeleitet werden. Die Seiten einer zweidimensionalen Elementarzelle werden üblicherweise mit  $a$  und  $b$  bezeichnet, die kristallographischen Achsen eines Raumgitters mit  $a$ ,  $b$ , und  $c$  und die Winkel zwischen den Kanten einer dreidimensionalen Elementarzelle mit  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ .

**Energiegradient** (energy gradient):

Erste Ableitungen der Gesamtenergie nach den Kernkoordinaten, d.h. negative Werte der Kräfte, die auf die Kerne

wirken. Die Evaluierung des Energiegradienten spielt eine zentrale Rolle bei der Suche nach *stationären Punkten* auf einer *Potentialfläche*. Eine weitverbreitete Technik basiert auf der Minimierung der Gradientennorm (des Quadrats des Energiegradienten).<sup>[80]</sup>

**Energiehyperfläche** (energy hypersurface):

Synonym für *Potentialfläche* (PES).

Der Begriff Hyperfläche wird häufig verwendet, wenn die Multidimensionalität einer PES unterstrichen werden soll. In einem molekularen System aus  $N$  Kernen ist die Zahl der unabhängigen Koordinaten, welche die PES vollständig beschreiben, gleich  $3N-6$  (oder  $3N-5$ , falls es sich um ein lineares System handelt).<sup>[81]</sup>

**Energieprofil** (energy profile):

Schematische Darstellung der Energie eines Reaktionssystems als Funktion der *Reaktionskoordinate*. Mit Energie kann die Enthalpie, die Gibbs-Energie<sup>[\*]</sup> oder die innere Energie gemeint sein. Energieprofile werden erstellt, um die Energien der Reaktanten, Zwischenprodukte, Übergangszustände und Produkte in der Reihenfolge ihres Auftretens während der Reaktion zu veranschaulichen, und dienen zur Beschreibung des Reaktionsmechanismus.

**Entartete elektronische Zustände** (degenerate electronic states):

*Elektronische Zustände* mit der gleichen Energie.

**Entartete Orbitale** (degenerate orbitals):

*Orbitale*, deren Energie bei Abwesenheit externer Felder gleich ist. Jede Linearkombination der Funktionen, die zu einem gegebenen Satz entarteter Orbitale gehören, ist eine äquivalente Darstellung dieses Orbitalsets.

**Entartete Umlagerung** (degenerate rearrangement):  
siehe *Automerisierung*.**Erhaltung der Orbitalsymmetrie** (conservation of orbital symmetry):

Die Steuerung des Verlaufs konzertierter Reaktionen durch die Orbitalsymmetrie. Bei einer konzertierten Reaktion müssen die *Molekülorbitale* der Reaktanten auf dem *Reaktionspfad* kontinuierlich in jene der Produkte übergehen können, ohne dass sich die Orbitalsymmetrie ändert. Reaktionen, die dieser Anforderung genügen, bezeichnet man als symmetrieerlaubt; die anderen heißen symmetrieverboten.<sup>[43]</sup>

**Erweiterter Basissatz** (extended basis set):  
siehe *Basissatz*.**Erweiterte Hückel-MO-Methode** (extended Hückel MO (EHMO) method):

*Semiempirische quantenmechanische Methode*, die anders als die *Hückel-MO-Theorie* alle Valenzelektronen einschließt, d.h. auf die  $\pi$ -Näherung und auf die Vernachlässigung von

[\*] Statt Gibbs-Energie ist im Deutschen Freie Enthalpie üblicher.

Überlappungsintegralen verzichtet. Diese Methode reproduziert die Reihenfolge und Gestalt der *Molekülorbitale* und deren Energien relativ gut. Da die EHMO-Methode außerdem im Unterschied zur Hückel-MO-Methode die Orbitalüberlappung berücksichtigt, kann mit ihr die Netto-Destabilisierung beschrieben werden, die durch die Wechselwirkung zweier doppelt besetzter Orbitale verursacht wird, was mit der Hückel-MO-Theorie nicht möglich ist.<sup>[85]</sup>

### **Excimer** (excimer):

Dimer, das nur in einem elektronisch *angeregten Zustand* stabil ist. Es entsteht durch die Wechselwirkung einer angeregten *molekularen Einheit* mit einem Partner derselben Struktur im *Grundzustand*.

### **Exciplex** (exciplex):

Komplex, der durch die Wechselwirkung einer angeregten *molekularen Einheit* mit einem Partner anderer Struktur im *Grundzustand* entsteht und nur im elektronisch *angeregten Zustand* stabil ist.

### **Exciton** (exciton):

Quasiteilchen, eingeführt zur Beschreibung der Wanderung einer Molekülänregung durch das Kristallgitter. Die Wanderungsgeschwindigkeit hängt von der Breite des *Bandorbitals* ab: Je breiter es ist, desto schneller ist die Wanderung. Die Wanderung einer Anregung durch einen Kristall entspricht der eines spinfreien Teilchens.<sup>[83,84]</sup>

### **Extended-Transition-State-Methode** (extended transition state (ETS) method):

Schema zur Aufteilung der Bindungsenergie  $\Delta E$  zwischen zwei Atomen oder Fragmenten A und B in vier Terme [Gl. (34)].  $\Delta E_{\text{prep}}$  ist die Anregungsenergie, die benötigt wird,

$$\Delta E(A-B) = \Delta E_{\text{prep}} + \Delta E_{\text{elst}} + \Delta E_{\text{ex}} + \Delta E_{\text{orb}} \quad (34)$$

um die Fragmente A und B von ihrer Gleichgewichtsstruktur im elektronischen *Grundzustand* in ihre Strukturen im Molekül A-B im elektronischen Referenzzustand zu überführen. Die drei Terme  $\Delta E_{\text{elst}}$ ,  $\Delta E_{\text{ex}}$  und  $\Delta E_{\text{orb}}$  ergeben die Wechselwirkungsenergie  $\Delta E_{\text{int}}$ . Sie werden in drei Schritten ermittelt.  $\Delta E_{\text{elst}}$ , die elektrostatische Wechselwirkungsenergie, wird im ersten Schritt unter Verwendung „eingefrorener“ (*frozen*) Elektronendichten der Fragmente berechnet. Die Abstoßungsenergie  $\Delta E_{\text{ex}}$  (infolge der *Austauschabstoßung*) ergibt sich, wenn die eingefrorene *Wellenfunktion* des ersten Schrittes orthogonalisiert und antisymmetrisiert wird. Im dritten Schritt wird dann  $\Delta E_{\text{orb}}$  berechnet, die die Stabilisierung infolge der *Orbitalwechselwirkung* beschreibt, wenn die Wellenfunktion vollständig relaxiert wird. Dieser Term kann in Einzelbeiträge für Orbitale unterschiedlicher Symmetrie zerlegt werden. Die ETS-Methode ähnelt der Morokuma-Analyse.<sup>[86]</sup>

### **Fermi-Loch** (Fermi hole):

Bereich um ein Elektron, in dem die Wahrscheinlichkeit ein anderes Elektron mit dem gleichen Spin zu finden, aufgrund des *Antisymmetrieprinzips* sehr gering ist. Das Fermi-Loch

beschreibt die Verteilung der Ladung des Referenzelektrons im Raum, durch die die Anwesenheit der identischen Menge an gleicher Spindichte im gleichen Raumbereich ausgeschlossen wird.<sup>[87]</sup>

### **Fermi-Niveau** (Fermi level):<sup>[\*]</sup>

Alternativbegriff: Fermi-Level.

Der Mittelwert der höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Niveaus einer räumlich ausgedehnten Struktur (Festkörper, Metall, Halbleiter oder Isolator). In der Chemie meint man gewöhnlich das höchste besetzte *Kristallorbital*.

### **Fluktuierende Moleküle** (fluxional molecules):

Unterklasse der Gruppe strukturell nicht starrer Moleküle, für die gilt, dass alle beobachtbaren Spezies chemisch und strukturell äquivalent sind. Das klassische Beispiel für das Fluktuationsphänomen ist die schnelle *Automerisierung* von Tricyclo[3.3.2.0<sup>2,8</sup>]deca-3,6,9-trien (Bullvalen), bei dem sich 1209600 (10!/3) entartete Isomere ineinander umwandeln.<sup>[88]</sup>

### **Fragment-Molekülorbital-Analyse** (fragment molecular orbital analysis):

Synonym für Rekonstruktions-Molekülorbital-Analyse.

Basierend auf der Theorie der *Orbitalwechselwirkungen* werden die *Molekülorbitale* eines komplexen molekularen Systems aus den *Orbitalen* seiner Fragmente aufgebaut, wobei für die Fragmente die Struktur- und Symmetrieeigenschaften angenommen werden, die sie im Molekül haben.<sup>[89]</sup>

### **Franck-Condon-Prinzip** (Franck-Condon principle):

Im klassischen Sinne die Näherung, wonach ein elektronischer Übergang am wahrscheinlichsten ohne eine Änderung der Kernpositionen in der *molekularen Einheit* und deren Umgebung erfolgt. Der resultierende Zustand wird Franck-Condon-Zustand und der Übergang selbst vertikaler Übergang genannt. Die quantenmechanische Formulierung dieses Prinzips geht zur Begründung der beobachteten Intensitäten von den beteiligten Schwingungswellenfunktionen aus. Die Intensität eines *vibronischen Übergangs* ist danach proportional zum Quadrat des *Überlappungsintegrals* zwischen den Schwingungswellenfunktionen der beiden Zustände, die an dem Übergang beteiligt sind.<sup>[30]</sup>

### **Franck-Condon-Zustand** (Franck-Condon state):

siehe *Franck-Condon-Prinzip*.

### **Freies Radikal** (free radical):

siehe *Radikal*.

### **Freie Valenz** (free valence):

Index für die Reaktivität, der zumeist auf Radikalreaktionen konjugierter Systeme angewendet wird. Ein Atom in solch einem System hat nur eine bestimmte maximale  $\pi$ -Bindungsfähigkeit. Diese ist als Summe über die Bindungsordnungen

[\*] Für nichtmetallische Systeme ist der Begriff des chemischen Potentials vorzuziehen. In Physik und Chemie werden unterschiedliche Definitionen des Fermi-Niveaus verwendet: die exakte Mitte zwischen Valenz- und Leitungsband bzw. (ungenau) die Oberkante des Valenzbandes. Die „chemische“ Definition ist sachlich (thermochimisch) falsch, praktisch aber in Ordnung.

$P_{AB}$  aller  $\pi$ -Bindungen, die von diesem Atom eingegangen werden, definiert. In der *Hückel-MO-Theorie* ist die maximale  $\pi$ -Bindungsfähigkeit für ein Kohlenstoffatom  $\sqrt{3}$ ; somit ist die freie Valenz eines Kohlenstoffatoms A in einem Molekül durch die Beziehung (35) definiert.

$$F_A = \sqrt{3} - \sum_B P_{AB} \quad (35)$$

**Frozen-core-Näherung** (frozen core approximation): Näherung, die gewöhnlich bei Post-SCF-Methoden eingesetzt wird. In dieser Näherung wird nur die Elektronenkorrelation der Valenzelektronen berücksichtigt.

**Fukui-Funktion** (Fukui function):  
siehe *Grenzfunktion*.

**Gauß-Funktion** (Gaussian-type orbital, GTO):  
Atomzentrierte Exponentialfunktion der allgemeinen Form (36) mit  $i, j$  und  $k$  als positiven ganzen Zahlen oder null und  $\alpha$

$$\chi(\alpha, \mathbf{r}) = N x^i y^j z^k \exp(-\alpha r^2) \quad (36)$$

als dem Orbitalkoeffizienten. Die Summe  $i+j+k=0, 1, 2$  dient zur Kennzeichnung der Orbitale: 0 für s-Typ, 1 für p-Typ, 2 für d-Typ usw. Linearkombinationen von Gauß-Funktionen werden zum Aufbau der eigentlichen Basisfunktionen verwendet und Kontraktionen genannt. Der große Vorteil der Gauß-Funktionen gegenüber den *Slater-Funktionen* liegt in der wesentlich effizienteren Behandlung der in einer quantenmechanischen Rechnung auftretenden Integrale.

**Generalized-Valence-Bond-Methode** (generalized valence bond (GVB) method):  
Multikonfigurationsmethode, die einen limitierten Satz an Valenzbindungsconfigurationen in einer konventionellen *Multikonfigurations-SCF-Methode* einsetzt.

**Gesamtenergie eines molekularen Systems** (total energy of a molecular system):

Summe der elektronischen Gesamtenergie  $E_{ee}$  und der Kern-Kern-Abstoßungsenergie  $E_{nr}$ . In der *Hartree-Fock-Methode* ist der Wert von  $E_{ee}$  in einem geschlossenschaligen System gegeben durch Gleichung (37), in der  $\varepsilon_i$  für die Orbital-

$$E_{ee} = 2 \sum_i \varepsilon_i + \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (37)$$

energien und  $J_{ij}$  und  $K_{ij}$  für die Coulomb- bzw. Austausch-Integrale stehen. Die Summation erfolgt über alle besetzten Molekülorbitale. Die Abstoßung zwischen den Kernen ( $A, B, \dots$ ) ist durch den Ausdruck (38) gegeben.

$$E_{nr} = \sum_A \sum_{B < A} Z_A Z_B / R_{AB} \quad (38)$$

**Geschlossenschalige molekulare Systeme** (closed-shell molecular systems):<sup>[\*]</sup>

[\*] Der englische Begriff Closed-Shell ist auch im Deutschen üblich, seine Übersetzung eher unüblich.

Atomare oder molekulare Systeme mit gerader Elektronenzahl, deren *Elektronenkonfiguration* aus doppelt besetzten Orbitalen besteht.

**Ghost-Orbital** (ghost orbital):  
siehe *Counterpoise-Korrektur*.

**Gleichgewichtsstruktur** (equilibrium geometry):<sup>[\*\*]</sup>  
Molekülstruktur, die einem Minimum auf der *Potentialfläche* entspricht. Während Gleichgewichtsstrukturdaten aus Rechnungen, die auf der *adiabatischen Näherung* beruhen, bezogen werden können, erhält man aus den meisten Experimenten aufgrund der Mittelung über die Molekülschwünge nur effektive Strukturdaten.  
Siehe auch *Bindungslänge*.

**Gradientennorm** (gradient norm):  
siehe *Energiegradient*.

**Graph:**

Darstellung von Punkten (Ecken), welche durch Linien (Kanten) verknüpft sind. Ein Graph ist ein topologisches, nicht ein geometrisches Objekt.

**Graph-Automorphismus-Gruppe** (graph automorphism group):

Satz aller Permutationen der Ecken eines Graphs, bei denen alle benachbarten Ecken benachbart bleiben.

**Grenzfunktion** (frontier function):

Synonym für Fukui-Funktion.

Funktion, welche die Elektronendichte im *Grenzorbital* beschreibt, und zwar als Änderung der Elektronendichte am Ort  $\mathbf{r}$ ,  $\rho(\mathbf{r})$ , aufgrund einer infinitesimalen Störung in der Gesamtelektronenzahl  $N$  einer *molekularen Einheit* [Gl. (39)].<sup>[90,91]</sup>

$$f(\mathbf{r}) = \partial \rho(\mathbf{r}) / \partial N \quad (39)$$

**Grenzorbital** (frontier orbital):

Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) einer gegebenen *molekularen Einheit*. Im Falle einer molekularen Einheit mit einer ungeraden Elektronenzahl, wenn also das HOMO nur von einem einzelnen Elektron besetzt ist, nennt man es einfach besetztes Molekülorbital (SOMO). Abhängig von den Eigenschaften des Reaktionspartners kann das SOMO einer gegebenen Spezies entweder als HOMO oder als LUMO fungieren. Da eine Vielzahl chemischer Reaktionen (räumlich) dort stattfinden, wo die Überlappung zwischen HOMO und LUMO der Reaktanten maximal ist, haben die Grenzorbitale eine besondere Bedeutung.

**Größenkonsistenz** (size consistency):

Eine Eigenschaft, die garantiert, dass eine Methode korrekt mit der Teilchenzahl skaliert. Die Energie eines Systems

[\*\*] Immer öfter wird auch im Deutschen anstelle von Struktur der im Angelsächsischen geläufigere Begriff Geometrie verwendet.

sollte sich also bei Verdoppelung des Systems und Beibehaltung der Teilchendichte ebenfalls verdoppeln.

### Grundzustand (ground state):

Der energieärmste Zustand einer chemischen Einheit.

### Half-electron-Modell (half-electron (HE) model):

Modell zur Behandlung von offenschaligen molekularen Systemen mit dem Formalismus für geschlossenschalige Systeme. Die Methode nutzt die Ähnlichkeit zwischen den SCF-Gleichungen (siehe *Hartree-Fock-Methode*) und den Gleichungen für ein fiktives geschlossenschaliges System, in dem das ungepaarte Elektron durch zwei halbe Elektronen ersetzt ist. Sie wird für die Berechnung der Energien von Radikalen mittels *semiempirischer quantenmechanischer Methoden* eingesetzt.<sup>[92]</sup>

### Hamilton-Operator (Hamiltonian):

Differentialoperator für die Gesamtenergie. Für jede normierte Wellenfunktion  $\psi$  ist die Energie der Erwartungswert des Hamilton-Operators [Gl. (40)].

$$E = \int \psi^* \mathcal{H} \psi d\tau \quad (40)$$

### Harmonische Näherung (harmonic approximation):

Näherungsweise Beschreibung des gesamten Kernpotentials eines molekularen Systems in der Gleichgewichtsstruktur und in der unmittelbaren Nähe des zugehörigen Minimums auf der Potentialfläche durch die Funktion (41). Die Werte  $q_i$  sind

$$V = (1/2) \sum_{i,j=1}^{3N} \partial^2 V / \partial q_i \partial q_j \quad (41)$$

die massegewichteten kartesischen Auslenkungskoordinaten der Kerne relativ zu ihren Gleichgewichtspositionen. Diese Näherung erlaubt die Beschreibung von Schwingungen mittels unabhängiger Schwingungsmoden (Normalschwingungen), von denen jede durch ein einfaches eindimensionales harmonisches Potential beschrieben wird.

### Harte und weiche Säuren und Basen (hard and soft acids and bases, HSAB):

Struktur-Reaktivitäts-Konzept basierend auf der Wechselwirkung zwischen Säuren und Basen, nach dem weiche Säuren mit weichen Basen schneller reagieren und stärkere Bindungen bilden, während harte Säuren mit harten Basen schneller reagieren und stärkere Bindungen bilden. Hart steht in diesem Fall für eine geringe *Polarisierbarkeit*, eine hohe *Elektronegativität* und ein energetisch tiefliegendes HOMO (Base) bzw. ein energetisch hochliegendes LUMO (Säure). Weich dagegen steht für eine hohe Polarisierbarkeit, kleine Elektronegativität und ein energetisch hochliegendes HOMO (Base) bzw. ein energetisch tiefliegendes LUMO (Säure). Die Weich-weich-Bevorzugung ist meist charakteristisch für orbitalkontrollierte Reaktionen, die Hart-hart-Bevorzugung dagegen für elektrostatisch kontrollierte Reaktionen.<sup>[93–95]</sup> Siehe auch *absolute Härte*.

### Hartree-Fock-Limit (Hartree–Fock limit):

Die niedrigste Energie, die man aus einer SCF-Rechnung erhält, wenn es keine Restriktionen hinsichtlich Art und Zahl der Basisfunktionen gibt, welche die *Molekülorbitale* beschreiben.

### Hartree-Fock-Methode (Hartree–Fock method):

Alternativbegriff: Self-consistent-Field(SCF)-Methode.

Methode zur Bestimmung der räumlichen Orbitale  $\psi$ , einer *Mehr elektronenwellenfunktion* (siehe *Slater-Determinante*) basierend auf der Reduktion gekoppelter nichtlinearer Gleichungen durch die Anwendung von Variationsmethoden (siehe *Variationsprinzip*), um so optimierte *Molekülorbitale* zu erhalten. Der Hartree-Fock-Hamilton-Operator selbst ist abhängig von den Lösungsfunktionen, da diese explizit in den Operatoren für die *Coulomb-* und die *Austauschabstoßung* des Hartree-Fock-Hamilton-Operators auftreten. Die allgemeine Vorgehensweise zur Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen ist, die Orbitale mit dem Feld, das sie generieren, selbstkonsistent zu machen. Dieses wird durch iterative „Trial-and-Error“-Rechnungen erreicht, weshalb der gesamte Prozess auch Self-consistent-Field-Methode genannt wird. Für *offenschalige Systeme* unterscheidet man zwischen der eingeschränkten (spin-restricted) Hartree-Fock-Methode (RHF)<sup>[\*]</sup> und der uneingeschränkten (spin-unrestricted) Hartree-Fock-Methode (UHF). In der RHF-Methode wird nur ein einziger Satz an Molekülorbitalen, von denen einige doppelt und einige einfach besetzt sind (unter Berücksichtigung des Elektronenspins), eingesetzt. In der UHF-Methode werden zwei Sätze an Molekülorbitalen verwendet, einer für Elektronen mit  $\alpha$ -Spin,  $\psi_i(\alpha)$ , und einer für Elektronen mit  $\beta$ -Spin,  $\psi_i(\beta)$ , sodass die Elektronen eines doppelt besetzten Orbitals der RHF-Methode durch zwei Orbitale  $\psi_i(\alpha)$  und  $\psi_i(\beta)$ , beschrieben werden.<sup>[13]</sup>

### Heisenbergsche Unschärferelation (uncertainty

(Heisenberg) principle):<sup>[\*\*]</sup>

Die Aussage, dass zwei dynamische Variablen nur dann gleichzeitig genau bestimmt werden können, wenn ihre quantenmechanischen Operatoren kommutieren. Wenn beispielsweise die Unbestimmtheit im Impuls eines Teilchens  $\Delta p_x$  beträgt, kann gemäß Gleichung (42) die in der Position nicht kleiner als  $h/4\pi\Delta p_x$  sein.<sup>[\*\*\*]</sup>

$$\Delta p_x \Delta x \geq h/4\pi \quad (42)$$

### Heiße-Grundzustands-Photoreaktion (hot ground state photoreaction):

*Diabatische* Photoreaktion, bei der die zur Überwindung der Barriere zwischen Edukt und Produkt erforderliche Energie daraus resultiert, dass beim Übergang des Edukts von der

[\*] Die RHF-Methode wird in ihrer Anwendung auf offenschalige Systeme häufig auch als ROHF bezeichnet.

[\*\*] Häufig findet man auch die Formulierung Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation.

[\*\*\*] Die im Original verwendete Formel  $\Delta p_x \Delta x \geq h$  wurde verändert; die Heisenbergsche Unschärferelation wird oft auch als  $\Delta p_x \Delta x \geq 0.5\hbar$  formuliert.

Potentialfläche eines angeregten Zustands auf die des Grundzustands ein entsprechender Überschuss an thermischer Energie verbleibt.

### Heiße-Zustands-Reaktion (hot state reaction):

Reaktion eines Teilchenensembles, dessen gemittelte Schwingungs-, Rotations- oder Translationsenergie größer ist als seine Energie, wenn es im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung stünde.<sup>[30]</sup>

Siehe auch *Heiße-Grundzustands-Photoreaktion*.

### Hesse-Matrix (Hessian matrix):

Alternativbegriffe: Heßsche Matrix oder Hess-Matrix.

Synonym für Kraftkonstantenmatrix.

Matrix der zweiten Ableitungen der Energie. Für jedes lokale Minimum sind alle Eigenwerte der Hesse-Matrix positiv. Ein Sattelpunkt erster Ordnung ist durch einen negativen und sonst nur positive Eigenwerte charakterisiert.

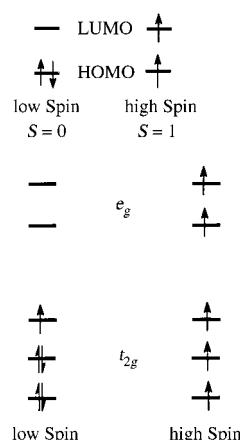
### Heterolytische Bindungsspaltung (heterolytic bond cleavage):

Bindungsdissoziation vom Typ  $R-X \rightarrow R^- + X^+$ . Sie führt dazu, dass die beiden Bindungselektronen an einem Fragment verbleiben.

### High-Spin-Zustand (high-spin state):

Wenn die Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Orbital (LUMO) sehr klein ist, gibt es zwei alternative *elektronische Zustände*, die für die beiden energiereichsten Elektronen berücksichtigt werden müssen (Abbildung 1). Der Zustand mit der größten Zahl ungepaarter Elektronen wird High-Spin-Zustand genannt. Für den Fall, dass die Einelektronenenergie, die benötigt wird, um ein Elektron in das LUMO anzuregen, kleiner ist als die Energien der Coulomb- und Austausch-Abstöfung, die man aufbringen müsste, um die zwei Elektronen im HOMO zu paaren, ist der High-Spin-Zustand der *Grundzustand*.

Bei Verbindungen mit mehr als zwei ungepaarten Elektronen können mehrere Spinzustände existieren. Der hohe



**Abbildung 1.** Low-Spin- und High-Spin-Zustände bei nichtentartetem HOMO und LUMO (oben) und im oktaedrischen Ligandenfeld (unten).

Grad an Molekülorbital-Entartung in oktaedrischen (oder tetraedrischen) Übergangsmetallkomplexen (z.B. in metallorganischen Verbindungen) führt allerdings dazu, dass es meist nur einen Low-Spin- und einen High-Spin-Zustand gibt.

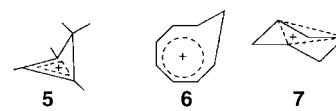
Durch ESR-Experimente oder Messungen der magnetischen Suszeptibilität lässt sich gewöhnlich feststellen, ob eine Verbindung im Low-Spin- oder High-Spin-Zustand vorliegt. Es gilt jedoch zu beachten, dass in einigen Fällen beide Zustände ähnliche Energien haben und ihre Besetzung daher von der Temperatur abhängt, was zu einem starken Einfluss der Temperatur auf das magnetische Verhalten führt. siehe auch *Hundsche Regel*.

### Höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital, HOMO):

siehe *Grenzorbital*.

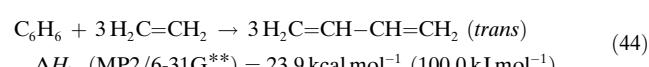
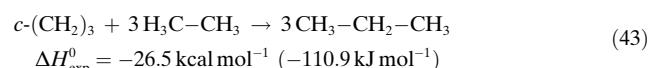
### Homoaromatizität (homoaromaticity):

Die aromatische Stabilisierung von cyclischen Systemen mit  $(4n+2)\pi$ -Elektronen bleibt teilweise erhalten, wenn eine oder mehrere Methylengruppen (oder andere gesättigte Gruppen) in den Ring eingefügt werden. Derartige Moleküle oder Ionen werden als homoaromatisch bezeichnet. Beispiele sind das Cyclobutenylium- **5** und das Cyclooctatrienylkation (Homotropyliumkation) **6**. Das Trishomocyclopropenylkation **7** ist eine trishomoaromatische Verbindung.



### Homodesmotische Reaktion (homodesmotic reaction):

Unterklasse der isodesmischen Reaktionen, in der die Edukte und Produkte die gleiche Zahl an Kohlenstoffatomen in gleichen Hybridisierungszuständen enthalten. Außerdem gibt es eine Übereinstimmung in der Zahl der H-Atome, die mit einem bestimmten C-Atom verknüpft sind. Um diese Übereinstimmung zu erreichen, muss man die Zahl und Art der Referenzmoleküle wesentlich vergrößern. Bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind das Propan, Isobutan und Neopantan sowie Propen und Isobuten; für die aromatischen Kohlenwasserstoffe sind es Buta-1,3-dien, 3-Methyliden-penta-1,4-dien (2-Vinylbutadien) und 3,4-Bismethylen-hexa-1,5-dien (2,3-Divinylbutadien). Um beispielsweise die Spannungsenergie von Cyclopropan und die aromatische Stabilisierung von Benzol abschätzen zu können, müssen die homodesmotischen Reaktionen (43) bzw. (44) analysiert werden.



Weil bei der Verwendung homodesmotischer Reaktionen die Hybridisierungszustände der Edukte und Produkte mit

berücksichtigt werden, lassen sich Spannungsenergien und aromatische Stabilisierungsenergien genauer abschätzen als mit isodesmischen Reaktionen. Der Ansatz lässt sich auch bei Molekülen mit Heteroatomen anwenden.<sup>[96]</sup>

**Homolytische Bindungsspaltung** (homolytic bond cleavage): Bindungsdissoziationsreaktion vom Typ  $R-X \rightarrow R^{\cdot} + X^{\cdot}$ ; die dazu führt, dass an beiden Fragmenten jeweils ein Bindungselektron verbleibt.

**Hückel-MO-Theorie** (Hückel molecular orbital (HMO) theory):

Die einfachste *Molekülorbitaltheorie* für molekulare  $\pi$ -konjugierte Systeme. Folgende Näherungen werden angewendet:  $\pi$ -Elektronennäherung, LCAO-Darstellung der  $\pi$ -Molekülorbitale und Vernachlässigung der Elektron-Elektron- und der Kern-Kern-Abstoßung (genaugenommen, die Annahme, dass diese sich aufheben). Die Diagonalelemente des *effektiven Hamilton-Operators*, die Coulomb-Integrale, und die Nichtdiagonalelemente, die *Resonanzintegrale*, werden empirisch parametrisiert; alle Überlappungsintegrale werden vernachlässigt.<sup>[97, 98]</sup>

**Hückel-Regel** (Hückel rule):

Alternativbegriff:  $(4n+2)$ -Regel.

*Elektronenabzählregel*, die besagt, dass solche monocyclischen  $\pi$ -konjuguierten Moleküle und Ionen stabil sind, die  $(4n+2)$   $\pi$ -Elektronen (mit  $n=1, 2, \dots$ ) enthalten. Obwohl diese Regel auf der Basis der *Hückel-MO-Theorie* definiert wurde, ist sie nicht auf diese Theorie beschränkt, sondern gilt auch im Rahmen der SCF-Näherung unter Einschluss der *Elektronenkorrelation*. Die Grenzen dieser Regel werden deutlich, wenn sie auf polycyclische Systeme und Heterocyclen mit sehr elektronegativen oder elektropositiven Heteroatomen angewendet wird.

**Hückel-Resonanzenergie** (Hückel resonance energy):

siehe *Resonanzenergie*.

**Hundsche Regel** (Hund's rule):

Regel zur Ableitung der *Elektronenkonfiguration* von Atomen und Molekülen: In Spezies mit entarteten Orbitallen wird zunächst jedes entartete Orbital mit einem Elektron besetzt, bevor eine Doppelbesetzung erfolgt; dabei haben die Elektronen der einfach besetzten Orbitale den gleichen Spin. So ist beispielsweise die Konfiguration des elektronischen *Grundzustands* des Stickstoffatoms durch  $N(1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1)$  gegeben. Neben dieser Regel (sie wird oft auch als Hundsche Multiplizitätsregel bezeichnet) werden auch noch zwei andere Regeln zur Bestimmung der Konfiguration elektronischer Grundzustände als Hundsche Regeln bezeichnet. Sie gehen von der Größe der Gesamt-drehimpulses aus.<sup>[30, 99]</sup>

**Hybridisierung** (hybridization):

Vektorielles Mischen von Atomorbitalen eines Atoms mit unterschiedlichen Nebenquantenzahlen. Mathematisch entspricht die Hybridisierung einer orthogonalen Transformation eines gegebenen *Basissatzes* (z. B.  $\chi_1 = 2s$ ,  $\chi_2 = 2p_x$ ,  $\chi_3 = 2p_y$ ,  $\chi_4 = 2p_z$ ) in einen äquivalenten Basissatz  $\{\lambda_i\}$ . In einfachen

Fällen umfasst die Hybridisierung das Mischen von zwei ( $2s$ ,  $2p_x$ ), drei ( $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ) und vier ( $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ) AOs. Die so generierten *Hybridorbitale* bezeichnet man als  $sp$ -,  $sp^2$ - bzw.  $sp^3$ -AOs. Bei nicht äquivalenten Liganden oder im Falle ungleicher *Bindungslängen* erhält man  $sp^4$ -Hybridorbitale der Form (45) mit dem normierten Orbital  $p_{\theta}$ , das in  $\theta$ -Richtung zeigt, und dem Normierungsfaktor  $N$ ;  $\lambda$  ist im Allgemeinen eine gebrochene Zahl.

$$h_{\lambda}(\theta) = N(s + \lambda^{1/2} p_{\theta}) \quad (45)$$

**Hybridorbital** (hybrid orbital):

Ein Atomorbital, das durch *Hybridisierung* von Atomorbitalen eines Atoms mit unterschiedlichen Nebenquantenzahlen generiert wird und an diesem Atom lokalisiert ist.

**Hydrophober Effekt** (hydrophobic effect):

Neigung unpolarer Verbindungen zur Aggregation in wässriger Lösung, um so die gemeinsame Oberfläche mit Wasser zu verringern. Dieser Effekt bestimmt im Wesentlichen die Struktur von Proteinen und Nucleinsäuren, die Bindung von Substraten an Enzyme und die Bindung eines Antigens an einen Antikörper.<sup>[105][\*]</sup>

**Hyperfeinkopplung** (hyperfine coupling):

Wechselwirkung zwischen den magnetischen Spinnmomenten von ungepaarten Elektronen und den magnetischen Kernspinmomenten, die zu einem Aufspalten der  $\alpha$ (Spin-up)- und  $\beta$ (Spin-down)-Energieniveaus in einem externen magnetischen Feld führt. Dies ist die Ursache für die Multiplettstruktur in den ESR-Spektren von Radikalen und manchen Übergangsmetallverbindungen.

Die Fermi-Kontaktwechselwirkung und die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen tragen hauptsächlich zur Hyperfeinkopplung bei. Die Kontaktwechselwirkung ist isotrop und durch die Spindichte am Kern ( $\Psi_{\alpha}^2$ ), die von ungepaarten Elektronen herrührt, bestimmt. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist anisotrop und mit  $r^3$  verknüpft, wobei  $r$  der Abstand zwischen dem Atom mit dem ungepaarten Elektron und dem Kern mit dem Spin ungleich null ist.

**Hyperkonjugation** (hyperconjugation):

Effekt, der die Abgabe von Elektrondichte aus den symmetrieadaptierten  $\sigma$ -Orbitalen gesättigter Gruppen in leere  $\pi^*$ -Orbitale konjugierter Fragmente innerhalb einer *molekularen Einheit* beschreibt. Als Folge davon bekommen Orbitale, die sonst nur  $\sigma$ -Charakter haben, auch etwas  $\pi$ -Charakter.<sup>[\*\*]</sup> Siehe auch *negative Hyperkonjugation*.

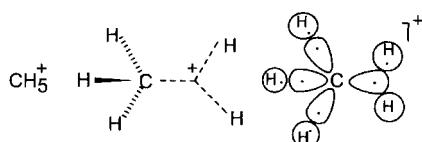
**Hyperkoordination** (hypercoordination):

Eigenschaft von Hauptgruppenatomen, in *molekularen Einheiten* Koordinationszahlen größer als vier (welche die *Oktettregel* erfüllen würde) anzunehmen. Hyperkoordination wird auch im Zusammenhang mit *Hypervalenz* diskutiert;

[\*] Hydrophobe Effekte sind nicht auf die Grenzfläche zwischen Kohlenwasserstoffen und Wasser beschränkt.

[\*\*] Ein allgemeinerer Begriff ist intramolekulare Donor-Acceptor-Wechselwirkung, der Hyperkonjugation, anomeren Effekt und Bohlmann-Effekt einschließt.

strenggenommen bezieht sich der Begriff jedoch auf Atomzentren in *Elektronenmangelverbindungen* mit Mehrzentren- $\sigma$ -Bindungen, in denen ein Elektronenpaar für die Bindung von mehr als zwei Atomen genutzt wird. Ein Beispiel für ein hyperkoordiniertes Atom ist das fünffach koordinierte Kohlenstoffatom im Methaniumion, in dem drei C-H-Bindungen als normale Zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen aufgefasst werden können, während die Bindung zu den verbleibenden zwei Wasserstoffatomen durch eine *Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung* beschrieben wird (Schema 1). Ein besonderer Fall eines hyperkoordinierten Atoms ist das Wasserstoffatom in einer *Wasserstoffbrückenbindung*.<sup>[106]</sup>



Schema 1. Hyperkonjugation.

**Hyperpolarisierbarkeit**  $n$ -ter Ordnung (hyperpolarizability): Die Energie eines Moleküls in einem externen Feld kann gemäß Gleichung (46) entwickelt werden. Darin ist  $E^0$  die

$$E = E^0 - \mu_i F_i - (1/2) \alpha_{ij} F_i F_j - (1/6) \beta_{ijk} F_i F_j F_k - (1/24) \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l \quad (46)$$

ungestörte Energie,  $F_i$  die Feldkomponente in  $i$ -Richtung,  $\mu_i$  das permanente Dipolmoment,  $\alpha_{ij}$  der Polarisierbarkeitensor,  $\beta_{ijk}$  der erste und  $\gamma_{ijkl}$  der zweite Hyperpolarisierbarkeitensor.  $\beta$  ist ein symmetrischer Tensor der dritten Ordnung und beschreibt die Änderung zweiter Ordnung des molekularen Dipolmoments durch die Wechselwirkung mit einem externen elektrischen Feld und wird daher auch oft als Dipol-Hyperpolarisierbarkeit bezeichnet.<sup>[107, 108]</sup>

#### Hypervalenz (hypervalency):

Die Fähigkeit eines Atoms in einer *molekularen Einheit* seine Valenzschale so zu erweitern, dass die *Oktettregel* verletzt wird. Hypervalente Verbindungen findet man gewöhnlich für Elemente der zweiten und höherer Perioden aus den Gruppen 15–18 des Periodensystems. Die Beschreibung von hypervalenten Verbindungen setzt den Elektronentransfer vom zentralen (hypervalenten) Atom in *nichtbindende Molekülorbitale*, die das Atom mit den (gewöhnlich elektronegativeren) Liganden bildet, voraus. Ein typisches Beispiel für eine hypervalente Bindung ist die lineare *Drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindung* z.B. im  $\text{F}_{\text{ap}}\text{-P}\text{-F}_{\text{ap}}$ -Fragment von  $\text{PF}_5$ .<sup>[109, 110][\*]</sup>

#### Imaginäre Frequenz (imaginary frequency):

Die Frequenz einer Normalschwingung, die einem negativen Eigenwert (einer negativen Kraftkonstante) der *Hesse-Matrix*

[\*] Populationsanalysen haben gezeigt, dass eine Erweiterung der Valenzschale um d-, f- und höhere Atomorbitale für Hauptgruppenelemente nur in geringem Maße stattfindet.

entspricht. *Übergangszustände* weisen nur eine imaginäre Frequenz auf.

#### Individual Gauge for Localized Orbital (IGLO):

Eine Methode zur Berechnung der Kernabschirmung, in der die mit den inneren Schalen, den Bindungen und den nichtbindenden Elektronenpaaren verbundenen *lokalisierten Molekülorbitale* (LMOs) für die Berechnung der diamagnetischen und der paramagnetischen Terme jeweils individuelle Ursprünge haben. Mit dieser Methode gelingen in Ab-initio-Rechnungen mit *Basissätzen* moderater Größe zufriedenstellende Vorhersagen der NMR-Verschiebungen für Elemente der ersten und zweiten Achterperiode, vorausgesetzt ausreichend genaue Molekülgeometrien werden verwendet.<sup>[111, 112]</sup>

#### Induktiver Effekt (inductive effect):

Die Polarisation chemischer Bindungen durch Verschiebung ihrer Elektronenpaare in Richtung der elektronegativeren Gruppe. Innerhalb eines Moleküls wird der induktive Effekt durch den Raum übertragen und durch elektrostatische Effekte zwischen den wechselwirkenden Zentren bestimmt. Ein weiteres Modell für induktive Wechselwirkungen (G. Lewis) nimmt eine Übertragung durch Bindungen an, die durch sukzessive Polarisation der Bindungen zwischen einer dipolaren oder geladenen Gruppe und dem Reaktionszentrum erfolgt. Eine quantitative Beschreibung induktiver Effekte von Gruppen (Substituenten) kann nach Taft für aliphatische Systeme durch die  $\sigma^*$ -Parameter und für aromatische Systeme durch die  $\sigma_t$ -Parameter erfolgen.

#### Innere Umwandlung (internal conversion, IC):

Ein isoenergetischer, *strahlungsloser Übergang* zwischen zwei elektronischen Zuständen gleicher *Multiplicität*.

#### Instabilität der Hartree-Fock-Wellenfunktion (instability of Hartree-Fock solution):

Die Existenz von zusätzlichen Lösungen der Gleichungen der *Hartree-Fock-Methode*, die typischerweise dann auftreten, wenn sich die *Potentialflächen* unterschiedlicher *elektronischer Zustände* nahe kommen. Innerhalb der *eingeschränkten Hartree-Fock-Methode* (RHF) wird zwischen Singulett- und Triplet-Instabilitäten unterschieden. Erstere bedeutet die Existenz einer anderen Lösung mit niedrigerer Energie und einer Elektronenverteilung niedrigerer Symmetrie. Dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, dass die ursprünglich angenommene Molekülstruktur korrigiert werden muss. Die Triplet-Instabilität tritt auf, wenn die doppelte Besetzung der *Molekülorbitale* nicht möglich und der Übergang zur *unbeschränkten Hartree-Fock-Methode* (UHF) erforderlich ist. Die Triplet-Instabilität ist eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für den *Diradikalcharakter* des Grundzustands eines Systems.<sup>[113, 114]</sup>

#### Interkombination (intersystem crossing):[\*]

Isoenergetischer, *strahlungsloser Übergang* zwischen zwei elektronischen Zuständen unterschiedlicher *Multiplicität*.

[\*] Der englische Begriff Intersystem Crossing ist auch im Deutschen üblich.

## Innere Rotation (internal rotation):

Die Umwandlung von Stereoisomeren ineinander durch die Rotation von Atomgruppen um eine Einfachbindung. Die innere Rotation wird als „frei“ bezeichnet, wenn die Energiebarriere so niedrig ist, dass unterschiedliche Rotamere nicht als individuelle chemische Spezies wahrnehmbar sind (d.h. das Zeitfenster der Beobachtungsmethode größer ist als die Lebensdauer der individuellen Rotamere). Die Einschränkung der inneren Rotation durch eine ausreichend hohe Rotationsbarriere macht die Rotationsbewegung auf der Zeitskala des Experiments beobachtbar; eine solche Rotation wird als eingeschränkt oder gehindert bezeichnet.

## Intrinsische Barriere (intrinsic barrier):

Die Gibbs-Energiebarriere einer Reaktion, deren Gibbs-Reaktionsenergie genau null ist.

## Intrinsische Reaktionskoordinate (intrinsic reaction coordinate):

Ein *Reaktionspfad minimaler Energie* auf einer *Potentialfläche* in Masse-gewichteten Koordinaten, der Reaktanten und Produkte über einen *Übergangszustand* verbindet.<sup>[115]</sup>

## Ionische Bindung (ionic bond):

Die Bindung zwischen Elementen deutlich unterschiedlicher Elektronegativität. Streng genommen steht die ionische Bindung für eine elektrostatische Anziehung zwischen den elektrischen Ladungen eines Kations und eines Anions und kontrastiert somit mit einer rein kovalenten Bindung. In der Praxis ist es jedoch vorteilhafter, sich nicht auf die Extremfälle einer rein ionischen oder rein kovalenten Bindung zu beschränken, sondern den Anteil an ionischem Charakter einer Bindung zu berücksichtigen. Der ionische Charakter einer Bindung zwischen den Atomen A und B kann nach L. Pauling mit Gleichung (47) abgeschätzt werden.  $\chi_A$  und  $\chi_B$

$$\text{Anteil an ionischem Charakter} = 1 - e^{-1/4}(\chi_A - \chi_B) \quad (47)$$

entsprechen der *Elektronegativität* (nach Pauling) der Atome A bzw. B. Dieser Bindungstyp liegt in den meisten Festkörpern vor.

## Ionisierungspotential eines Atoms oder Moleküls (ionization potential of an atom or a molecule):<sup>[\*]</sup>

Die Minimalenergie  $I_x$ , die für die Entfernung eines Elektrons gemäß  $X + I_x \rightarrow X^+ + e^-$  benötigt wird. Wenn das Ion in seinem stabilsten Zustand entsteht (z.B. durch Photoionisierung oder in der Photoelektronenspektroskopie), entspricht  $I_x$  dem adiabatischen Ionisierungspotential. Wird hingegen eine Technik wie FAB (*Fast Atom Bombardment*) verwendet, bei der die Ionisierung während einer Kollision erfolgt, sodass das Ion  $X^+$  die Struktur des Vorläufers X behält, dann wird der Wert von  $I_x$  als vertikales Ionisierungspotential bezeichnet.

Siehe auch *Koopmans Theorem*.

[\*] Alternativ werden im Deutschen die Begriffe Ionisierungsenergie und Ionisationsenergie verwendet.

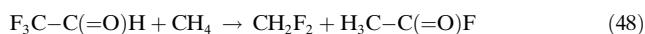
## Ionisierungspotential des Valenzzustands (valence state

ionization potential, VSIP):

Das *Ionisierungspotential* eines Atoms in dieser besonderen *Elektronenkonfiguration*.

## Isodesmische Reaktion (isodesmic reaction):

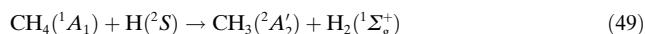
Eine (manchmal hypothetische) Reaktion, in der die Zahl an Bindungen eines bestimmten formalen Typs (C–C, C=C usw.) unverändert bleibt, die Beziehungen dieser Bindungen zueinander aber verändert werden. Eine prinzipiell denkbare Reaktion ist in Gleichung (48) gezeigt; bei ihr sind in



Reaktanten und Produkten jeweils drei C–F-, eine C=O-, eine C–C- und fünf C–H-Bindungen vorhanden, nur die Verknüpfungen der Bindungen haben sich geändert. Die identische Zahl an Elektronenpaaren in den Reaktanten und Produkten hat zur Folge, dass die Änderungen in den *Korrelationsenergien* meist recht klein sind, sodass die Reaktionsenergien isodesmischer Reaktionen häufig schon auf niedrigem Theoriehöhenwert recht gut vorhergesagt werden können. Dies macht isodesmische Reaktionen zu einem wichtigen Werkzeug bei der Interpretation und Beschaffung thermochemischer Daten.<sup>[116, 117]</sup>

## Isogyrische Reaktion (isogyrlic reaction):

Eine Reaktion, in der die Zahl an Elektronenpaaren erhalten bleibt, z.B. Gleichung (49).<sup>[113]</sup>



## Isokonjugierte Systeme (isoconjugate systems):

*Molekulare Einheiten* mit ähnlichen Netzwerken konjugierter Bindungen und gleicher Zahl an  $\pi$ -Elektronen, z.B. das Cyclopentadienyl-Anion und Pyrrol oder Benzol und Pyridin.

## Isolobal-Analogie (isolobal analogy):<sup>[\*]</sup>

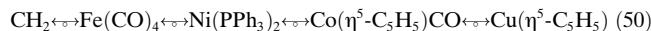
Ein Konzept zur Etablierung von Beziehungen zwischen *isolobalen Gruppen* unterschiedlicher Herkunft (organische, metallorganische und Übergangsmetallverbindungen). Die Nützlichkeit der Isolobal-Analogie besteht darin, dass zwei isolobale Gruppen  $ML_n$  und  $AL'_m$  in ihren jeweiligen Verbindungen austauschbar sind, wobei Systeme mit ähnlichen Valenzelektronenschalen entstehen, die sogar ähnliche Reaktivitäten aufweisen können. Die Isolobal-Analogie ermöglicht das Aufstellen qualitativer Beziehungen zwischen der Energie und den räumlichen (Knoten-)Eigenschaften der *Orbitale* der isolobalen Gruppen sowie die näherungsweise Analyse der Reaktivität anorganischer und metallorganischer Verbindungen über ihre Analogie zu organischen Verbindungen.<sup>[118]</sup>

## Isolobale Gruppen (isolobal groups):

*Molekulare Einheiten*, für welche die Zahl, die Symmetrieeigenschaften, die Besetzungszahlen mit Elektronen und Nähe-

[\*] Im Deutschen wird auch der Begriff Isolobal-Prinzip verwendet.

rungsweise auch die Energien der Grenzorbitale ähnlich sind. Die Isolobal-Beziehung zwischen den Gruppen wird durch einen Doppelpfeil mit angehängtem Oval gekennzeichnet [Gl. (50)].



### Isostrukturelle Reaktion (isostructural reaction):

Eine Ligandenaustauschreaktion, in der der Strukturtyp des Metallkomplexes erhalten bleibt [Gl. (51)]. Obwohl diese



Reaktionen nicht unbedingt *isodesmische Reaktionen* sind, wird doch durch den Erhalt der Koordinationssphäre am Metallatom für die Berechnung der Reaktionsenergie eine gewisse Fehlerkompensation erreicht.<sup>[120]</sup>

### Isotopologe (isotopologues):

Verbindungen, die sich nur in der Isotopenzusammensetzung ihrer Moleküle oder Ionen unterscheiden.<sup>[121]</sup>

Siehe auch *Isotopomere*.

### Isotopomere (isotopomers):

Isomere, die sich wie CH<sub>2</sub>DOH und CH<sub>3</sub>OD nur in der Position von Kernisotopen unterscheiden.<sup>[121]</sup>

### Jahn-Teller-Effekt (Jahn-Teller (JT) effect):

Der Jahn-Teller-Effekt liefert ein Erklärungsmodell für Verzerrungen von Molekülen, die durch einen *entarteten elektronischen Grundzustand* verursacht werden. Bei nichtlinearen molekularen Systemen, die durch eine *Punktgruppe* mit entarteten irreduziblen Darstellungen beschrieben werden, existiert immer mindestens eine nicht totalsymmetrische Schwingung, die den *elektronischen Zustand* mit entarteten Orbitalen instabil macht. Die Strukturverzerrung führt zu einer Erniedrigung der Symmetrie und einer Aufspaltung der vormals entarteten Orbitale (Jahn-Teller-Effekt erster Ordnung). Bei Molekülen mit nichtentartetem elektronischem Grundzustand und einem sehr niedrig liegenden *angeregten Zustand* können Verzerrungen korrekter Symmetrie eine Mischung des Grund- und des angeregten Zustands bewirken und somit die Energie des *Grundzustands* absenken (Pseudo-Jahn-Teller-Effekt oder Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung). Je geringer der Abstand zwischen den Zuständen, umso effektiver ist die Mischung. Der Pseudo-Jahn-Teller-Effekt manifestiert sich auch in fluktuierendem Verhalten (siehe *fluktuierende Moleküle*) und *stereochemischer Flexibilität* von Molekülen.<sup>[122, 123]</sup>

Siehe auch *vibronische Wechselwirkung*, *Peierls-Verzerrung* und *Renner-Effekt*.

### Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung (second-order

Jahn-Teller (SOJT) effect):

siehe *Jahn-Teller-Effekt*.

### Kanonische Molekülorbitale (canonical molecular orbitals):

Synonym für *SCF-Orbitale*.

Molekülorbitale, die eine Fock-Matrix in der kanonischen (diagonalen) Form erzeugen. Diese Orbitale sind über das gesamte Molekül delokalisiert und bilden die Basis für eine irreduzible Darstellung der *Punktgruppe*, die sich aus der Molekülsymmetrie ergibt.

### Kinetische Stabilität (kinetic stability):

Die Neigung eines molekularen Systems, in absehbarer Zeit auch bei kleinen äußeren Störungen keine chemischen Veränderungen einzugehen. Dieses Verhalten wird durch hohe Aktivierungsbarrieren verursacht.

### Knotenebene (nodal plane):

Ebene eines Systems, in der der Wert der betrachteten Orbital-Wellenfunktion gleich null ist. Diese Ebene definiert einen Bereich, in dem die *Elektronendichte* für dieses Orbital gleich null ist.

### Kohn-Sham-Orbitale (Kohn-Sham orbitals):

Die Funktionen  $\Psi(r)$  in dem von Kohn und Sham abgeleiteten Satz von Ein-Elektronen-Gleichungen (52), aus denen

$$\mathcal{H}^{\text{eff}} \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad i = 1, 2, \dots n \quad (52)$$

sich die exakte Elektronendichte und somit auch die Gesamtenergie eines Systems ableiten lässt. Dabei ist  $\mathcal{H}^{\text{eff}}$  der *effektive Einelektronen-Hamilton-Operator*, der allgemein als Funktional der Elektronendichte  $\rho(r)$  ausgedrückt wird. Die Energien  $\varepsilon_i$  charakterisieren die Funktionen  $\Psi_i(r)$ . Die Kohn-Sham-Gleichungen bilden die Grundlage der *Dichtefunktionaltheorie*, da sie als Ausgangspunkt für Näherungsverfahren dienen. Die Elektronendichte  $\rho(r)$  lässt sich aus den Funktionen  $\Psi_i(r)$  gemäß Gleichung (52) berechnen. Die Kohn-

$$\rho(r) = \sum_{i=1} |\Psi_i(r)|^2 \quad (53)$$

Sham-Orbitale  $\Psi_i(r)$  dürfen nicht mit den *Molekülorbitalen* der *Hartree-Fock-Methode* verwechselt werden. Sie haben keine andere physikalische Bedeutung, als dass sie die Berechnung der exakten Elektronendichtevertteilung  $\rho(r)$  entsprechend Gleichung (53) ermöglichen.<sup>[1, 124, 125]</sup>

### Konfigurationswechselwirkung (configuration interaction, CI):

Das Mischen von Mehrelektronenwellenfunktionen, die verschiedene elektronische Konfigurationen einschließen, um so einen verbesserten Mehrelektronenzustand zu erhalten. In der CI-Methode wird eine *n*-Elektronenwellenfunktion durch Linearkombination von *Slater-Determinanten* gebildet. Diese wiederum werden ausgehend von der Hartree-Fock-Determinante durch Austausch von einem oder mehreren besetzten HF-Orbitalen durch virtuelle Orbitale generiert. In der vollständigen CI-Methode wird die Wellenfunktion durch Linearkombination der Hartree-Fock-Determinante  $\Psi_0$  mit allen möglichen durch Austausch erzeugten Determinanten  $\Psi_i$  erhalten. Der Satz an Koeffizienten  $c_i$  der Wellenfunktion wird so optimiert, dass die Energie minimal wird [Gl. (54)]. In

$$\Psi = c_0 \Psi_0 + \sum_i c_i \Psi_i \quad (54)$$

der Praxis wird die CI-Methode als Verbesserung der HF-Methode nur mit einem limitierten Satz an angeregten (Substitutions-)Determinanten durchgeführt: CIS schließt nur Einfachanregungen zuzüglich zur HF-Determinante ein, CID nur Doppelanregungen, CISD Einfach- und Doppelanregungen usw.<sup>[23,24]</sup>

**Konische Durchschneidung** (conical intersection, funnel):<sup>[\*]</sup> Ein ( $n-2$ )-dimensionaler Unterraum von  $n$  Kernkoordinaten, in dem zwei *elektronische Zustände* entartet sind. Diese Art von Kreuzungen zwischen zwei Singulett- (oder zwei Tripletts-) oder einer Singulett- und einer Triplett-Potentialfläche bietet einen effizienten Tunnel für den *strahlungslosen Übergang* oder für chemische Umwandlungen, die vom tiefstliegenden *angeregten Zustand* vielatomiger molekularer Systeme ausgehen. Dies geschieht sogar in Fällen, in denen die beiden elektronischen Zustände dieselbe Symmetrie haben (im Widerspruch zur *Nichtkreuzungsregel*, die allerdings nur für zweiatomige Systeme streng gilt.).<sup>[44,45]</sup>

### **Konjugation** (conjugation):

Topologisch meint man hiermit, dass sich zwischen allen Mehrfachbindungen (Doppel- oder Dreifachbindungen) in einem ungesättigten Molekül jeweils eine Einfach- (oder Doppel-)Bindung befindet. Eine Mehrfachbindung kann allerdings auch durch ein Zentrum mit einem besetzten oder unbesetzten *nichtbindenden Orbital* ersetzt werden (d.h. durch ein Atom mit einem freien Elektronenpaar, einem ungepaarten Elektron oder einem leeren Orbital). Der Begriff Konjugation wurde auf die Beschreibung von Orbitalen erweitert, um so *Orbitalwechselwirkungen* ( $\pi$ -Konjugation,  $\sigma$ -Konjugation) zu spezifizieren, die sich aus der Topologie eines Moleküls ergeben. Konjugation impliziert dann das Abwechseln von starken und schwachen Orbitalwechselwirkungen, was an entsprechend variierten *Resonanzintegralen* abgelesen werden kann.<sup>[46]</sup>

### **Konzertierte Reaktion** (concerted reaction):

Eine einstufige Reaktion, bei der die Reaktanten direkt in die Produkte umgewandelt werden, ohne dass Intermediate involviert sind.<sup>[43]</sup>

### **Koopmans Theorem** (Koopmans' theorem):

Es schafft eine direkte Verbindung zwischen experimentell bestimmten *Ionisierungspotentialen* und den Energieniveaus von *Molekülorbitalen* und besagt, dass das Ionisierungspotential, das zum Entfernen eines Elektrons aus dem Orbital  $\Psi_i$  benötigt wird, dem negativen Wert der Orbitalenergie ( $-\varepsilon_i$ ) entspricht, die aus einer *Hartree-Fock*-Rechnung erhalten wird. Das Theorem wird nicht auf *lokalisierte Molekülorbitale* angewendet, da diese nicht Eigenfunktionen des effektiven *Hamilton-Operators* sind.

### **Koordination** (coordination):

Bindung einer Lewis-Base an eine Lewis-Säure durch eine *dative* oder koordinative *kovalente Bindung*.

[\*] Alternativ wird auch konische Kreuzung verwendet.

### **Koordinationszahl** (coordination number) eines Atoms:

Die Zahl an Atomen, die das betrachtete Atom direkt umgeben und an dieses über gemeinsame Elektronen gebunden sind.

### **Korrelationsdiagramm** (correlation diagram):

Diagramm, das die relativen Orbitalenergien, Konfigurationen, Valenzbindungsstrukturen oder Zustände der Reaktanten und Produkte einer Reaktion als Funktion der Molekülstruktur oder eines anderen passenden Parameters wieder gibt.

### **Korrelationsenergie** (correlation energy):

Differenz zwischen der niedrigsten Hartree-Fock-Energie (siehe *Hartree-Fock-Limit*) eines Systems und seiner exakten nichtrelativistischen Energie. Die Ursache für diese Differenz liegt in der Nichtberücksichtigung der *Elektronenkorrelation* in einem molekularen System, da der *Hamilton-Operator* in der *Hartree-Fock-Methode* nur ein gemitteltes Potential für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung beschreibt.

### **Korrelationskonsistente Basissätze** (correlation-consistent basis sets):<sup>[\*]</sup>

Sätze kontrahierter Gauß-Funktionen, die so konstruiert sind, dass sie die Korrelationsenergie der Valenzelektronen bestmöglich erfassen.<sup>[48]</sup>

### **Kovalente Bindung** (covalent bond):

Ein Bindungstyp, bei dem zwei Elektronen normalerweise von zwei Atomen eines Molekül gleichzeitig beansprucht werden. Der Grund für die mit der Bildung einer kovalenten Bindung bei Annäherung zweier Atome verbundene Verringerung der gesamten potentiellen Energie eines Moleküls ist eine Orbitalkontraktion, die die Lokalisierung der Elektronen um die Kerne erhöht und die akkumulierte Ladung in der Bindungsregion verringert.<sup>[39,50]</sup>

### **Kraftfeld** (force field):

Methode der Molekülmechanik; Satz an Potentialen, die die Energie für die Bindungsdehnung und Bindungswinkelverzerrung (sowohl der Valenz- als auch der Torsionswinkel) relativ zur unverzerrten Molekülkonformation (die durch Standardwerte für *Bindungslängen* und Winkel charakterisiert ist) beschreiben. Ein Satz an übertragbaren empirischen Kraftkonstanten wird zugewiesen und gewöhnlich findet die *harmonische Näherung* Anwendung. Einige Kraftfelder können auch Terme für Wechselwirkungen zwischen nichtgebundenen Atomen, elektrostatische Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, andere Struktureffekte und die Berücksichtigung von Anharmonizitäten enthalten.

In der Schwingungsspektroskopie wird das umgekehrte Problem gelöst, indem für einen gegebenen Satz von gleichartigen Molekülen die Kraftkonstanten und andere Parameter einer ausgesuchten Potentialfunktion ermittelt werden,

[\*] Der Begriff Correlation-consistent-Basisätze wird im Deutschen ebenfalls verwendet.

die mit den experimentell beobachteten Schwingungsfrequenzen übereinstimmen.

#### Kristalfeld (crystal field):

Das gemittelte elektrostatische Feld, dem ein Ion, Molekül oder Atom in einem Kristall durch alle es umgebenden Atome, Moleküle oder Ionen ausgesetzt ist. Dieses von Becquerel eingeführte und von Bethe weiterentwickelte Konzept wurde auch auf die Beschreibung von Übergangsmetallkomplexverbindungen ausgedehnt. In diesem Fall bezeichnet man das Feld oft auch als Ligandenfeld, wenn nur geringfügige kovalente Effekte (siehe *kovalente Bindung*) in der Metall-Ligand-Bindung angenommen werden.

#### Kristallorbital (crystal orbital):

Synonym für Bandorbital.

Einelektronenfunktion, die sich über den gesamten Kristall erstreckt. Typischerweise wird ein Kristallorbital als Linearkombination von *Bloch-Orbitalen* geschrieben [Gl. (55)]. Die Bloch-Orbitale berücksichtigen die Transla-

$$\Psi_j = \sum_{\mu} a_{ju} \phi_{\mu} \quad (55)$$

tionssymmetrie durch Anwendung der Grenzbedingungen (56), in denen  $\chi_{\mu}(\mathbf{r})$  das  $n$ -te Atomorbital der Elementar-

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}) = \sum_n e^{ikr} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (56)$$

zelle ist, die durch den Translationsvektor  $\mathbf{r}$  definiert ist. Die verschiedenen Werte, die der Wellenvektor  $k$  annehmen kann, bestimmen die Symmetrie und die Knoteneigenschaften des Kristallorbitals.

#### Kristallorbital-Überlappungspopulation (crystal orbital overlap population, COOP):

Mit der Überlappungspopulation gewichtete *Zustandsdichte*. Die COOP eines Festkörpers dient als analoges Konzept zur *Bindungsordnung*. Das Integral über die COOP-Kurve bis zum *Fermi-Niveau* ist die Gesamtüberlappungspopulation der betrachteten Bindung im Festkörper, während der Wert  $\text{COOP}(E)/dE$  den Beitrag jener Kristallorbitale zur Gesamtüberlappungspopulation wiedergibt, deren Energieniveaus im Bereich von  $E$  bis  $E + dE$  liegen.<sup>[51]</sup>

#### Kurvenkreuzungsmodell (curve-crossing model):

Modell zur Beschreibung der organischen Reaktivität, das ein *Reaktionsprofil* aus Kurven erzeugt, die die Energien der *elektronischen Konfigurationen* (oder alternativ der *elektronischen Zustände*) von Reaktanten, Produkten und Intermediaten als Funktion der *Reaktionskoordinate* beschreiben. Die Kreuzung spiegelt die elektronische Reorganisation wider, die mit der Umwandlung der Reaktanten in die Produkte einhergeht.<sup>[52-54]</sup>

#### Ladungsdichte (charge density):

siehe *Elektronendichte*.

#### Ladungszerlegungsanalyse (charge decomposition analysis, CDA):<sup>[\*]</sup>

Schema zum Aufteilen von Fragmentmolekülorbitalen, um so elektronische Wechselwirkungen zwischen geschlossenschaligen Fragmenten A und B zu analysieren, und zwar getrennt nach den Elektronentransfers  $A \rightarrow B$  (donation) und  $A \leftarrow B$  (back donation) und der repulsiven Polarisation  $A \leftrightarrow B$ . Die drei Terme erhält man durch Mischen der besetzten Fragmentorbitale (donation und back donation) bzw. durch Mischen der besetzten Orbitale beider Fragmente (repulsive Polarisation). Der Restterm  $\Delta$ , den man durch Mischen der unbesetzten Fragmentorbitale erhält, ist ein Maß dafür, ob A-B als Donor-Acceptor-Bindung aufgefasst werden kann.<sup>[37]</sup>

#### Landau-Zener-Modell (Landau-Zener model):

Ein semiklassisches Modell für die Berechnung der Wahrscheinlichkeit  $P$ , dass eine *diabatische Reaktion* an einer *vermiedenen Kreuzung* durch den Übergang von der *Potentialfläche* eines *elektronischen Zustands* zu der eines anderen abläuft [Gl. (57)], wobei  $\varepsilon_{12}$  die Energiedifferenz zwischen den

$$P = \exp(-4\pi^2 \varepsilon_{12}^2 / h V |s_1 - s_2|) \quad (57)$$

beiden adiabatischen Zuständen am Kreuzungspunkt, die Differenz  $|s_1 - s_2|$  der Unterschied in den Steigungen der Potentialkurven an diesem Punkt und  $V$  die Kerngeschwindigkeit entlang der *Reaktionskoordinate* ist.<sup>[127]</sup>

#### Laplace-Operator der Elektronendichte (Laplacian of the electron density):

Dient zur Charakterisierung der ElektronendichteVerteilung in einem molekularen System oder einem Kristall. Für jeden Raumpunkt ist der Laplace-Operator definiert als die Summe der zweiten Ableitungen der Elektronendichte nach den drei Raumrichtungen [Gl. (58)]. Für  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) < 0$  ist  $\rho(\mathbf{r})$  am Punkt

$$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = \partial^2 \rho / \partial x^2 + \partial^2 \rho / \partial y^2 + \partial^2 \rho / \partial z^2 \quad (58)$$

$\mathbf{r}$  größer, für  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$  kleiner als der Mittelwert an benachbarten Punkten. Der Laplace-Operator der Elektronendichte zeigt also Regionen des Moleküls an, in denen die Elektronendichte lokal konzentriert oder lokal verringert ist. Diese Information kann verwendet werden, um die Orientierung eines elektrophilen oder nucleophilen Angriffs zu untersuchen. Ein negativer Wert von  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  zwischen zwei Atomkernen weist auf eine *kovalente Bindung* hin, während ein positiver Wert typisch ist für die Wechselwirkung zwischen zwei *geschlossenschaligen molekularen* oder atomaren Systemen.<sup>[15]</sup>

#### Least-Motion-Prinzip (principle of least motion):

Die Aussage, dass diejenigen Elementarreaktionen bevorzugt ablaufen, die mit der geringst möglichen Veränderung der Atompositionen und der *Elektronenkonfiguration* verbunden sind. Die am häufigsten verwendete mathematische Formulierung dieses Prinzips basiert auf einem mechanischen Molekülmodell, in dem die Deformationsenergie bei der

[\*] Der englische Begriff ist auch im Deutschen üblich.

Überführung der Reaktanten ( $r$ ) in die Produkte ( $p$ ) proportional zur Quadratsumme der Änderung der Positionen der Kerne ist, die sowohl in den Reaktanten wie in den Produkten vorkommen [Gl. (59)]. Hierbei steht  $f_i$  für eine

$$E = \sum_i f_i (q_i^p - q_i^r)^2 \quad (59)$$

Kraftkonstante (in vielen Fällen gleich eins gesetzt). Die Gleichung stimmt mit der Beziehung für die potentielle Energie kleiner Schwingungen überein und ist somit nur für die sehr frühe Phase einer Reaktion gültig. Dies ist einer der Gründe, warum viele Reaktionen das Least-Motion-Prinzip verletzen.<sup>[126]</sup>

**Lennard-Jones-Potential** (Lennard-Jones potential):  
siehe *Van-der-Waals-Wechselwirkungen*.

**Ligandenfeld** (ligand field):  
siehe *Kristallfeld*.

**Linearkombination von Atomorbitalen** (linear combination of atomic orbitals, LCAO):

Die näherungsweise Beschreibung von *Molekülorbitalfunktionen* als Linearkombination von Atomorbitalen, die als *Basisfunktionen* ausgewählt werden.

**Lokalisierte Molekülorbitale** (localized molecular orbitals, LMOs):

Die Molekülorbitale, die auf Teilbereiche eines molekularen Systems beschränkt und räumlich so weit wie möglich voneinander getrennt sind. Die LMOs werden aus den besetzten kanonischen Molekülorbitalen durch eine unitäre Transformation erhalten, der ein geeignetes physikalisches Kriterium zugrunde liegt. Dies kann z. B. die Maximierung der Quadratsumme der Schwerpunkte der besetzten MOs (die Foster-Boys-Methode) oder die Minimierung der Summe der Austausch- (oder Coulomb-)Integrale zwischen besetzten Orbitalen sein (die Edmiston-Ruedenberg-Methode).<sup>[127,128]</sup>

**Low-Spin-Zustand** (low-spin state):

Wenn der Abstand zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital nicht zu groß ist, sind zwei unterschiedliche *elektronische Zustände* vorstellbar. Der Zustand mit zwei gepaarten Elektronen im HOMO wird als *Low-Spin-Zustand* bezeichnet und ist dann der *Grundzustand*, wenn die Energie zur Anregung eines Elektrons in das LUMO größer ist als die *Coulomb-* und *Austauschwechselwirkungen*, die aufgewendet werden müssen, um zwei Elektronen paarweise im HOMO unterzubringen.

Siehe auch *High-Spin-Zustand*.

**Marcus-Gleichung** (Marcus equation):

Eine Gleichung, die für eine Reaktion in einem gegebenen Lösungsmittel einen Zusammenhang herstellt zwischen der Gibbs-Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  und der Gibbs-Reaktionsenergie  $\Delta G_0$  [Gl. (60)], wobei  $\Delta G'_0 = \Delta G_0 + \omega^p - \omega^r$

$$\Delta G^\ddagger = \omega^r + \lambda(1 + \Delta G'_0/\lambda)^2/4 \quad (60)$$

gilt mit  $\omega^r$  ( $\omega^p$ ) als der Arbeit, die benötigt wird, um die Reaktanten (Produkte) auf den im Übergangszustand durchschnittlich vorliegenden Abstand zu bringen. Die vertikale *Reorganisationsenergie*  $\lambda$  ist das Vierfache der *intrinsischen Barriere*. Ursprünglich für die Beschreibung von *Outer-Sphere*-Elektronenübertragungsprozessen entwickelt, konnte die Marcus-Gleichung inzwischen auch auf Protonenübertragungs- und Gruppenübertragungsreaktionen angewendet werden.<sup>[129,130]</sup>

**Maximale Härte** (maximum hardness):

Unter der Voraussetzung, dass das Kernpotential zusammen mit einem eventuell vorhandenen externen Potential und dem elektronischen chemischen Potential konstant bleibt, wird sich ein chemisches System bei gegebener Temperatur zu einer Konfiguration mit maximaler absoluter Härte  $\eta$  entwickeln. Im Rahmen der *Molekülorbitaltheorie* entspricht die maximale Härte  $\eta$  dem größtmöglichen Abstand zwischen dem niedrigsten unbesetzten und dem höchsten besetzten Molekülorbital. Dieser Wert korreliert mit der Stabilität (siehe auch *strukturelle Stabilität*, *elektronische Stabilität*, *thermodynamische Stabilität* und *kinetische Stabilität*) des Systems.<sup>[131,132]</sup>

**Mehrteilchen-Störungstheorie** (many body perturbation theory, MBPT):

Störungsmethoden in der Quantenmechanik, die zur Konstruktion einer *Wellenfunktion* nullter Ordnung die Näherung unabhängiger Teilchen verwenden.

**Mehrzentrenbindungen** (multicenter bond):

Ein Bindungstyp, dessen lokalisierte Beschreibung mehr als zwei Zentren benötigt.

Siehe auch *Drei-Zentren-zwei-Elektronen-* und *Drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindungen*.

**Mesomerer Effekt** (mesomeric effect):

Synonym für *Resonanzeffekt*.

Die intramolekulare Polarisation eines konjugierten molekularen Systems durch einen Substituenten, dessen  $p_\pi$ - oder  $\pi$ -Orbitale mit den  $\pi$ -MOs des konjugierten Fragments überlappen. Im Gegensatz zum *induktiven Effekt* führt dieser mesomere Effekt zu einer Änderung der Elektronendichte in der konjugierten Kette oder dem konjugierten Ring. Elektronenabgebende Substituenten mit freien Elektronenpaaren (wie Hydroxy- oder Aminogruppen) üben definitionsgemäß einen positiven mesomeren Effekt aus, Substituenten mit niedrig liegenden niedrigsten unbesetzten Molekülorbitalen einen negativen.

**Methode des selbstkonsistenten Feldes** (self-consistent field (SCF) method):<sup>[\*\*]</sup>

siehe *Hartree-Fock-Methode*.

**Methoden des selbstkonsistenten Reaktionsfeldes**

(self-consistent reaction field (SCRF) methods):<sup>[\*\*\*]</sup>

Methoden zur Beschreibung von Solvatationseffekten, die die wesentlichen Elemente der Reaktionsfeldtheorie in den

[\*] Üblicher ist der Ausdruck SCF-Methode.

[\*\*] Üblicher ist der Ausdruck SCRF-Methode.

konventionellen SCF-Ansatz integrieren. Das klassische Reaktionsfeld wird als Störung behandelt, sodass der Hamilton-Operator durch Gleichung (61) gegeben ist.

$$\mathcal{H}_{\text{SCRF}} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{RF}} \quad (61)$$

**Metropolis-Algorithmus** (Metropolis algorithm):  
siehe *Monte-Carlo-Methode*.

**Mikroskopische Reversibilität** (microscopic reversibility): Für ein System im thermodynamischen Gleichgewicht ist nicht nur die Gesamtzahl der Moleküle, die in einer Zeiteinheit einen gegebenen Quantenzustand verlassen, gleich der Zahl an Molekülen, die in dieser Zeiteinheit den Zustand erreichen, sondern auch die Zahl derer, die das System auf einem bestimmten Pfad verlassen, ist identisch mit der Zahl derer, die auf dem umgekehrten Pfad zurückkommen. Dieses Prinzip wurde vielfältig eingesetzt, um Reaktionsmechanismen, vor allem die von Substitutionen, zu analysieren. Im Fall von S<sub>N</sub>2-Reaktionen an tetraedrisch umgebenen Zentren, bei denen ein *Übergangszustand* mit trigonal-bipyramidaler Struktur auftritt, wurde die ursprüngliche Formulierung des Prinzips folgendermaßen erweitert: Wenn ein Molekül oder Reaktant in die apikale Position einer trigonalen Bipyramide eintritt, so muss dieses (oder eine andere) Molekül oder dieser (oder ein anderer) Reaktant die trigonale Bipyramide auch wieder aus einer apikalnen Position verlassen.<sup>[133,134]</sup>

**Minimaler Basissatz** (minimal basis set):  
siehe *Basissatz*.

**Möbius-System** (Möbius system): Ein cyclisches  $\pi$ -konjugiertes bandartig delokalisiertes (siehe *Bänderdelokalisierung*) molekulares System, dessen zugrunde liegenden Atomorbitale als Möbius-Streifen angeordnet sind. Im Gegensatz zu Hückel-Systemen, deren Orbitalbasis in ringförmigen Systemen keine oder eine gerade Zahl an Phasendurchgängen hat, sind Möbius-Systeme durch eine ungerade Zahl an Orbitalknoten gekennzeichnet. Die *Elektronenabzählregel* für die Stabilität eines Möbius-Systems ist der für Hückel-Systeme entgegengesetzt: Möbius-Systeme mit  $4n$  Elektronen haben eine geschlossenschalige und solche mit  $(4n+2)$  Elektronen eine offenschalige Konfiguration.<sup>[97,136]</sup>

**Modell des polarisierbaren Kontinuums** (polarizable continuum model, PCM):

Eine *Methode des selbstkonsistenten Reaktionsfeldes* zur Behandlung von Solvatationseffekten, die anstelle eines sphärischen Hohlraums im Standard-SCRF-Verfahren einen durch die Van-der-Waals-Oberfläche definierten Hohlraum verwendet.

#### **Molecular Modeling:**

Erzeugung, Manipulation und/oder Repräsentation von Molekülstrukturen und der zugehörigen physikochemischen Eigenschaften auf einem Computer.

#### **Molekulare Einheit** (molecular entity):

Allgemeiner Begriff für jedwedes konstitutionell oder isotop

unterschiedliche Atom, Molekül, Ion, Ionenpaar, Radikal, Radikalion, Konformer usw., das als eine getrennt unterscheidbare Einheit erkennbar ist.<sup>[38]</sup>

**Molekulares elektrostatisches Potential** (molecular electrostatic potential, MEP):  
siehe *elektrostatisches Potential*.

**Molekularer Rydberg-Zustand** (molecular Rydberg state): Ein angeregter *elektronischer Zustand*, der sich primär aus Atomorbitalen zusammensetzt, deren Hauptquantenzahlen größer sind als die der Orbitale des *Grundzustands* oder angeregter Valenzzustände. Solche Zustände haben typischerweise eine große *Polarisierbarkeit*.<sup>[142]</sup>

**Moleküldynamik-Methode** (molecular dynamics (MD) method):

Eine Methode der Computermodellierung der statischen (Gleichgewichts-) und dynamischen (kinetischen) Eigenschaften von Mehrteilchensystemen durch numerische Lösung der klassischen Newtonschen Gleichungen, bei der ein vordefiniertes Kraftfeld und ein Protokoll zur Präparation des Systems ausgehend von einer definierten Startkonfiguration verwendet werden, um die Bewegung von Molekülen in flüssiger Phase oder in einer Lösung zu verfolgen, die Phasenprojektionen zu definieren und nach zeitlicher Durchschnittsbildung die Größen der untersuchten Funktionen zu berechnen.<sup>[137,138]</sup>

Siehe auch *Monte-Carlo-Methode*.

#### **Molekülgraph** (molecular graph):

Ein Graph aus unterschiedlich beschrifteten (oder gefärbten) Punkten (farbiger Graph), die unterschiedliche Arten von Atomen bezeichnen, sowie unterschiedlich beschrifteten (gefärbten) Kanten, die für unterschiedliche Bindungsarten stehen. In der Theorie der *topologischen Elektronenverteilung* bietet er für eine gegebene Kernkonfiguration ein komplettes Netzwerk der *Bindungspfade*.

#### **Molekülgraphentheorie** (molecular graph theory):

Die Theorie, die sich mit der Analyse aller Konsequenzen von Konnektivitäten in Molekülstrukturen und chemischen Umwandlungen befasst. Die Theorie erzeugt keine numerischen Daten, sondern verwendet bereits verfügbare Daten und sucht nach Gesetzmäßigkeiten, die kombinatorischen oder topologischen Ursprungs sein können.<sup>[139,140]</sup>

Siehe auch *Molekülgraph*, *Reaktionsgraph*.

#### **Molekülgraphik** (molecular graphics):

Anzeige eines Moleküls auf einem Computerbildschirm. Manchmal werden auch Moleküleigenschaften gezeigt.

#### **Molekülmechanik** (molecular mechanics):

Synonym für *Kraftfeldmethode*.

Methode zur Berechnung struktureller und energetischer Eigenschaften *molekularer Einheiten* auf der Basis empirischer Potentialfunktionen (*Kraftfeld*), deren Form der klassischen Mechanik entlehnt ist. Die Methode unterstellt die Übertragbarkeit der Potentialfunktionen zwischen ähnlichen

Molekülen. Weiterhin wird angenommen, dass „natürliche“ Bindungslängen und -winkel existieren und dass Abweichungen von diesen zu Bindungs- bzw. Winkelspannungen führen (siehe *Spannungsenergie*). In den einfachsten Modellen wird die potentielle Energie  $V_{\text{total}}$  als Funktion von vier Komponenten beschrieben [Gl. (62)], den Beiträgen von

$$V_{\text{total}} = \sum V_r + \sum V_\theta + \sum V_\phi + \sum V_{\text{vdW}} \quad (62)$$

Bindungsdeformationen, Bindungswinkelverzerrungen, Torsionen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen. In der Praxis werden zusätzlich noch elektrostatische und einige andere Terme (uneigentliche Rotation, Auslenkungen aus der Molekülebene, diverse Kombinationsterme) berücksichtigt.<sup>[141]</sup>

**Molekülorbital** (molecular orbital, MO):  
siehe *Orbital*.

**Molekülorbitaltheorie** (molecular orbital (MO) theory): Ein Ansatz der molekularen Quantenmechanik, der zur näherungsweisen Beschreibung der vollständigen *Wellenfunktion* Einelektronenfunktionen (*Orbitale*) verwendet.

**Möller-Plesset-Störungstheorie** (Möller-Plesset (MP) perturbation theory): Ein Ansatz zur Berücksichtigung der *Elektronenkorrelation*, indem mithilfe der *Mehrteilchen-Störungstheorie* höhere Anregungen zur *Hartree-Fock-Methode* hinzugefügt werden. Während die erste Störung (MP2-Methode) die *Gesamtenergie* immer erniedrigt, können die MP-Störungen höherer Ordnung auch positiv sein. Das Verfahren kann auch zu einer Überkorrektur der Energie führen, da die Theorie nicht variationell ist (siehe *Variationsprinzip*).<sup>[23]</sup>

**Monte-Carlo-Methode** (Monte Carlo (MC) method): In der Mathematik eine Methode, die ursprünglich zur Berechnung von Mehrfachintegralen durch Zufallsauswahl diente. Die Methode wird zur numerischen Modellierung von chemischen Mehrteilchensystemen (insbesondere Flüssigkeiten) verwendet. Sie basiert auf der statistischen Gleichgewichtsthermodynamik. Die Observablen A werden als Durchschnittswerte über eine große Zahl (etwa 10<sup>5</sup>–10<sup>6</sup>) einzelner Konfigurationen ermittelt, die durch die Koordinaten der Einzelteilchen gekennzeichnet sind [Gl. (63)], wobei

$$\langle A \rangle = 1/N \sum_{i=1}^N A \{r_i\} \quad (63)$$

N die Zahl der Konfigurationen ist. Zunächst werden nach dem Zufallsprinzip Konfigurationen erzeugt und danach die energetisch unerreichbaren eliminiert. Ein effizienter Suchalgorithmus für die wahrscheinlichsten Konfigurationen ist der Metropolis-Algorithmus, der auf der Kettentheorie von Markov beruht. Obwohl die Methode ursprünglich nur für die Untersuchung chemischer Systeme im Gleichgewicht ausgearbeitet wurde, wird sie heute auch auf die Untersuchung der Dynamik chemischer Reaktionen angewendet. Siehe auch *Moleküldynamik-Methode*.

## Morokuma-Analyse (Morokuma analysis):

Eine Methode zur Aufteilung der Wechselwirkungsenergie zwischen Atomen oder Fragmenten A und B im Molekül AB. Die Wechselwirkungsenergie ist als Summe dreier Terme definiert: der elektrostatischen Wechselwirkung (der Wechselwirkung zwischen den eingefrorenen Ladungsverteilungen von A und B in der Struktur von AB), der Austauschwechselwirkung und der Orbital-Relaxationsenergie (der durch die Relaxation der orthonormalen Orbitale der Fragmente zu den MOs von AB bedingten Energieänderung). Der letzte Term wird noch einmal aufgespalten in einen Polarisationsterm, der durch die Wechselwirkung besetzter und unbesetzter Orbitale des gleichen Fragments hervorgerufen wird, und einen Ladungsübertragungsterm, dem die Wechselwirkung besetzter Orbitale des einen Fragments mit unbesetzten Orbitalen des anderen Fragments zugrunde liegt. Die Morokuma-Analyse ähnelt der *Extended-Transition-State-Methode*.<sup>[143]</sup>

## Morse-Potential (Morse potential):

Eine empirische Funktion, die die potentielle Energie eines Moleküls als Funktion des interatomaren Abstands  $r$  beschreibt und dabei die Anharmonizität der Bindungsdehnung berücksichtigt (siehe *harmonische Näherung*) [Gl. (64)].

$$E(r) = D_e \{1 - \exp[-a(r - r_e)]\}^2 \quad (64)$$

Hier ist  $D_e$  die *Bindungsdissoziationsenergie*,  $r_e$  der Gleichgewichtsabstand (die *Bindungslänge*) und  $a$  ein für das betrachtete Molekül charakteristischer Parameter.

## Mulliken-Populationsanalyse (Mulliken population analysis, MPA):

Ein Aufteilungsschema, das die Dichte- und Überlappungsmatrizen verwendet, um die Elektronen einer *molekularen Einheit* auf die verschiedenen Teile (Atome, Bindungen, *Orbitale*) zu verteilen. Wie andere Schemata zur Aufteilung der *Elektronendichte* eines Moleküls auch macht die MPA einige willkürliche Annahmen und ist stark vom verwendeten *Basissatz* abhängig. Dennoch ist der Vergleich der Populationsanalysen für eine Serie von Molekülen hilfreich für eine quantitative Beschreibung intramolekularer Wechselwirkungen, der chemischen Reaktivität und von strukturellen Gesetzmäßigkeiten.<sup>[13,144]</sup>

Siehe auch *Atomladung*, *Bindungsordnung*.

## Multikonfigurations-SCF-Methode (multiconfiguration SCF (MCSCF) method):

Eine *Konfigurationswechselwirkungsmethode*, bei der mithilfe der *Variationsmethode* gleichzeitig die Form der *Molekülorbitale* und die Beiträge verschiedener elektronischer Zustände optimiert werden. Die MCSCF-Methode erlaubt bei Verwendung eines ausreichend großen Konfigurationsraums eine bessere Abschätzung der *Korrelationsenergie* als die konventionellen CI-Verfahren.

## Multiplizität (multiplicity):

Die Existenz mehrerer entarteter *Wellenfunktionen*, die sich nur in der relativen Orientierung des Spindrehimpulses

unterscheiden. Mit  $S$  als dem Gesamtspin ergibt sich die Multiplizität als  $2S+1$ .

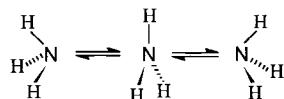
### Multireferenz-Konfigurationswechselwirkung

(multi-reference configuration interaction, MRCI):

Eine Konfigurationswechselwirkungsmethode, in der die Konfigurationen durch Anregungen aus einer Wellenfunktion erzeugt werden, die mit der Multikonfigurations-SCF-Methode erhalten wurde.

### Narzistische Reaktion (narcissistic reaction):

Eine entartete Umwandlung, in der die Struktur der Produkte als Spiegelung der Struktur der Reaktanten an einer SpiegelEbene angesehen werden kann, die als Symmetrieelement weder in den Reaktanten noch in den Produkten vorkommt. Ein Beispiel ist die Inversion von Ammoniak.<sup>[145]</sup>



### Natürliches Atomorbital (natural atomic orbital, NAO):

Ein Atomorbital der Valenzschale, das durch Diagonalisierung desjenigen Blocks der Gesamtdichtematrix eines Moleküls erhalten wird, der durch die Basisfunktionen  $\chi_i(\mathbf{A})$  an diesem Atom gegeben ist. Eine wesentliche Eigenschaft der NAOs ist, dass sie die Bedingungen der Orthonormalität und der maximalen Besetzungszahl gleichzeitig erfüllen. Bei isolierten Atomen sind die NAOs identisch mit den natürlichen Orbitalen. In einem mehratomigen System behalten die NAOs (im Gegensatz zu den natürlichen Orbitalen, die über alle Kernzentren delokalisiert sind) weitestgehend ihren lokalisierten Charakter, was sie für die Beschreibung der molekularen Elektronendichte in der Umgebung der Atomzentren prädestiniert.<sup>[146]</sup>

### Natürliches Bindungssoralital (natural bond orbital, NBO):

Ein aus natürlichen Hybridorbitalen gebildetes Orbital. Für eine lokalisierte  $\sigma$ -Bindung zwischen den Atomen A und B ist ein NBO durch Gleichung (65) gegeben, wobei  $h_A$  und  $h_B$  für

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (65)$$

die natürlichen Hybridorbitale stehen, die an den Atomen A bzw. B lokalisiert sind. NBOs kommen dem Bild lokalisierte Bindungen und nichtbindender Elektronenpaare als grundlegende Einheiten molekularer Strukturen sehr nahe, sodass sich *Ab-initio-Wellenfunktionen* durch Transformation in die NBO-Form bequem im Sinne klassischer Lewis-Strukturen interpretieren lassen.<sup>[110]</sup>

### Natürliches Hybridorbital (natural hybrid orbital, NHO):

Ein symmetrisch orthogonalisiertes, gerichtetes Hybridorbital, das durch eine unitäre Transformation an einem bestimmten Atom zentrierter natürlicher Atomorbitale gebildet wird.

### Natürliches Orbital (natural orbital):

Ein Orbital, das als Eigenfunktion der spinfreien Einteilchen-Elektronendichtematrix definiert ist (P. Löwdin). Für eine Konfigurationswechselwirkungs-Wellenfunktion, die aus Orbitalen  $\phi$  gebildet wird, hat die Elektronendichtefunktion  $\rho$  die Form (66), wobei die Koeffizienten  $a_{ij}$  ein Satz an

$$\rho = \sum_i \sum_j a_{ij} \phi_i^* \phi_j \quad (66)$$

Zahlen sind, die die Dichtematrix bilden. Die NOs reduzieren die Dichtematrix  $\rho$  zu einer Diagonalförm (67), in der die

$$\rho = \sum_k b_k \phi_k^* \phi_k \quad (67)$$

Koeffizienten  $b_k$  die Besetzungszahlen der Orbitale sind. Die natürlichen Orbitale sind von großer Bedeutung, weil auf ihnen basierende CI-Entwicklungen allgemein am schnellsten konvergieren. Würde eine CI-Rechnung mit einer beliebigen Basis ausgeführt und die Dichtematrix  $a_{ij}$  nachfolgend zur Berechnung der natürlichen Orbitale diagonalisiert, so würde eine Wiederholung der CI-Rechnung mit den erhaltenen natürlichen Orbitalen als Basis zu einer Wellenfunktion führen, zu der wesentlich nur die Konfigurationen beitragen, die durch natürliche Orbitale mit hoher Besetzungszahl gebildet werden.<sup>[33,147]</sup>

### Natürliche Populationsanalyse (natural population analysis, NPA):

Die auf orthonormalen natürlichen Atomorbitalen basierende Analyse der Elektronendichtevertteilung eines molekularen Systems. Als natürliche Populationen  $n_i(\mathbf{A})$  bezeichnet man die Besetzungszahlen der natürlichen Atomorbitale. Diese erfüllen das Pauli-Prinzip streng:  $0 < n_i(\mathbf{A}) < 2$ . Die Elektronenpopulation an einem Atom,  $n(\mathbf{A})$ , ist die Summe der natürlichen Populationen [Gl. (68)]. Bemerkenswert ist, dass

$$n(\mathbf{A}) = \sum_i n_i(\mathbf{A}) \quad (68)$$

die NPA-Methode nur wenig vom Problem der Basissatzabhängigkeit geplagt wird, das vor allem bei der Mulliken-Populationsanalyse häufig auftritt.<sup>[110]</sup>

### Negative Hyperkonjugation (negative hyperconjugation):

Die Übertragung von Elektronendichte aus besetzten  $\pi$ - oder  $n_\pi$ -Orbitalen in symmetrieadaptierte  $\sigma^*$ -Orbitale von  $\sigma$ -Bindungen. Auf diese Art wird  $\pi$ -Charakter in Bindungen eingebracht, die nominell nur  $\sigma$ -Charakter haben. Eine Konsequenz dieses Effekts ist beispielsweise die Verlängerung der C-F-Bindung im  $\beta$ -Fluorethylanion und die Stabilisierung der antiperiplanaren Konformation von Fluormethylamin (Abbildung 2).<sup>[110,148]</sup>

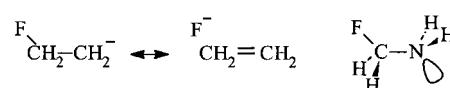


Abbildung 2. Beispiele für negative Hyperkonjugation.

**Nichtadiabatische Reaktion** (nonadiabatic reaction):  
Synonym für *diabatische Reaktion*.

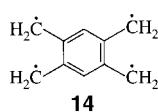
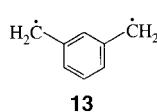
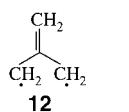
**Nichtbindendes Molekülorbital** (nonbonding molecular orbital):

Ein *Molekülorbital*, dessen Besetzung durch Elektronen nicht (oder nur unwesentlich) zur *Bindungsenergie* eines Moleküls beiträgt. Ganz allgemein ist ein nichtbindendes Molekülorbital das höchste besetzte Molekülorbital eines Moleküls.

**Nichtempirische quantenmechanische Methoden**  
(nonempirical quantum mechanical methods):  
siehe *Ab-initio-Methoden*.

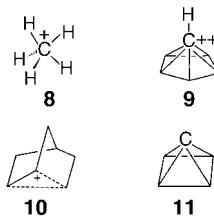
**Nicht-Kekulé-Moleküle** (non-Kekulé molecules):

Moleküle, die voll durchkonjugiert sind, deren Kekulé-Strukturen aber jeweils mindestens zwei Zentren enthalten, die nicht  $\pi$ -gebunden sind. Beispiele für Nicht-Kekulé-Kohlenwasserstoffe sind Trimethylenmethan (2-Methylidenpropan-1,3-diyil (**12**)), *m*-Benzochinodimethan (Benzol-1,3-diyldimethyl (**13**)) und 1,2,4,5-Tetramethylenbenzol (Benzol-1,2,4,5-tetrayltetramethyl (**14**)).<sup>[99,151]</sup>



**Nichtklassische Struktur** (nonclassical structure):

Die Struktur von Molekülen oder Molekülionen, die nicht mit den konventionellen Regeln der Valenz oder Stereochemie beschrieben werden kann. Nichtklassische Strukturen sind charakteristisch für Carboniumionen mit hyperkoordiniertem Kohlenstoffzentrum (siehe *Hyperkoordination*) wie das Methaniumion (**8**), das pyramidale Dikation C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>2+</sup> (**9**) (ein Isomer des Benzol-Dikations) und die molekularen Systeme, deren Struktur weder durch ein Gleichgewicht (2-Norbornylkation (**10**)) noch durch eine Resonanz zweier oder mehrerer klassischer Strukturen adäquat beschrieben werden kann. Aus stereochemischer Sicht lassen sich außerdem die Systeme als nichtklassisch einordnen, in denen alle Bindungen eines tetrakoordinierten Kohlenstoffatoms in die gleiche Hemisphäre weisen, in denen also der Valenzbindungswinkel an einem Kohlenstoffatom größer als 180° ist. Ein hypothetisches Beispiel dafür ist Tetracyclo[2.1.0.0<sup>1,3</sup>.0<sup>2,5</sup>]pentan (Pyramidan (**11**)), dessen Struktur einem lokalen Minimum auf der C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Potentialfläche entspricht.<sup>[149,150]</sup>



**Nichtkreuzungsregel** (noncrossing rule):

Die Energieniveaus von Orbitalen gleicher Symmetrie können sich entlang einer *Reaktionskoordinate* nicht kreuzen. Diese Regel findet auch auf die Veränderung der Energie elektronischer Zustände Anwendung.<sup>[21,43]</sup>

**Niedrigstes unbesetztes Orbital** (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO):  
siehe *Grenzorbital*.

**Normierung** (normalization):

Synonym für Normalisierung.

Ein mathematischer Prozess, der sicher stellt, dass das Integral über das Quadrat des Modulus einer *Wellenfunktion* über den gesamten Raum gleich eins ist. Die Konstante, die die Normierung einer Wellenfunktion sicherstellt, wird als Normierungskonstante bezeichnet.

**Nullpunktsenergie** (zero-point energy, ZPE):

Synonym für *Nullpunktsschwingungsenergie*.

**Nullpunktsschwingungsenergie** (zero-point vibrational energy, ZPVE):

Die Schwingungsenergie eines Moleküls am absoluten Nullpunkt (0 K). Sie ist gegeben durch Gleichung (69), wobei  $\nu_i$

$$E_{\text{vib}}(0) = (1/2)h \sum_i \nu_i \quad (69)$$

eine Normalschwingungsfrequenz ist. Selbst bei einem kleinen Molekül kann die ZPVE einige Dutzend kcal mol<sup>-1</sup> betragen. Die ZPVE ist ein quantenmechanischer Effekt, der auf die *Heisenbergsche Unschärferelation* zurückgeht.

**Oberflächendelokalisierung** (surface delocalization):

siehe *Delokalisierung*.

**Offenschaliges System** (open-shell system):

Atomare oder molekulare Systeme, in denen die Elektronen nicht vollständig paarweise auf Orbitale verteilt sind.

**Oktettregel** (Lewis octet rule):

Eine klassische Regel zur Beschreibung der *Elektronenkonfiguration* von Atomen in Molekülen: In der Valenzschale eines Elements der ersten Achterperiode können maximal vier Elektronenpaare untergebracht werden. Für Elemente der zweiten und höherer Achterperioden gibt es zahlreiche Ausnahmen von dieser Regel (siehe *Hypervalenz*).

**Orbital** (orbital):

Ein Atom- oder Molekülorbital ist eine *Wellenfunktion*, die explizit von den Koordinaten nur eines Elektrons abhängt.

**Orbitalisomere** (orbital isomers):

Systeme, die sich in der Besetzung eines Satzes vorhandener Molekülorbitale unterscheiden.<sup>[153]</sup>

### Orbitalwechselwirkung (orbital interaction):

Wechselwirkung zweier Orbitale, die auf deren Überlappung beruht und zur Bildung zweier neuer Orbitale führt. Eines der neuen Orbitale liegt energetisch unter dem niedrigeren Niveau der ursprünglichen Orbitale, während das zweite neu gebildete Orbital energetisch höher liegt als das höhere Energieniveau der ursprünglichen Orbitale. Diese Betrachtung kann auf die Wechselwirkung mehrerer Orbitale ausgeweitet werden. Im Rahmen der *Störungstheorie* ist die Wechselwirkungsenergie von Orbitalen proportional zum Quadrat ihres *Überlappungssintegrals* und umgekehrt proportional zu ihrer Energiedifferenz.<sup>[119]</sup>

### Orbitalwechselwirkungsdiagramm (orbital interaction diagram):

Ein Diagramm, das qualitativ oder quantitativ die durch *Orbitalwechselwirkung* hervorgerufene Aufspaltung der Energieniveaus darstellt.

### Pariser-Parr-Pople-Methode (Pariser–Parr–Pople (PPP) method):

Eine semiempirische quantenmechanische Methode zur Berechnung von Eigenschaften konjugierter Moleküle und Ionen, die auf der *Methode des selbstkonsistenten Feldes* und der *pi-(π)-Elektronen-Näherung* beruht.

### Partialladung (atomic charge):

siehe *Atomladung*.

### Partielle Bindungsordnung (fractional bond number):

Synonym für Pauling-Bindungsordnung.

Formale Bindungsordnung  $n$ , die gemäß Gleichung (70) über die Differenz zwischen der Bindungslänge  $r_0$  für eine

$$c \ln n = r_0 - r \quad (70)$$

Standardeinfachbindung und dem interatomaren Abstand  $r$  mit  $c$  als einer empirischen Konstanten definiert ist.

### Pauling-Bindungsordnung (Pauling's bond order):

siehe *partielle Bindungsordnung*.

### Pauli-Prinzip (Pauli exclusion principle):

siehe auch *Antisymmetrieprinzip*.

Eine Regel die, komplementär zum *Aufbauprinzip*, bei der Konstruktion der *Elektronenkonfiguration* von Atomen und Molekülen zu berücksichtigen ist: Ein *Orbital* kann maximal von zwei Elektronen besetzt werden, und auch dies nur, wenn die Spins dieser Elektronen gepaart, also von unterschiedlichem Vorzeichen sind. Das Prinzip verlangt, dass die *Wellenfunktion* eines Mehrelektronensystems antisymmetrisch bezüglich der Permutation der Raum- und Spinkoordinaten eines jeden Paares von Elektronen sein muss.

### Peierls-Verzerrung (Peierls distortion):

Die Verzerrung einer regulären eindimensionalen Struktur mit einem partiell besetzten Band zu einer bindungsalternierenden Form, die letztendlich zu Dimerisierung oder Oligo-

merisierung führt. Der Oligomerisationsgrad  $\lambda$  hängt von der Elektronenpopulation des Leitungsbandes ab, die durch den *Wellenvektor* des *Fermi-Niveaus*,  $k_F$  festgelegt wird [Gl. (71)]. Eine Peierls-Verzerrung öffnet eine Lücke am

$$\lambda = 2\pi/k_F \quad (71)$$

*Fermi-Niveau* und führt somit zu einer Nettostabilisierung der verzerrten Struktur. Die Peierls-Verzerrung kettenförmiger Verbindungen entspricht dem *Jahn-Teller-Effekt* bei molekularen Systemen. Das prototypische Beispiel der Peierls-Verzerrung in der Organischen Chemie ist die bindungsalternierende Struktur von Polyacetylen:



### Perfekte Paarung (perfect pairing):

Ein Begriff, der die Folgen des Paarungstheorems von Coulson und Rushbrooke für alternierende Kohlenwasserstoffe beschreibt: a) Die *Molekülorbitale* eines geradzahlig alternierenden Kohlenwasserstoffs ergeben sich als Paare mit Energien  $\alpha \pm E_\mu$ , wobei  $\alpha$  das Coulomb-Integral für Kohlenstoff ist; b) die Koeffizienten der Atomorbitale in den gepaarten Molekülorbitalen sind vom Betrag her identisch, unterscheiden sich jedoch an besternten Atomen im Vorzeichen; c) in einem ungeradzahlig alternierenden Kohlenwasserstoff mit ungerader Gesamtzahl der Molekülorbitale sind alle bis auf eines der Molekülorbitalen gepaart; das ungepaarte Molekülorbital hat eine Energie von  $\alpha$  und erstreckt sich nur über die besternten Zentren (siehe auch *nichtbindendes Molekülorbital*).

### Pericyclische Reaktion (pericyclic reaction):

Eine Reaktion, in der alle größeren Änderungen der Bindungsverhältnisse gleichzeitig und in einem geschlossenen Bogen, d. h. in einer kreisförmigen Anordnung kontinuierlich verbundener Atome stattfindet, die einen vollständig konjugierten cyclischen *Übergangszustand* bilden. Ein Beispiel für eine pericyclische Reaktion ist die 3,3-sigmatrope (Cope-)Umlagerung von Hexa-1,5-dien:<sup>[43]</sup>



### Permutationsgruppe eines Satzes von $n$ Objekten

(permutation group of the set of  $n$  objects):

Der Satz aller möglicher Permutationen, die zusammen mit der Bildungsoperation auf eine gegebene Zahl an Objekten angewendet werden können. So besteht die Permutationsgruppe für einen Satz von drei Objekten (z. B. die Seiten eines Graphen oder Atomzentren) aus den sechs Permutationen id, ((1,2)), ((1,3)), ((2,3)), ((1,2,3)), ((1,3,2)), wobei id für die Permutation steht, die die Objekte unverändert lässt.

### Permutationsisomerie (permutational isomerism):

siehe *Automerisierung*.

## Phonon (phonon):

Quantisierte Schwingung eines Kristallgitters. Im Gegensatz zu *Photonen* sind Phononen Quasiteilchen.

## Photon (photon):

Das Quantum der elektromagnetischen Energie bei gegebener Frequenz.

## pi-( $\pi$ -)Elektronen-Näherung (pi ( $\pi$ ) electron approximation):

Die Annahme, dass in planaren ungesättigten molekularen Systemen, deren  $\sigma$ -Molekülorbitale nicht mit den  $\pi$ -Molekülorbitalen mischen, die molekulare *Wellenfunktion* vollständig in zwei Komponenten aufgeteilt werden kann:  $\Psi = \Psi_{\sigma} \Psi_{\pi}$ . Die  $\sigma$ -Elektronen bilden einen nichtpolarisierbaren Kern (siehe *Core-Näherung*), der lediglich einen Teil des effektiven Potentials darstellt, in dem sich die  $\pi$ -Elektronen bewegen, d.h.  $\Psi_{\sigma}$  ist konstant für alle Zustände des  $\pi$ -Systems.

## Polarisation (polarization):

Die Anpassung der Ladungsverteilung unter dem Einfluss eines äußeren *elektrostatischen Potentials*. Die Polarisation  $\mathbf{p}$  wird üblicherweise als das pro Einheitsvolumen induzierte *Dipolmoment* gemessen [Gl. (72)], wobei  $\alpha$  die *Polarisierbarkeit*,

$$\mathbf{p} = Nda\mathbf{E}/M \quad (72)$$

keit,  $M/d$  das Molvolumen ( $M$  ist die relative Molekülmasse und  $d$  die Dichte) und  $\mathbf{E}$  das angelegte elektrische Feld beschreibt.

## Polarisierbarkeit (polarizability):

Genauer: statische dielektrische Polarisierbarkeit.

Ein Maß für die lineare Reaktion der Elektronenwolke eines chemischen Systems auf ein schwaches externes elektrisches Feld. Für isotrope Moleküle ist sie über das *Dipolmoment*  $\mu_i$  definiert, das durch ein Feld  $\mathbf{E}$  mit Einheitsstärke hervorgerufen wird [Gl. (73)]. Im allgemeinen Fall ist die

$$\mu_i = \alpha \mathbf{E} \quad (73)$$

Polarisierbarkeit anisotrop, d.h. abhängig von der Orientierung des Moleküls relativ zum Feld, und wird durch eine Funktion (einen symmetrischen Tensor) ersetzt, die das induzierte Dipolmoment für jede mögliche Richtung des externen Feldes angibt. Die experimentell definierte Polarisierbarkeit ist ein Mittelwert, der sich aus der Summe der Polarisierbarkeiten ( $b_i$ ) in den drei Hauptrichtungen ergibt [Gl. (74)], wobei  $b_1$  kollinear zum externen Feld ist.<sup>[107,154]</sup>

$$a_{\text{gem.}} = (1/3)(b_1 + b_2 + b_3) \quad (74)$$

## Polarisierter Basissatz (polarized basis set):

siehe *Basissatz*.

## Polyeder-Gerüstelektronen-Näherung (polyhedral skeletal electron pair approach):

siehe *Wade-Regel*.

## Potentialfläche (potential energy surface, PES):

In der *adiabatischen Näherung* die Funktion der Gesamtenergie eines molekularen Systems in Abhängigkeit von allen Kernkoordinaten des Systems (abzüglich der kinetischen Energie der Kerne).

siehe auch *Energiehyperfläche*.

## Prädissoziation (predissociation):

Dissoziation eines Moleküls durch Anregung in einen gebundenen Zustand, der an ein dissoziatives Kontinuum gekoppelt ist. Prädissoziation wird durch die Wechselwirkung zwischen diskreten Energieniveaus eines gegebenen *elektronischen Zustands* und dem dissoziativen Kontinuum eines anderen Zustands hervorgerufen. Prädissoziation manifestiert sich im Auftreten einer Linienverbreiterung, in einer verringerten Lebensdauer, einer abrupten Verringerung der Fluoreszenz(-quantenausbeute) und der Bildung von Dissoziationsprodukten.<sup>[155]</sup>

## Prochiralität (prochirality):

Die Eigenschaft eines achiralen Objekts, durch einen einzigen Desymmetrisierungsschritt chiral zu werden. Beispiele hierfür sind die Addition eines zusätzlichen Atoms oder einer achiralen Gruppe oder die Substitution eines vorhandenen Atoms oder einer achiralen Gruppe durch andere Atome oder Gruppen.

## Protonenaffinität (proton affinity):

Die Protonenaffinität einer Base Z ist der negative Wert der Enthalpieänderung bei 298 K für die Gasphasenreaktion dieser Base mit einem Proton [Gl. (75)].

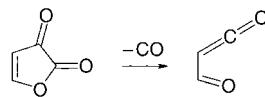


## Pseudo-Jahn-Teller-Effekt (pseudo Jahn-Teller effect):

Synonym für Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung.  
Siehe *Jahn-Teller-Effekt*.

## Pseudopericyclische Reaktion (pseudopericyclic reaction):

Eine Reaktion aus der Unterklasse der pericyclischen Reaktionen, für die keine kreisförmige Orbitalüberlappung vorliegt. Ein Beispiel für eine pseudopericyclische Orbitaltopologie ist die Decarbonylierung von Furan-2,3-dion zu 3-Oxo-prop-2-enal:<sup>[157,158]</sup>



## Pseudopotential-Näherung (pseudopotential approximation):

siehe *Core-Näherung*.

## Pseudorotation (pseudorotation):

Eine Konformationsänderung, die eine Struktur ergibt, die durch Rotation des gesamten Ausgangsmoleküls entstanden zu sein scheint und diesem überlagert werden kann, sofern sich nicht einige Zentren durch Isotopenmarkierung oder Substitution unterscheiden. Diese Art der Rotation ist nicht mit einem Drehmoment verbunden, woraus sich auch die

Namensgebung erklärt. Ein Beispiel ist die leichte Umwandlung zwischen Briefumschlag- und Halbsesselkonformation von Cyclopentan. Ein besonderer Fall ist die *Berry-Pseudorotation*.

**Punktgruppe** (point group):  
siehe *Symmetriepunktgruppe*.

#### Quantenmechanische/molekülmechanische Hybridmethoden

(hybrid quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) methods):

Methode zur Berechnung großer Molekülsysteme, in der ein Teil des Systems explizit quantenmechanisch (QM) behandelt wird, während der Rest durch ein klassisches oder ein Molekülmechanik(MM)-*Kraftfeld* beschrieben wird.<sup>[100,101]</sup>

#### Quantenmechanische Resonanzenergie

(quantum mechanical resonance energy, QMRE):

siehe *Resonanzenergie*.

#### Quantitative Struktur-Wirkungs-Beziehungen

(quantitative structure–activity relationships, QSARs):

Mathematische Modelle zur Korrelation von biologischen Aktivitäten, chemischen Reaktivitäten, Gleichgewichten, physikalischen oder physikochemischen Eigenschaften mit elektronischen, sterischen, hydrophoben oder anderen Merkmalen einer molekularen Struktur aus einer gegebenen Serie von Verbindungen, z.B. mit Substituentenkonstanten und *topologischen Indizes*, aber auch mit Lösungsmittel- oder anderen physikochemischen Parametern.<sup>[30,159]</sup>

#### Radikal

(radical):

Eine *molekulare Einheit*, die in einem *Atom-* oder *Molekül-orbital* über ein ungepaartes Elektron verfügt. Das ungepaarte Elektron eines Radikals (freien Radikals) lässt sich experimentell durch das paramagnetische Verhalten der Verbindung nachweisen. Paramagnetische Metallionen werden normalerweise nicht als Radikale bezeichnet.<sup>[38]</sup>

#### Reaktantenkomplexe

(prereactive complexes):

Schwach gebundene Komplexe in einem Potentialminimum, die entlang einem *Reaktionspfad* der Aktivierungsbarriere vorgelagert sind. Im Gegensatz zu *Van-der-Waals-Komplexen*, die reversibel in ihre Komponenten zerfallen, können Reaktantenkomplexe unter Bildung unterschiedlicher Produkte eine heftige Reaktion durchlaufen.<sup>[156]</sup>

#### Reaktionsfeld

(reaction field):

Das Feld, das auf die induzierten Polarisationsladungen eines äußeren Mediums zurückzuführen ist und im eingebetteten Molekül ein zusätzliches Potential erzeugt. Das Reaktionsfeld wechselwirkt mit dem eingebetteten Molekül, was sich als Lösungsmittelleffekt bemerkbar macht.

Siehe auch *Solvationsenergie*.

#### Reaktionsgraph

(reaction graph):

Topologische Repräsentation entweder aller möglichen Reaktionen, die in einem gegebenen chemischen System ablaufen (oder ablaufen können) oder einer Untergruppe

dieser Reaktionen. Dabei steht jede Ecke für eine Komponente (Molekül oder Ion) des Systems und jede Kante, die zwei Ecken verbindet, für einen Reaktionspfad. Am nützlichsten sind Reaktionsgraphen für intramolekulare Umlagerungen; dann stehen die Ecken für unterschiedliche Isomere und die Kanten für deren Isomerisierungspfade.<sup>[160]</sup>

#### Reaktionskoordinate

(reaction coordinate):

Ein Strukturparameter oder eine Funktion mehrerer Strukturparameter, deren Variation entlang dem *Reaktionspfad* das *Energieprofil* einer Reaktion beschreibt. Mathematisch ausgedrückt handelt es sich um die Bogenlänge entlang dem *Reaktionspfad minimaler Energie*.

#### Reaktionspfad

(reaction path):

Die Gradientenlinie (oder klassische Trajektorie) im Konfigurationsraum, die die Edukt- und Produktminima auf der *Potentialfläche* verbindet.<sup>[161–164]</sup>

Siehe auch *intrinsische Reaktionskoordinate*, *Reaktionspfad minimaler Energie*.

#### Reaktionspfad-Hamilton-Operator

(reaction path Hamiltonian, RPH):

Ein *Hamilton-Operator*, der die Dynamik mit kleiner Amplitude in einem mehrdimensionalen harmonischen Tal beschreibt, das den durch die *intrinsische Reaktionskoordinate* definierten *Reaktionspfad* umgibt. Durch Berechnung der Krümmung des Reaktionspfades und der Kopplung zwischen Schwingungen kleiner Amplitude kann eine tiefere Einsicht in die Energieverteilung entlang dem Reaktionspfad einfach erhalten werden.<sup>[165]</sup>

#### Reaktionspfad minimaler Energie

(minimum energy reaction path, MERP):

Die Trajektorie, die orthogonal zu den Äquipotentiallinien einer *Potentialfläche* verläuft, die Energieminima über einen gemeinsamen *Sattelpunkt* (*Übergangszustand*) verbindet und von dort aus im  $3N-6$ -dimensionalen Konfigurationsraum dem Pfad des steilsten Abstiegs folgt ( $N$  ist die Zahl der im reagierenden System enthaltenen Atome). Die MERP-Methode ermöglicht die Transformation der Vielzahl von Kernkoordinaten, die zur Beschreibung der Geometrie eines mehratomigen Systems nötig sind, in eine einzige Koordinate. Die verbleibenden Koordinaten variieren stetig zwischen den Werten an den Endpunkten der Reaktionskoordinate.<sup>[135]</sup>

#### Reaktionsprofil

(reaction profile):

siehe *Energieprofil*.

#### Regel der effektiven Kernladungszahl

(effective atomic number (EAN) rule):

siehe *18-Elektronen-Regel*.

#### Relative Härte

(relative hardness):

Die Differenz zwischen der absoluten Härte eines Moleküls ( $\eta$ ) und der der zugehörigen Referenzstruktur ( $\eta_a$ ):  $\eta_r = \eta - \eta_a$ . Die relative Härte korreliert gut mit der *Resonanzenergie* cyclischer Verbindungen und kann daher als ein *Aromatizitätsindex* verwendet werden.

## Relativistische Effekte (relativistic effects):

Eine Korrektur der exakten nichtrelativistischen Energie, die sich dadurch ergibt, dass sich die kernnahen Elektronen schwerer Elemente mit Geschwindigkeiten bewegen, die in der Größenordnung der Lichtgeschwindigkeit liegen. Der wichtigste relativistische Effekt ist die *Spin-Bahn-Kopplung*.<sup>[166]</sup>

Siehe auch *Spin-Spin-Kopplung*.

## Renner-Effekt (Renner effect):

Die dynamische Instabilität linearer Moleküle in einem *entarteten elektronischen Zustand*. Der Renner-Effekt ist ein Spezialfall des *Jahn-Teller-Effektes*.

## Reorganisationsenergie (reorganization energy):

Die Energie ( $\lambda$ -Term in der *Marcus-Gleichung*), die zur Anpassung aller Strukturparameter eines Systems (sowohl der Reaktanten als auch der umgebenden Lösungsmittelmoleküle), die sich auf dem Weg von den Reaktanten zum reaktiven Komplex ändern, benötigt wird.<sup>[38]</sup>

## Resonanzeffekt (resonance effect):

siehe *mesomerer Effekt*.

## Resonanzenergie (resonance energy, RE):

Der Teil der *Gesamtenergie eines molekularen Systems*, der auf die Elektronendelokalisierung zurückzuführen ist. Um den Betrag der Resonanzenergie zu bestimmen, muss die Differenz zwischen einer experimentell bestimmten Energiegröße eines Moleküls (z.B. der *Atomisierungswärme* oder der *Bildungswärme*) und der entsprechenden Energie berechnet werden, wie sie mit einem Additivitätsschema erhalten wird (z.B. aus den *Bindungsenergien*). Aus dieser Betrachtung resultiert die thermochemische Resonanzenergie. Wird die Gesamtenergie oder die Bildungswärme (Atomisierungswärme) quantenmechanisch berechnet, so wird die resultierende RE als quantenmechanische Resonanzenergie (QMRE) bezeichnet. Die Varianten der Berechnung der QMRE unterscheiden sich in der Wahl der Referenzstruktur, in der die  $\pi$ -Bindungen keine Wechselwirkungen aufweisen sollten. Im Rahmen der *Valenzbindungstheorie* ist die Referenzstruktur identisch mit einer einzigen (in der Regel der stabilsten) Resonanzstruktur.

Die Hückel-Resonanzenergie (HRE) ist der *Delokalisierungsenergie* (DE) äquivalent und für einen konjugierten Kohlenwasserstoff durch Gleichung (76) beschrieben, wobei  $n$  die Zahl der  $\pi$ -Bindungen angibt und  $E_{\pi}$  die vollständige  $\pi$ -Elektronenenergie.

$$\text{HRE} = \text{DE} = -[E_{\pi} - n_{\text{C=C}}(2\alpha + 2\beta)] \quad (76)$$

Die Dewar-Resonanzenergie (DRE) beschreibt die Effekte cyclischer Elektronendelokalisierung und dient somit als Maß der aromatischen Stabilisierung (siehe *Aromatizität*) eines cyclischen molekularen Systems. Sie wird gemäß Gleichung (77) berechnet, wobei  $\Delta H_a$  die berechnete Atomisierungswärme eines gegebenen konjugierten Mole-

$$\text{DRE} = \Delta H_a - H_a^{\text{add}} \quad (77)$$

küls und  $\Delta H_a^{\text{add}}$  die Atomisierungswärme der entsprechenden Referenzstruktur ist. Die Referenzstruktur ist in diesem Fall nicht aus isolierten  $\pi$ -Bindungen aufgebaut (wie bei der HRE), sondern besteht aus einem hypothetischen cyclischen Polyen mit der gleichen Zahl an  $\pi$ - und  $\sigma$ -Bindungen wie das vorgegebene System. Weiterhin wird die für cyclische Polyene angenommene Additivität der Bindungsenergien genutzt.

Die topologische Resonanzenergie (TRE) basiert auf dem Formalismus der Graphentheorie. Für die Referenzstruktur wird ein *charakteristisches Polynom* entwickelt, das nur die acyclischen Sachs-Graphen des betrachteten Moleküls berücksichtigt. Der Vorteil des TRE-Ansatzes ist, dass er einfach auf Radikale und Ionen erweitert und auch auf *angeregte Zustände* angewendet werden kann.

Um die Resonanzenergie von Molekülen unterschiedlicher Größe vergleichen zu können, wurde die normierte Größe der Resonanzenergie pro Elektron (REPE) eingeführt.<sup>[8, 49]</sup>

## Resonanzenergie pro Elektron (resonance energy per electron, REPE):

siehe *Resonanzenergie*.

## Resonanzhybrid (resonance hybrid):

Eine lokalisierte Valenzbindungsbeschreibung eines Moleküls. Sie beschreibt bildhaft eine elektronische *Wellenfunktion*, die einen Beitrag zur Zustandswellenfunktion des Systems leistet. Resonanzhybride werden für die Beschreibung eines Systems benötigt, wenn dieses nicht adäquat mit einer einzelnen Lewis-Struktur beschrieben werden kann.

## Resonanzintegral (resonance integral):

Im Rahmen der LCAO-MO-Näherung die Energie der Überlappungselektronendichte zwischen den Atomorbitalen  $\chi_u$  und  $\chi_v$ , die durch die Anziehung der Kernregionen hervorgerufen wird (siehe auch *Core-Näherung*). In *semi-empirischen quantenmechanischen Methoden* sind die Resonanzintegrale frei parametrisierbare Funktionen oder Parameter, deren Wahl einer Verbesserung der Übereinstimmung mit experimentellen Daten dient.

## Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus-Theorie (Rice, Ramsperger, Kassel, and Marcus (RRKM) theory):

Eine Theorie für unimolekulare und Rekombinationsreaktionen, die auf der Anwendung der *Übergangszustandstheorie* auf ein mikrokanonisches Ensemble angeregter Eduktmoleküle basiert.

## Rückbindung (back donation):

Alternativbegriff: Dewar-Chatt-Duncanson-Modell.

Beschreibung der Bindung zwischen  $\pi$ -konjugierten Liganden und Übergangsmetallen, die einen Synergieprozess annimmt: 1) Elektronenabgabe aus gefüllten  $\pi$ -Orbitalen oder Orbitalen mit freien Elektronenpaaren des Liganden in ein leeres Metallorbital (Donor-Acceptor-Bindung) und 2) Rückgabe von Elektronendichte aus einem  $nd$ -Orbital des Metalls (das bezüglich der Metall-Ligand-Achse  $\pi$ -symmetrisch ist) in ein leeres, antibindendes  $\pi^*$ -Orbital des Liganden.

**Rydberg-Orbital** (Rydberg orbital):

In einem Atom ein *Orbital*, dessen Hauptquantenzahl größer ist als die aller besetzten Orbitale des *Grundzustands*. In einem molekularen System ein *Molekülorbital*, das mit einem Rydberg-Atomorbital in einem atomaren Fragment korreliert, das durch Dissoziation entsteht.

**Rydberg-Zustand** (Rydberg state):

Ein *elektronischer Zustand*, der durch Anregung eines Valenzelektrons in ein diffuses, atomorbitalähnliches Orbital gebildet wird. So kann der energieärmste Rydberg-Zustand von NH<sub>3</sub> (n, 3s) als entstanden durch die Anregung eines Elektrons aus einem nichtbindenden Orbital in ein 3s-Rydberg-Orbital beschrieben werden.<sup>[167]</sup>

**Säkulargleichungen** (secular equations):

In der *Molekülorbitaltheorie* die Determinante der Matrixelemente, deren Lösung zu einem Satz von Energieniveaus für die *Molekülorbitale* des betrachteten Systems führt.

**Sattelpunkt** (saddle point):

Ein Punkt niedrigster Maximalenergie in einem Tal (Reaktionspfad) zwischen zwei Minima einer *Potentialfläche*. Mathematisch formuliert wird der stationäre Punkt auf der Potentialfläche als Sattelpunkt erster Ordnung bezeichnet, an dem die *Hesse-Matrix* nur einen negativen Eigenwert hat. Der Sattelpunkt korrespondiert mit der *Übergangszustandsstruktur*.

**Semiempirische quantenmechanische Methoden**

(semiempirical quantum mechanical methods):

Quantenmechanische Methoden, die aus experimentellen Daten abgeleitete Parameter verwenden, um Berechnungen zu vereinfachen. Die Vereinfachung kann auf mehreren Ebenen vorgenommen werden: Vereinfachung des *Hamilton-Operators* (z.B. in der *erweiterten Hückel-MO-Methode*), näherungsweise Berechnung bestimmter Integrale (siehe z.B. *Zero-differential-Overlap-Näherung*), Vereinfachung der *Wellenfunktion* (z.B. Verwendung der *pi-(π)-Elektronen-Näherung* wie in der *Pariser-Parr-Pople-Methode*) usw.<sup>[168,169]</sup>

**Skalierungsfaktor** (scaling factor):

Ein variationeller Faktor (siehe *Variationsprinzip*), der als Multiplikator aller kartesischen Kern- und Elektronenkoordinaten so gewählt wird, dass das Variationsintegral minimiert wird und die Probe-Variationsfunktion das *Virialtheorem* erfüllt. In praktischen Berechnungen ist es auch der numerische Faktor, mit dem berechnete Werte, z.B. Schwingungsfrequenzen, auf experimentelle Werte skaliert werden.

**Slater-Determinante** (Slater determinant):

Die Darstellung einer antisymmetrischen Mehrelektronenwellenfunktion  $\Psi$  als Determinante.

**Slater-Funktion** (Slater-type atomic orbital, STO):

Eine am Atomkern zentrierte Exponentialfunktion, deren Abstandsabhängigkeit durch  $Nr^{n-1}\exp(-\zeta r)$  gegeben ist. Hierbei ist  $n$  die effektive Hauptquantenzahl und  $\zeta$  der

Orbitalexponent (die Abschirmkonstante), der aus empirischen Betrachtungen stammt. Die Winkelabhängigkeit wird üblicherweise durch Multiplikation des Radialteils mit den Kugelfunktionen  $\gamma_{lm}(\theta\phi)$  eingeführt.

**Soliton** (soliton):

Schwingungen, die mit longitudinalen Schallwellen, die sich als lokalisierte Quasiteilchen fortpflanzen, gekoppelt sind.<sup>[\*]</sup> Unter chemischen Gesichtspunkten kann ein Soliton als eine wandernde Region von Konformationsänderungen gesehen werden.

**Solvationsenergie** (solvation energy):

Die Änderung der Gibbs-Energie beim Übergang eines Ions oder Moleküls vom Vakuum (oder von der Gasphase) in ein Lösungsmittel. Die Hauptbeiträge zur Solvationsenergie entstammen a) der Kavitationsenergie, die zum Aufbau der Aushöhlung benötigt wird, in der die gelöste Spezies untergebracht wird, b) der Orientierungsenergie, die zur teilweisen Ausrichtung der Dipole erforderlich ist, c) der isotropen Wechselwirkungsenergien aufgrund elektrostatischer und dispersiver Faktoren sowie d) der anisotropen Energien spezifischer Wechselwirkungen, z.B. *Wasserstoffbrückenbindungen* und *Donor-Acceptor-Wechselwirkungen*.

**Spannungsenergie** (strain energy):

Die auf sterische Spannungen zurückgehende Überschussenergie einer *molekularen Einheit* oder *Übergangszustandsstruktur*, d.h. auf Verzerrungen relativ zu einer (realen oder hypothetischen) „spannungsfreien“ Struktur mit Standardbindungslängen, -bindungswinkeln und -diederwinkeln. Die Spannungsenergie enthält folgende destabilisierenden Komponenten: Abstoßung zwischen nicht direkt gebundenen Atomzentren, Deformation von Bindungswinkeln, Bindungsdehnung oder -verkürzung, Rotation um oder Verdrehung von Doppelbindungen und elektrostatische Spannungen. Im Allgemeinen sind die Beiträge all dieser Komponenten nicht separierbar und voneinander abhängig. Eine quantitative Abschätzung der Spannungsenergie liefert die Differenz der Bildungswärmen der betrachteten Substanz und einer hypothetisch spannungsfreien Referenzsubstanz. Mehrere Ansätze zur Bestimmung von Spannungsenergien sind entwickelt worden, die auf *isodesmischen* oder *homodesmotischen Gleichungen* sowie auf „spannungsfreien Inkrementen“, d.h. *Bildungswärmen* bestimmter Gruppen (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH, C usw.), beruhen. Ein synonym verwendeteter Begriff ist *sterische Energie*.<sup>[175]</sup>

**Spin-Bahn-Kopplung** (spin-orbit coupling):

Die Wechselwirkung, die zwischen dem magnetischen Moment des Elektronenspins und dem magnetischen Moment, das mit dem Bahndrehimpuls des Elektrons verbunden ist, auftritt. Sie führt zur Mischung *elektronischer Zustände* unterschiedlicher *Multiplizität*.

[\*] Alternativdefinition: Solitonen sind nichtlineare, selbstfokussierende Wellen, die über einen beliebig langen Zeitraum kohärent bleiben.

## Spindichte (spin density):

Die Differenz zwischen  $\alpha$ -Spin- und  $\beta$ -Spin-Elektronendichte (siehe *Spinorbital*) an einem beliebigen Punkt eines *offenschaligen Systems*. In einem *geschlossenschaligen molekularen System* ist die Spindichte an jedem Punkt gleich null.

## Spinerhaltungsregel (spin conservation rule):

siehe *Wigner-Regel*.

## Spin gekoppelte Wellenfunktion (spin-coupled (SC) wavefunction):

Darstellung einer *Wellenfunktion* in der modifizierten *Valenzbindungstheorie*. Eine spin gekoppelte Wellenfunktion beschreibt ein molekulares System mit einer Gesamtelektronenzahl  $N_t$ , indem es diese in inaktive Rumpfelektronen, die in doppelt besetzten *Orbitalen* untergebracht werden, und aktive (Valenz)elektronen, die in  $N$  unterschiedlichen, einfach besetzten, nichtorthogonalen Orbitalen untergebracht werden, aufteilt. Die Spins der letzteren Elektronen werden auf allen erlaubten Wegen so gekoppelt, dass insgesamt der erforderliche Gesamtspin  $S$  erhalten wird.<sup>[172]</sup>

## Spinkontaminierung (spin contamination):

Alternativbegriffe: Spinverunreinigung, Spinkontamination.

Die mit der uneingeschränkten Hartree-Fock-Methode erhaltenen *Wellenfunktionen* sind zwar Eigenfunktionen des *Hamilton-Operators* und des *Spinprojektionsoperators*  $\hat{S}_z$ , aber keine des  $\hat{S}^2$ -Operators. Daher sind die Wellenfunktionen von Dublettsystemen teilweise durch Beimischung der Quartett-, Sextett- und höheren Spinzustände verunreinigt. Die Eigenwerte des  $\hat{S}^2$ -Operators werden als Maß der Spinkontaminierung angegeben.<sup>[170]</sup>

## Spinorbital (spin orbital):

Die vollständige Einelektronenwellenfunktion, die (beim Fehlen oder Vernachlässigen der *Spin-Bahn-Kopplung*) das Produkt einer Raumfunktion (*Orbital*) mit einer Spinfunktion ist. Ein Orbital  $\Psi_i(\mathbf{r})$  kann mit der Spinfunktion  $\alpha(\xi)$  oder  $\beta(\xi)$  kombiniert werden, wobei die Spinkoordinate  $\xi$  nur einen von zwei möglichen Werten (1/2 oder -1/2) annehmen kann. Diese beschreiben die Spindrehmoment-Komponente entlang der  $z$ -Achse in Einheiten von  $\hbar/2\pi$ . Insgesamt ergeben sich so die Spinorbitale  $\Psi_i(\mathbf{r})\alpha(\xi)$  und  $\Psi_i(\mathbf{r})\beta(\xi)$ .

## Spinpolarisation (spin polarization):

Man unterscheidet Effekte der statischen und der dynamischen Spinpolarisation. Die statische Spinpolarisation tritt in den C-H-Bindungen von aromatischen Radikalen und Radikationen auf, in denen das dem ungepaarten  $\pi$ -Elektron nächstgelegene  $\sigma$ -Elektron seinen Spin so ausrichtet, dass dieser parallel zu dem des  $\pi$ -Elektrons ist. Auch im  $\pi$ -System konjugierter Radikale findet man Spinpolarisation: Das Elektron des doppelt besetzten Molekülorbitals, dessen Spin parallel zu dem des ungepaarten Elektrons ist, rückt näher an das ungepaarte Elektron heran.

Die dynamische Spinpolarisation ist eine Konsequenz der *Elektronenkorrelation in Diradikalen* (z.B. in um 90° verdrehtem Ethylen, Cyclobuta-1,3-dien), die zur Korrelation von Spins innerer Elektronen mit denen der ungepaarten

Elektronen führt. Letztendlich führt dies zur Bildung lokaler  $(\pi,\sigma)$ - oder  $(\pi,\pi)$ -Triplettkonfigurationen an jedem Zentrum (wie auch im Fall der statischen Spinpolarisation), um die Gesamt-Coulomb-Abstoßungsenergie von Singulettzuständen zu reduzieren. Dieser Effekt wird als dynamisch bezeichnet, weil die spinpolarisierte *Elektronenkonfiguration* durch Inversion aller Spins ein Gegenstück erhält.<sup>[29]</sup>

## Spinprojektion (spin projection):

Eine Komponente  $M_s$  des Spindrehimpulses  $\mathbf{S}$  entlang einer beliebigen Richtung (üblicherweise der  $z$ -Richtung).  $M_s$  kann nur Werte zwischen  $-S$  und  $S$  annehmen:  $-S, -S+1, \dots S$ .<sup>[\*]</sup> Der Begriff wird auch für einen Vorgang (Spinsymmetrieprojektion) verwendet, der dazu dient, die *Spinkontamination* zu eliminieren.

## Spin-Spin-Kopplung (spin–spin coupling):

Ein kleiner *relativistischer Effekt*, der durch die Wechselwirkung der spinmagnetischen Momente von Elektronen oder Kernen hervorgerufen wird.

## Spinüberkreuzung (spin crossover):<sup>[\*\*]</sup>

Eine Art des molekularen Magnetismus, die das Resultat einer elektronischen Instabilität (siehe *elektronische Stabilität*) ist, hervorgerufen durch externe Einflüsse (Temperatur, Druck oder elektromagnetische Strahlung), die auf molekularem und Gitter-Niveau strukturelle Änderungen induzieren. Das Phänomen ist besonders für Komplexe von Übergangsmetallen der ersten Reihe wie Fe<sup>II</sup> charakteristisch. Ein Beispiel für einen Spinüberkreuzungs-Komplex (der Begriff des Spinzustandsisomers wird ebenfalls verwendet) ist der Komplex [Fe(2-pic)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>·EtOH (2-pic = 2-Picolylamin). Bei 115 K und einem Fe-N-Abstand von 203.2 pm liegt der Komplex im *Low-Spin-Zustand* <sup>1</sup>A<sub>1</sub> vor, während eine Vergrößerung des Abstands auf 219.9 pm durch Erwärmen auf 227 K einen Übergang in den *High-Spin-Zustand* <sup>5</sup>T<sub>2</sub> zur Folge hat.<sup>[171]</sup>

## Spinzustandsisomer (spin-state isomer):

siehe *Spinüberkreuzung*.

## Split-Valance-Basisatz:

siehe *Basisatz*.

## Spontane Polarisation (sudden polarization):

Das Auftreten einer großen intramolekularen Ladungstrennung im elektronisch angeregten Singulettzustand von Polyenen und deren Derivaten mit verdrillter Doppelbindung. Unsymmetrische Substitution oder geometrische Verzerrung führen zu einer effektiven Polarisation des Systems. Ein Beispiel ist die Stabilisierung der zwitterionischen Struktur von um 90° verdrilltem Ethylen (Ethan-2-ylium-1-id) mit einer pyramidalisierten Methylengruppe.<sup>[21]</sup>



[\*] Die im Original verwendete Formel zur Ermittlung der Werte von  $M_s$  ist nicht korrekt.

[\*\*] Der Begriff Spin-Crossover ist auch im Deutschen üblich.

**Stationärer Punkt** (stationary point):

Synonym für kritischer Punkt.

Der Punkt auf einer *Potentialfläche*, an dem die *Energiegradienten* bezüglich aller Koordinaten verschwinden.

**Stationärer Zustand** (stationary state):

Ein Zustand, in dem sich die Erwartungswerte von Systemeigenschaften nicht mit der Zeit ändern. Er wird durch eine *Wellenfunktion* beschrieben, die eine der Lösungen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung ist.

**Statische Spinpolarisation** (static spin polarisation):

siehe *Spinpolarisation*.

**Stereochemische Flexibilität** (stereochemical nonrigidity):

Die Fähigkeit eines Moleküls zu einer schnellen und reversiblen Isomerisierung, deren Energiebarriere niedriger ist als diejenige, die die präparative Isolierung der einzelnen Isomere bei Raumtemperatur erlauben würde. Üblicherweise werden all die Systeme als stereochemisch flexibel bezeichnet, deren Moleküle sich schnell genug umlagern, um die NMR-Signalform im experimentell praktisch zugänglichen Temperaturbereich (−100 bis +200 °C) zu beeinflussen. Die Barrieren der so definierten Umlagerungen liegen im Bereich von 5–20 kcal mol<sup>−1</sup> (21–85 kJ mol<sup>−1</sup>). Ein allgemeinerer Begriff für dieses Phänomen ist strukturelle Flexibilität. Siehe auch *Automerisierung*, *fluktuierende Moleküle*, *Pseudorotation*.<sup>[173, 174]</sup>

**Sterische Energie** (steric energy):

siehe *Spannungsenergie*.

**Störungstheorie** (perturbation theory):

Neben der *Variationsmethode* die zweite wichtige Näherungsmethode der Quantenmechanik. Ihre Methoden beruhen auf der Darstellung des *Hamilton-Operators*  $\mathcal{H}$  des betrachteten Systems durch den Hamilton-Operator  $\mathcal{H}^0$  eines Systems, dessen Schrödinger-Gleichung lösbar ist, und eine relativ kleine Störung  $\mathcal{H}'$ :  $\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}'$ . Zahlreiche Techniken wurden entwickelt, um die unbekannten Eigenwerte und Eigenfunktionen des gestörten Systems von denen des ungestörten Systems abzuleiten. Im Unterschied zur Variationsmethode lassen sich die Methoden der Störungstheorie auf alle *elektronischen Zustände* eines Atoms oder Moleküls anwenden. Wenn  $\mathcal{H}'$  zeitabhängig ist, existieren vom gestörten System keine *stationären Zustände*. In diesem Fall findet die zeitabhängige Störungstheorie Anwendung, die auf der näherungsweisen Entwicklung von *Wellenfunktionen* des gestörten Systems nach Wellenfunktionen stationärer Zustände des ungestörten Systems beruht. Diese Methoden werden in der Regel bei der Beschreibung der Lichtemission oder -absorption von Atomen und Molekülen angewendet. Siehe auch *Möller-Plesset-Störungstheorie*.

**Strahlungloser Übergang** (radiationless transition):

Ein Übergang zwischen zwei Zuständen eines Systems ohne Emission oder Absorption von Photonen.

**Strukturelle Flexibilität** (structural nonrigidity):

siehe *stereochemische Flexibilität*.

**Strukturelle Stabilität** (structural stability):

Im Rahmen der *Born-Oppenheimer-Näherung* bedeutet strukturelle Stabilität das Vorliegen eines Minimums auf der *Potentialfläche*, d.h., sie impliziert, dass jedwede Änderung der Kernkoordinaten zu einem Anstieg der Gesamtenergie führt.

**Strukturmatrix** (adjacency matrix of a graph):

siehe *Verknüpfungsmatrix*.

**Supramolekulare Chemie** (supramolecular chemistry):

Ein Gebiet der Chemie, das sich mit Systemen größerer Komplexität als der von Einzelmolekülen beschäftigt, die durch intermolekulare Kräfte zusammengehalten und organisiert werden. Studienobjekt der Supramolekularen Chemie sind *Übermoleküle* oder andere polymolekulare Einheiten, die durch spontane Assoziation einer größeren Zahl von Komponenten in eine spezifische Phase (Membran, Vesikel, Micellen, Festkörperstrukturen usw.) entstehen.<sup>[176]</sup>

**Symmetriebruch** (symmetry breaking):

Instabilität der *Wellenfunktion*, die dann auftritt, wenn deren Symmetrie niedriger ist als die des Kerngerüsts. Dies ist z.B. im Allylradikal oder im Radikalkation von Wasserstoffperoxid der Fall. Beim Allylradikal ist das Kerngerüst  $C_{2v}$ -symmetrisch, die ROHF-Wellenfunktion (siehe *Hartree-Fock-Methode*) dagegen nur  $C_s$ -symmetrisch.

**Symmetrieelement** (symmetry element):

Zu jeder Symmetrieroberfläche gehört ein Symmetrieelement (Spiegelebenen, eigentliche und uneigentliche Drehachsen, Inversionszentren), an dem eine oder mehrere *Symmetrieroberflächen* durchgeführt werden können.<sup>[177]</sup>

**Symmetrieerlaubte Reaktion** (symmetry-allowed reaction):

siehe *Erhaltung der Orbitalssymmetrie*.

**Symmetriepunktgruppe** (symmetry point group):

Synonym für Punktgruppe.

Alle *Symmetrieroberflächen*, die ein bestimmtes Objekt (z.B. eine *molekulare Einheit* oder Funktion) unverändert lassen, bilden zusammen die Symmetriepunktgruppe für dieses Objekt.

**Symmetrieroberfläche** (symmetry operation):

Eine zu einem *Symmetrieelement* gehörende Operation, die auf ein Objekt angewendet wird und dieses Objekt unverändert lässt.

**Symmetrieverbotene Reaktion** (symmetry-forbidden reaction):

siehe *Erhaltung der Orbitalssymmetrie*.

**Synchrone Reaktion** (synchronous reaction):

Eine *konzertierte Reaktion*, in der alle Bindungsänderungen parallel ablaufen.

**Theorie der topologischen Elektronenverteilung** (topological electron distribution theory):

Die Theorie der Molekülstruktur, die auf der Analyse der topologischen Eigenschaften der Skalarfelder von *Elektronendichthe*  $\rho(\mathbf{r})$  und *Laplace-Operator der Elektronendichte*  $[\nabla^2 \rho(\mathbf{r})]$  beruht. Die Analyse zielt auf die Charakterisierung kritischer Punkte  $r_c$ , an denen  $\nabla \rho(\mathbf{r})$  gleich null ist. Die kritischen Punkte werden entsprechend ihres Ranges (Zahl an Eigenwerten ungleich null) und der Signatur (algebraischen Summe der Vorzeichen) der zugehörigen *Hesse-Matrix* klassifiziert. So entspricht ein (3,-3)-kritischer Punkt einem Maximum der Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  an einem Atomkern und ein (3,-1)-kritischer Punkt (Bindungspunkt) einem Sattelpunkt, wie er zwischen jedem Paar benachbarter, gebundener Atome existiert.<sup>[15,16]</sup>

Siehe auch *Atome in Molekülen*.

**Theorie des variationellen Übergangzustands** (variational transition state theory, VTST):

siehe *variationeller Übergangszustand*.

**Thermochemische Resonanzenergie** (thermochemical resonance energy):

siehe *Resonanzenergie*.

**Thermodynamische Stabilität** (thermodynamic stability):

Als thermodynamisch stabil werden die Spezies angesehen, deren Gibbs-Energien relativ zu denen aller vernünftig denkbaren Zerfallsprodukte so niedrig sind, dass unter Gleichgewichtbedingungen nachweisbare Mengen ersterer vorliegen.

**Through-Bond-Wechselwirkung** (through-bond interaction): Eine intramolekulare Wechselwirkung örtlich voneinander getrennter *Orbitale* durch Mischen mit den  $\sigma$ -Orbitalen des sie verbindenden Gerüstes.

**Through-Space-Wechselwirkung** (through-space interaction):

Die *Orbitalwechselwirkung*, die sich durch direkte räumliche Überlappung zweier *Orbitale* ergibt.

**Tight-Binding-Methode** (tight-binding method):<sup>[\*]</sup>

Näherungsweise Beschreibung von *Kristallorbitalen* in Festkörpern durch eine *Linearkombination von Atomorbitalen*. Im Allgemeinen werden bei der Tight-Binding-Näherung in quantenchemischen Methoden nur die *Resonanzintegrale* benachbarter Atome berücksichtigt.

**Topologische Abstandsmatrix** (topological distance matrix):

siehe *topologischer Index*.

**Topologischer Index** (topological index):

Ein mit der chemischen Konstitution verknüpfter numerischer Wert, der für die Korrelation chemischer Strukturen mit physikalischen Eigenschaften, chemischer Reaktivität oder biologischer Aktivität eingesetzt wird. Die numerische

Grundlage topologischer Indizes ist (abhängig davon wie ein *Molekülgraph* in einen numerischen Wert umgerechnet wird) entweder die *Verknüpfungsmatrix* oder die topologische Abstandsmatrix. Im zweiten Fall ist der topologische Abstand zwischen zwei Ecken gegeben durch die Zahl der Kanten auf dem kürzesten sie verbindenden Pfad.

**Topologische Matrix** (adjacency matrix of a graph):

siehe *Verknüpfungsmatrix*.

**Topologisches Prinzip** (topological principle):

Reaktionen in der kristallinen Phase verlaufen unter minimaler Verschiebung von Atomen oder Molekülen.

**Topologische Resonanzenergie** (topological resonance energy, TRE):

siehe *Resonanzenergie*.

**Topomerisierung** (topomerization):

siehe *Automerisierung*.

**Transmissionskoeffizient** (transmission factor):

In der Gleichung zur Theorie absoluter Reaktionsgeschwindigkeiten [Gl. (78)], die eine Beziehung zwischen der Reak-

$$k = \gamma \tau (k_B T / h) (Q_{TS} / Q_R) \exp(-\Delta E^{TS} / RT) \quad (78)$$

tionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  und der Barrierenhöhe  $\Delta E^{TS}$  herstellt, hat der Transmissionskoeffizient  $\gamma$  einen Wert von 1, wenn die Umwandlung von Reaktanten in Produkte immer dann eintritt, wenn die Barrierenhöhe erreicht wird, und einen niedrigeren Wert, sobald diese Bedingung nicht erfüllt ist. In Gleichung (78) ist  $k$  die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Umwandlung der Reaktanten  $R$  über den Übergangszustand  $TS$  in die Produkte,  $Q$  die Zustandssumme pro Volumeneinheit und  $\tau$  der quantenmechanische Tunnelkoeffizient. In einigen Beschreibungen wird auch  $\kappa = \gamma \tau$  als Transmissionskoeffizient definiert.

**Tunneleffekt** (tunneling effect):

Der Durchtritt eines Teilchens durch eine Potentialbarriere, deren Höhe die Energie des Teilchens übersteigt. Dieser Effekt ist wichtig für Prozesse, in denen Elektronen oder leichte Atome wie Wasserstoff übertragen werden.

**Übergangszustand** (transition state, TS):

Alternativbegriffe: Übergangszustandsstruktur, Übergangsstruktur.

Die dem höchsten Punkt des *Reaktionspfads minimaler Energie*, d.h. einem *Sattelpunkt* erster Ordnung auf der *Potentialfläche*, entsprechende Struktur. In der *Übergangszustandsspektroskopie* ist die Definition des Übergangszustands etwas breiter und umfasst den gesamten Vorgang aus Bindungsbrüchen und -bildungen, d.h., der Begriff steht für eine ganze Familie von Konfigurationen, die von den reagierenden Teilchen auf dem Weg von den Reaktanten zu den Produkten durchlaufen werden.

Siehe auch *Hesse-Matrix*.

[\*] Der ursprüngliche Begriff „Näherung vom stark gebundenen Elektron“ ist heute weniger üblich.

**Übergangszustandsspektroskopie** (transition state spectroscopy, TSS):

Die Femtosekunden-aufgelöste ( $10^{-14}$ – $10^{-13}$  s = 10–100 fs) Laserspektroskopie, die die Detektion intermediärer Konfigurationen (*Übergangszustände*) eines reagierenden Systems in Echtzeit und eine Verfolgung der Kerndynamik und der Energieverteilung ermöglicht.<sup>[180]</sup>

**Übergangszustandstheorie** (transition state theory, TST):

Die Theorie, die einen konzeptionellen Rahmen für das Verständnis chemischer Reaktivität liefert. Sie ist ein wichtiges Instrument für die Übersetzung molekularer Strukturen und Energien in chemische Reaktionsgeschwindigkeiten.<sup>[178, 179]</sup>

**Übergangsvektor** (transition vector):

Der Eigenvektor, der dem einzigen negativen Eigenwert der *Hesse-Matrix* zugeordnet ist und die einzige Richtung beschreibt, in der die *Potentialfläche* ein Maximum aufweist. Der Übergangsvektor ist auch der Pfad der *intrinsischen Reaktionskoordinate* durch den *Sattelpunkt*.

**Überlappungsintegral** (overlap integral):

Das Integral, das das Ausmaß der Überlappung der Elektronendichte zweier Orbitale beschreibt [Gl. (79)].

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu \phi_\nu d\tau \quad (79)$$

**Üermolekül** (supermolecule):

Eine diskrete oligomere Spezies, die durch die intermolekulare Assoziation seiner Komponenten entsteht.

**Uneingeschränkte Hartree-Fock-Methode** (unrestricted Hartree-Fock (UHF) method):  
siehe *Hartree-Fock-Methode*.

**Unitäre Gruppe** (unitary group):

Eine Gruppe, die aus unitären Matrizen festgelegter Ordnung besteht und in der die Matrixmultiplikation die Gruppenoperation ist.

**Valenzbindungs-Konfigurationsmischungs-Modell** (valence bond configuration mixing (VBCM) model):<sup>[\*]</sup>

Ein Modell, das einen konzeptionellen Rahmen für das Verständnis von Reaktivitätstrends bietet, indem es ein *Reaktionsprofil* aus den zugrunde liegenden VB-Konfigurationen aufbaut. Schlüsselkonfigurationen, die auf jeden Fall verwendet werden, sind diejenigen, die die Reaktanten ( $\Psi_R$ ) und Produkte ( $\Psi_P$ ) am besten beschreiben.<sup>[52, 53, 130]</sup>

Siehe auch *Kurvenkreuzungsmodell*.

**Valenzbindungstheorie** (valence bond (VB) theory):<sup>[\*\*]</sup>

Eine Methode zur näherungsweisen Beschreibung der Gesamtwellenfunktion eines Moleküls als Linearkombination

von Funktionen, die bestimmten Paarungsmustern der Elektronenspins entsprechen. Jede dieser Funktionen wird als Produkt von Atomorbitalen der getrennten Atome geschrieben. Als erste Näherung wird ein kovalentes Paarungsmuster verwendet, in dem die zwischen den Atomen gelegenen Elektronenpaare so weit wie möglich gepaart sind. Zur Berücksichtigung von *Elektronenkorrelationseffekten* werden ionische Konfigurationen zugemischt, in denen einige der getrennten Atome durch positiv oder negativ geladene Ionen ersetzt wurden. VB- und MO-Methoden sind bei Verwendung eines identischen *Basissatzes* von Orbitalen vollkommen äquivalent, wenn in der VB-Methode alle möglichen ionischen Strukturen und in der MO-Methode alle möglichen Konfigurationen verwendet werden.<sup>[181–183]</sup>

**Van-der-Waals-Komplexe** (van der Waals complexes):

Molekulare Systeme, in denen die Komponenten durch andere als *kovalente Bindungen* zusammengehalten werden. Dazu gehören ionische Komplexe (in denen die attraktiven Kräfte im wesentlichen elektrostatischer Natur sind), Komplexe mit Wasserstoffbrückenbindungen, Charge-Transfer-Komplexe und die eigentlichen Van-der-Waals-Komplexe, in denen die wesentliche anziehende Kraft die *Dispersionsenergie* ist.<sup>[62]</sup>

**Van-der-Waals-Wechselwirkungen** (van der Waals (vdW) interactions):

Nichtkovalente Wechselwirkungen (schwach im Vergleich zu *kovalenten Bindungen*), die zwischen Molekülen oder Atomen wirken und auf Dipol-induzierte Dipol- und auf Dispersionskräfte (siehe *Dispersionsenergie*) zurückzuführen sind. In Kraftfeldmodellen werden vdW-Wechselwirkungen üblicherweise durch Potentialfunktionen des Abstands  $r$  zwischen jedem Paar nicht gebundener Atome beschrieben. Ein Beispiel ist das Lennard-Jones-Potential (80).

$$V_{\text{vdW}} = A/r^{12} - C/r^6 \quad (80)$$

**Variationeller Übergangszustand** (variational transition state):

In der Theorie des variationellen Übergangzustands ist dies die optimierte Trennfläche (Hyperfläche), die Reaktanten und Produkte trennt. Wenn nicht alle Trajektorien, die die Trennfläche ausgehend von den Reaktanten durchlaufen, auch zu Produkten führen, überschätzt die *Übergangszustandstheorie* die Reaktionsgeschwindigkeit. In der Theorie des variationellen Übergangzustands wird deshalb die Lage der Trennfläche so optimiert, dass die Reaktionsgeschwindigkeit minimiert wird.<sup>[179, 186]</sup>

**Variationsmethode** (variational method):

siehe *Variationsprinzip*.

**Variationsprinzip** (variational principle):

Dieses Prinzip besagt, dass das Einsetzen einer angenäherten *Wellenfunktion* in die Schrödinger-Gleichung immer zu einer Energie führt, die höher ist als die exakte Energie des Systems. Je genauer die Annäherung an die exakte Funktion ist, desto ähnlicher werden vorhergesagte und exakte Energie

[\*] Im Deutschen wird auch der Begriff Valence-bond-Konfigurationsmischungs-Modell verwendet.

[\*\*] Der Begriff Valence-Bond-Theorie wird im Deutschen ebenfalls verwendet.

sein. Die auf diesem Prinzip basierende theoretische Methode zur näherungsweisen Bestimmung der korrekten Wellenfunktion wird als Variationsmethode bezeichnet. Sie ist normalerweise auf die Behandlung von *Grundzuständen* beschränkt, kann aber auf andere Zustände erweitert werden, sofern diese orthogonal zum (wahren) Grundzustand sind.

### **Verknüpfungsmatrix** (adjacency matrix of a graph):

Alternativbegriffe: Struktur- oder topologische Matrix.

Matrix aus den Elementen  $a_{ij}=1$  für benachbarte Ecken und  $a_{ij}=a_{ii}=0$  für alle übrigen. Die Matrix ist isomorph zu den in einer einfachen Moleküldarstellung eingezeichneten Bindungen.

### **Vermiedene Kreuzung** (avoided crossing):

Wenn im Rahmen der *Born-Oppenheimer-Näherung* zwei *elektronische Zustände* ihre energetische Reihenfolge wechseln, während sich die Molekülstruktur kontinuierlich entlang des *Reaktionspfades* ändert, können ihre Energien an gewissen Punkten gleich (Kreuzung der Flächen) oder auch nur sehr ähnlich werden (man spricht von einer vermiedenen Kreuzung der Flächen). Wenn die elektronischen Zustände die gleiche Symmetrie haben, wird in zweiatomigen Molekülen die Kreuzung der Flächen immer und in mehratomigen zumeist vermieden.<sup>[21]</sup>

Siehe auch *Nichtkreuzungsregel*.

### **Vernachlässigung der differentiellen Überlappung** (neglect of differential overlap):<sup>[\*]</sup>

siehe *Zero-differential-Overlap-Näherung*.

### **Vertikale Elektronenaffinität** (vertical electron affinity):

siehe *Elektronenaffinität*.

### **Vertikales Ionisierungspotential** (vertical ionization potential):

siehe *Ionisierungspotential*.

### **Vibronischer Übergang** (vibronic transition):

Ein Übergang, bei dem sich sowohl die elektronischen Quantenzahlen als auch die Schwingungsquantenzahlen einer *molekularen Einheit* ändern. Der Übergang erfolgt zwischen zwei *elektronischen Zuständen*, geht aber mit einem Wechsel in der elektronischen wie in der Schwingungsenergie einher.<sup>[30]</sup>

### **Vibronische Wechselwirkungen** (vibronic interactions):

Ein Ansatz zur Analyse von Moleküleigenschaften und -transformationen, der, im Gegensatz zur *Born-Oppenheimer-Näherung*, eine starke Abhängigkeit der *elektronischen Zustände* von den Kernkoordinaten annimmt. Wenn als Lösung der Schrödinger-Gleichung für feste Kernpositionen stationäre elektronische Zustände (*Grundzustand*, erster *angeregter Zustand* usw.) erhalten werden, führt die Berücksichtigung von vibronischen Kopplungstermen im *Hamilton-Operator* (Wechselwirkung von Elektronen mit Kernver-

[\*] Der englische Begriff Neglect of differential Overlap ist auch im Deutschen üblich.

schiebungen) zum Mischen dieser elektronischen Zustände. Dieses Mischen ist besonders ausgeprägt in Fällen elektro-nischer Entartung (*Jahn-Teller-Effekt*) und Pseudoentartung (Pseudo-Jahn-Teller-Effekt).<sup>[122]</sup>

### **Virialtheorem** (virial theorem):

Das Virialtheorem stellt eine Beziehung zwischen der kinetischen Energie  $T$  und der potentiellen Energie  $V$  *stationärer Zustände* her. Das elektronische Virialtheorem eines molekularen Systems wird gemäß Gleichung (81) formuliert (J.

$$2\langle T_{\text{el}} \rangle = -\langle V \rangle - \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} R_{\alpha,\beta} (\partial U / \partial R_{\alpha,\beta}) \quad (81)$$

Slater). Hierbei ist  $R_{\alpha,\beta}$  der Abstand zwischen den Kernen  $\alpha$  und  $\beta$  und  $U$  die Potentialfunktion für die Kernbewegung. Die Summation erfolgt über alle interatomare Abstände. Eine exakte *Wellenfunktion* muss das Virialtheorem erfüllen.<sup>[60]</sup>

### **Virtuelles Orbital** (virtual orbital):

Ein Orbital in einem Satz von Molekülorbitalen, das als Lösung der SCF-Gleichungen (siehe *Hartree-Fock-Methode*) erhalten wurde und dessen Energie höher ist als die Energien der doppelt besetzten Orbitale, die für das betrachtete System die Ein-Determinanten-*Wellenfunktion* niedrigster Energie ergeben. Die so erhaltenen virtuellen Orbitale sind keine variationell (siehe *Variationsprinzip*) korrekten Näherungen für die Orbitale *angeregter Zustände*, weil ihre Energien nicht mit den *Elektronenaffinitäten* molekularer Systeme korrelieren.

### **Volumendelokalisierung** (volume delocalization):

siehe *Delokalisierung*.

### **VSEPR-Modell** (Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßungs-Modell) (valence shell electron pair repulsion (VSEPR) theory):

Ein halbquantitativer Ansatz zur Vorhersage der Strukturen von Verbindungen der Hauptgruppenelemente. Dieser Theorie liegt die Idee zugrunde, dass die Anordnung von Bindungen um ein Zentralatom von der Zahl der Elektronenpaare in dessen Valenzschale abhängt und dass die Elektronenpaare immer die Anordnung einnehmen, in der sie in Einklang mit dem *Pauli-Prinzip* den größtmöglichen Abstand voneinander haben. Die Anordnung der Elektronenpaare ist somit weitgehend unabhängig davon, ob diese als freie (ungeteilte) Elektronenpaare oder als Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindungen vorliegen. Die VSEPR-Theorie zielt hauptsächlich auf die Anordnung *kovalenter Bindungen* um ein einzelnes Zentralatom ab und lässt sich nicht auf Verbindungen mit *ionischen Bindungen* oder Moleküle mit *Mehrzentrenbindungen* übertragen.<sup>[184,185]</sup>

### **Wade-Regeln** (Wade's rules):

Die *Elektronenabzählregeln* zur Vorhersage stabiler Strukturen polyedrischer anorganischer, metallorganischer und organischer Verbindungen. Dabei werden nur die sogenannten Gerüstelektronen berücksichtigt, das sind die Valenzelektronen

nen der Atome an den Ecken des molekularen Polyeders, die die bindenden Elektronenpaare der Gerüstbindungen bilden. Ihre Zahl wird für Hauptgruppenelemente gemäß Gleichung (82) und für Übergangsmetalle gemäß Gleichung (83)

$$k = v + x - 2 \quad (82)$$

$$k = v + x - 12 \quad (83)$$

bestimmt, wobei  $v$  die Gesamtzahl der Valenzelektronen eines Atoms oder einer Gruppe an der Polyederecke und  $x$  die Zahl der Ein-Elektronenliganden ist. Für deltaedrische (durch Dreiecksflächen charakterisierte) *closo*-Strukturen mit  $m$  Ecken existieren  $(m+1)$  bindende Molekülorbitale, die sich mit maximal  $2m+2$  Gerüstelektronen füllen lassen ( $m=4, 5, \dots$ ). Für *nido*-Strukturen, die sich von den *closo*-Strukturen durch Entfernen einer Ecke ableiten, existieren  $(m+2)$  bindende MOs, die mit nicht mehr als  $2m+4$  Gerüstelektronen gefüllt werden können. Für *arachno*-Strukturen, die sich wiederum aus den *nido*-Formen durch Entfernen einer Ecke ergeben, existieren  $(m+3)$  bindende MOs, die bis zu  $2m+6$  Elektronen aufnehmen können. Eine Erweiterung der Wade-Regeln ist die Polyeder-Gerüstelektronen-Näherung, die die Berechnung der Gesamtelektronenzahl in kondensierten Polyedern ermöglicht, wobei der Aufbau der Polyeder als Kondensation kleinerer tetraedrischer, oktaedrischer oder trigonal-prismatischer Fragmente beschrieben wird. Die Gesamtelektronenzahl im kondensierten Polyeder ergibt sich dann aus der Summe der mit den Wade-Regeln für die zugrunde liegenden Polyeder A und B ermittelten Elektronenzahlen abzüglich der Elektronenzahlen, die charakteristisch sind für die Atome, Atompaare oder Flächen definierenden Atome, die beiden Polyedern gemeinsam sind.<sup>[187, 188]</sup>

#### Walsh-Diagramm (Walsh diagram):

Alternativbegriff: Walsh-Mulliken-Diagramm.

Ein Molekülorbitaldiagramm, in dem die *Orbitale* für eine Referenzgeometrie energetisch mit den Orbitalen der verzerrten Struktur korreliert werden.

#### Walsh-Regeln (Walsh's rules):

Die Summe der Beobachtungen, dass die Form von Molekülen einer gegebenen Strukturklasse von der Zahl der Valenzelektronen bestimmt wird. Die wichtigste Regel besagt, dass ein Molekül die Struktur einnimmt, die am besten das höchste besetzte Molekülorbital stabilisiert. Wenn dieses durch die betrachtete Strukturänderung nicht beeinflusst wird, bestimmt das nächstliegende besetzte MO die Vorzugsgeometrie.

#### Wasserstoffbrückenbindung (hydrogen bond):

Ein bestimmter Typ von *Mehrzentrenbindung* (Drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindung)  $X-H\cdots Y$ , in dem das zentrale Wasserstoffatom, das kovalent an das elektronegative Atom X (C, N, O, S...) gebunden ist, zusätzlich eine schwächere Bindung mit einem freien Elektronenpaar des Atoms Y (N, O, S...) eingeht. Die Energie einer Wasserstoffbrückenbindung, die gewöhnlich  $3\text{--}15 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $12\text{--}65 \text{ kJ mol}^{-1}$ )

beträgt, resultiert aus der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen X–H und Y und aus der *Orbitalwechselwirkung* zwischen dem *antibindenden Molekülorbital*  $\sigma^*(XH)$  des Wasserstoffdonormoleküls und dem *nichtbindenden Molekülorbital* des Wasserstoffacceptormoleküls mit dem freien Elektronenpaar,  $n_Y$ .<sup>[102–104]</sup>

#### Wellenfunktion (wavefunction):

Ein mathematischer Ausdruck, dessen Form den Wellengleichungen der Physik ähnelt und von dem angenommen wird, dass er alle Informationen über ein bestimmtes atomares oder molekulares System enthält. Wenn ein quantenmechanischer Operator auf die Wellenfunktion einwirkt, können physikalische und chemische Observablen des durch diese Funktion beschriebenen Systems (mit der Energie als der wichtigsten) berechnet werden.

#### Wellenfunktion nullter Ordnung (zero-order wavefunction):

Üblicherweise die *Wellenfunktion*, die als Ausgangspunkt für die Einbeziehung der *Elektronenkorrelation* dient. Häufig ist die Wellenfunktion nullter Ordnung eine Ein-Determinanten-SCF-Wellenfunktion, z. B. in MP2-, Coupled-Cluster- oder CI-Methoden, aber es kann auch eine Mehr-Determinanten-Wellenfunktion sein wie im MRCl-Ansatz.

#### Wellenvektor (wave vector):

Der Vektor, der im (mathematischen) Ausdruck für ein *Kristallorbital* als Folge der Einführung von periodischen Randbedingungen in die *Wellenfunktion* eines Festkörpers auftritt. Er bestimmt Symmetrie und Knoteneigenschaften des Kristallorbitals. Aus der Tatsache, dass die Bloch-Orbitale periodischen Charakter haben, folgt, dass alle nichtäquivalenten Wellenfunktionen durch die Komponenten des Wellenvektors mit Werten innerhalb der *Brillouin-Zone* erzeugt werden.

#### Wigner-Regel (Wigner's rule):

Alternativbegriff: Spinerhaltungsregel.

Während eines chemischen Elementarschritts behalten die elektronischen und magnetischen Drehmomente ihre Orientierung bei.

**Woodward-Hoffmann-Regeln** (Woodward–Hoffmann rules): *Elektronenzählregeln*, die die Vorhersage thermisch und photochemisch getriebener symmetrieerlaubter und -verboster konzertierter Reaktionen ermöglichen.

#### Zero-differential-Overlap-Näherung (zero differential overlap (ZDO) approximation):

Ein Ansatz zur systematischen Vernachlässigung der geringwertigen Elektronenabstoßungs-Integrale, der in einer Reihe von näherungsweisen SCF-MO-Methoden verwendet wird. Sie besagt, dass alle Produkte zweier Atomorbitale  $\chi_\mu \chi_\nu$  gleich null gesetzt werden und dass das *Überlappungsintegral*  $S_{\mu\nu}$  als  $\delta_{\mu\nu}$  definiert ist (wobei  $\delta_{\mu\nu}$  das Kronecker-Symbol ist). Die ZDO-Näherung vereinfacht die Berechnung einer *Wellenfunktion* durch Eliminierung vieler Zweielektronenintegrale beträchtlich. Außerdem verschwinden in der ZDO-Näherung alle Drei- und Vierzentrenintegrale.

## Zustandsdichte (density of states, DOS):

Zahl der Energieniveaus eines Festkörpers in einem gegebenen Energieintervall, die gemäß Gleichung (84) definiert

$$\text{DOS}(E)dE = \text{Anzahl der Niveaus zwischen } E \text{ und } E + dE \quad (84)$$

ist. Allgemein ist der DOS( $E$ )-Wert umgekehrt proportional zur Steigung im Dispersionsdiagramm. Das Integral über die DOS bis zum Fermi-Niveau entspricht der Gesamtzahl der besetzten Molekülorbitale in einem Festkörper. Daher beschreiben die DOS-Kurven die Elektronenverteilung (als Funktion der Energie) im Festkörper.<sup>[51]</sup>

## Anhang: häufig verwendete Akronyme in der Theoretischen Organischen Chemie

AIM	[atoms in molecules]: Methode zur topologischen Analyse der Elektronendichtheverteilung	$3 \times 3$ CI	CI für die drei möglichen Singulettkonfigurationen des Zwei-Elektronen-zwei-Orbitale-Modells
AM1	[Austin model 1]: semiempirische quantenchemische Methode <sup>[189]</sup>	CID	CI mit Doppelanregungen [collision-induced dissociation], stoßinduzierte Dissoziation
AO	Atomorbital	CIDNP	[chemically induced dynamic nuclear polarization], chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation
AOM	[angular overlap model]	CIS	CI mit Einfachanregungen
ASE	aromatische Stabilisierungsenergie	CISD	CI-Methode, die nur eine Referenzfunktion verwendet und dazu Einfach- und Doppelanregungen berücksichtigt.
BDE	Bindungsdissoziationsenergie	CISDT	CISD ergänzt um Dreifachanregungen
BEBO	[bond energy bond order]	CISDQ (oder QCISD)	CISD ergänzt um Vierfachanregungen
B3LYP	Hybrid-Funktional nach Becke, Lee, Yang und Parr, das das Austauschfunktional als Linearkombination von HF-, lokalen und gradientenkorrigierten Austauschtermen beschreibt. <sup>[190]</sup>	CISDTQ	CISD ergänzt um Dreifach- und Vierfachanregungen
BO	Born-Oppenheimer(-Näherung)	CMO	kanonisches Molekülorbital
BRE	Bindungsresonanzenergie	CNDO	[complete neglect of differential overlap]
BSSE	[basis set superposition error], Basissatz-Superpositionsfehler	CNDO/2	semiempirische CNDO-Methode mit der Parameterisierung von Pople und Segal. <sup>[193]</sup>
CAS	[complete active space], kompletter aktiver Orbitalraum	CNDO/S	semiempirische CNDO-Methode für spektroskopische Anwendungen mit der Parameterisierung von Del Bene und Jaffe. <sup>[194]</sup>
CASPT	[complete active space perturbation theory], CASSCF-Störungstheorie	COOP	[crystal orbital overlap population], Kristallorbital-Überlappungspopulation
CASPT2	CASPT-basierte Methode, die Störungstheorie zweiter Ordnung nutzt. <sup>[191]</sup>	CSD	[Cambridge Structural Database]
CASSCF	Complete-active-Space-SCF(-Methode zur Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung) <sup>[192]</sup>	CT	[charge transfer], Ladungsübertragung
CBS	[complete basis set], vollständiger Basissatz	DE	[delocalization energy], Delokalisierungsenergie
CC	[coupled cluster]	DFT	[Density Functional Theory], Dichtefunktionaltheorie
CCSD(T)	Coupled-Cluster-Methode mit Einfach- und Doppelanregungen sowie störungstheoretischer Berücksichtigung von Dreifachanregungen	DIM	[diatomics in molecules]
CDW	[charge-density waves], Ladungsdichtewellen	DNMR	dynamische NMR(-Spektroskopie)
CEPA	[coupled electron-pair approximation]	DOS	[density of states], Zustandsdichte
CHF	[coupled HF]	DRE	[Dewar resonance energy], Dewar-Resonanzenergie
CI	[configuration interaction], Konfigurationswechselwirkung	DRP	[dynamic reaction path], dynamischer Reaktionspfad
		DZ	Double-Zeta(-Basissatz)
		DZP	DZ-Basissatz mit Polarisationsfunktionen
		EA	Elektronenaffinität
		EAN	[effective atomic number], effektive Kernladungszahl
		ECP	[effective core potential], effektives Kernpotential
		EFF	[empirical force field], empirisches Kraftfeld
		EHMO	[extended Hückel molecular orbital]: eine semiempirische quantenchemische Methode <sup>[85]</sup>
		EHT	[extended Hückel theory]
		EM	effektive Molarität
		EPR	[electron paramagnetic resonance], elektronenparamagnetische Resonanz
		ESR	Elektronenspinresonanz(-Spektroskopie)
		ET	[electron transfer], Elektronentransfer

EXAFS	[extended X-ray absorption fine structure (spectroscopy)]: Röntgenabsorptionsspektroskopie <sup>[195]</sup>	LDA	Lokale-Dichte-Näherung in der Dichtefunktionaltheorie
FSGO	[floating spherical Gaussian orbitals]	LE	Lokalisierungsenergie
G1	Gaussian 1: eine Methode für Ab-initio-Rechnungen, die auf dem MP4/6-311G(d,p)//MP2/6-31G(d)-Niveau basiert und zur Korrektur der Unvollständigkeit des Basissatzes diffuse Funktionen sowie zusätzliche d- und f-Funktionen für Nicht-Wasserstoffatome einschließt. <sup>[196]</sup>	LFER	[linear free energy relationships], Lineare-Freie-Enthalpie-Beziehungen
G2	Gaussian 2: eine Methode für Ab-initio-Rechnungen, die die G1-Methode verbessert, indem der größere Basissatz 6-311 + G(3df,2p) mit Korrekturen verwendet wird und empirische Korrekturen für die Zahl der Valenzelektronenpaare berücksichtigt werden. Dieses Rechenniveau entspricht effektiv dem QCISD(T)/6-311 + G(3df,2p)-Niveau unter Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungsenergie und Korrekturen höherer Ordnung. <sup>[197]</sup>	LFSE	[linear field stabilization energy]
GIAO	[gauge-invariant atomic orbital]	LMO	lokaliertes Molekülorbital
GTO	[Gaussian-type orbital], Gauß-Funktion	LORG	[localized orbital, localized origin]
GVB	[generalized valence bond]-Methode	LUMO	[lowest unoccupied molecular orbital], niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
GVB-CI	Kombination aus GVB- und CI-Methode	MBPT( <i>n</i> )	[many body perturbation theory] <i>n</i> -ter Ordnung
HAM	[hydrogenic atoms in molecules]; HAM/ <i>N</i> ( <i>N</i> = 1–3) sind unterschiedliche Versionen der Methode. <sup>[198]</sup>	MC	Monte-Carlo(-Methode)
HE	[half electron]	MCSCF	Multikonfigurations-SCF(-Methode)
HF	Hartree-Fock(-Methode)	MC-IGLO	[multiconfiguration IGLO]
HMO	Hückel-Molekülorbital	MCPF	[modified coupled-pair functional]
HOMAS	[harmonic oscillator model of aromatic stabilization]	MD	Moleküldynamik
HOMO	[highest occupied molecular orbital], höchstes besetztes Molekülorbital	MEP	molekulares elektrostatisches Potential
HOSE	[harmonic oscillator stabilization energy]	MERP	[minimum energy reaction path], Reaktionspfad minimaler Energie
HRE	Hückel-Resonanzenergie	MIDI- <i>N</i>	[middle-size split-valence-type contracted GTO basis set], <i>N</i> = 1–4
HSAB	[hard and soft acids and bases]	MINDO	[modified intermediate neglect of differential overlap]: eine semiempirische quantenchemische Methode; MINDO/ <i>N</i> ( <i>N</i> = 1–3) sind unterschiedliche Versionen der Methode. <sup>[202]</sup>
HSE	homodesmische Stabilisierungsenergie	MINI- <i>N</i>	[minimal-type contracted GTO basis set], <i>N</i> = 1–4
HSRE	Hess-Schaad-Resonanzenergie	MM	[molecular mechanics], Molekülmechanik
ICCI	[internally contracted CI]	MM2	ein Molekülmechanik-Kraftfeld; zweite Version des Parametersatzes und des entsprechenden Programms <sup>[203]</sup>
IEPA	[independent electron-pair approximation]	MM3	ein Molekülmechanik-Kraftfeld; dritte Version des Parametersatzes und des entsprechenden Programms. <sup>[204]</sup>
IGLO	[individual gauge for localized orbitals]	MMX	empirisches Molekülmechanik-Kraftfeld <sup>[205]</sup>
INDO	[intermediate neglect of differential overlap]: eine semiempirische quantenchemische Methode <sup>[199]</sup>	MNDO	[modified neglect of diatomic overlap]: eine semiempirische quantenchemische Methode <sup>[206]</sup>
INDO/S	INDO-Methode mit spektroskopischer Parametrisierung <sup>[200]</sup>	MNDOC	MNDO-Methode mit einer störungstheoretischen Behandlung der Elektronenkorrelation <sup>[207]</sup>
INDO/S-CI	INDO/S-Methode, die auch Konfigurationswechselwirkung berücksichtigt. <sup>[201]</sup>	MO	Molekülorbital
IP	Ionisierungspotential	MOVB	MO-VB-Theorie
IRC	[intrinsic reaction coordinate], intrinsische Reaktionskoordinate	MPA	Mulliken-Populationsanalyse
ISE	isodesmische Stabilisierungsenergie	MPN ( <i>N</i> = 2–4)	Møller-Plesset-Störungstheorie <i>N</i> -ter Ordnung zur Behandlung der Elektronenkorrelation <sup>[208]</sup>
JT	Jahn-Teller(-Effekt)	MP2/6-31G*//HF/6-31G*	Beispiel einer abgekürzten Notation zur Beschreibung des verwendeten Theorieniveaus: Geometrieeoptimierung auf dem HF/6-31G*-Niveau, anschließende Energieberechnung für diese Geometrie mit der MP2-Methode unter Verwendung des 6-31G*-Basissatzes
KIE	kinetischer Isotopeneffekt	MRD	Multireferenz-Methode mit Doppelsubstitutionen
LCAO MO	Darstellung von Molekülorbitalen als Linearkombination von Atomorbitalen	MRDCI	MRD-Methode erweitert um CI

# IUPAC-Empfehlungen

N-31G usw.	Pople-Basisätze. Die Schreibweisen $N-ijG$ oder $N-ijkG$ sind folgendermaßen zu lesen: $N$ = Zahl der Gauß-Funktionen (GTOs) für die inneren Schalen; $ij$ oder $ijk$ = Zahl der Gauß-Funktionen, die für die Kontraktions in der Valenzschale verwendet werden. Basisätze des $ij$ -Typs entsprechen dem Valence-double-zeta-Basisatz und die des $ijk$ -Typs dem Valence-triple-zeta-Basisatz. $N-ijG^*$ bezeichnet einen Basisatz, der durch Polarisationsfunktionen vom d-Typ für die schweren Atome ergänzt ist, $N-ijG^{**}$ oder $N-ijG(d,p)$ einen, der zusätzlich Polarisationsfunktionen vom p-Typ für die Wasserstoffatome enthält.	PNO POAV PPFMO PPP PRDDO	[pair natural orbitals] [ $\pi$ -orbital axis vector] [polarized $\pi$ -frontier MO] <sup>[212]</sup> (Methode von) Pariser, Parr und Pople [partial retention of diatomic differential overlap]: eine semiempirische quantenchemische Methode <sup>[213]</sup>
$N-31 + G(d)$ usw. <sup>[*]</sup>	Pople-Basisätze, die diffuse Funktionen einschließen. So bedeutet die Angabe 6-311 + G(2df,2pd), dass für die schweren Atome zwei d- und eine f-Funktion (zzgl. diffusen Funktionen) und für die Wasserstoffatome zwei p- und eine d-Funktion hinzugefügt wurden.	PT QCI QCISD QCISD(T) QCISD(TQ)	[perturbation theory]: Störungstheorie [quadratic CI] QCI nur unter Berücksichtigung von Einfach- und Doppelanregungen QCISD mit störungstheoretischer Behandlung von Dreifachanregungen QCISD mit störungstheoretischer Behandlung von Dreifach- und Vierfachanregungen
NAO	natürliches Atomorbital	QM/MM	quantenmechanische/molekulärmechanische Hybridmethode
NBO	natürliches Bindungssymbol	QMRE	quantenmechanische Resonanzenergie
NDDO	[neglect of diatomic differential overlap]: eine semiempirische quantenchemische Methode <sup>[210]</sup>	QSAR	[quantitative structure–activity relationship], quantitative Struktur-Wirkungs-Beziehung
NHO	natürliches Hybridorbital	RCI	[ring current index], Ringstromindex
NICS	[nuclear-independent chemical shift], kernunabhängige chemische Verschiebung	RE	Resonanzenergie
NMR	[nuclear magnetic resonance], kernmagnetische Resonanz	REPE	Resonanzenergie pro Elektron
NPA	[natural population analysis], natürliche Populationsanalyse	RHF	[restricted HF]: eingeschränkte HF-Theorie
OCAMS	[orbital correspondence analysis in maximum symmetry]	ROHF	[restricted open-shell HF theory]
OVGF	[outer valence Green's function]	RPH	[reaction path Hamiltonian], Reaktionspfad-Hamilton-Operator
PA	Protonenaffinität	RRKM	(Theorie von) Rice, Ramsperger, Kassel und Marcus
PCILO	[perturbative CI using localized orbitals]	SAM1	[semi-ab-initio model 1]: erste Version einer semiempirischen quantenchemischen Methode <sup>[214]</sup>
PCM	[polarizable continuum model]: dient zur Beschreibung der Solvatation	SC	[spin-coupled]
PES	[potential energy surface], Potentialfläche [photoelectron spectroscopy], Photoelektronenspektroskopie	SCD	[state correlation diagram], Zustandskorrelationsdiagramm
PLM	[principle of least motion]	SCF	[self-consistent field]
PM3	[parametric method 3]: eine semiempirische quantenchemische Methode, die auf der MNDO-Näherung basiert. <sup>[211]</sup>	SCI-PCM	[self-consistent isodensity polarizable continuum model]: dient zur Beschreibung der Solvatation
PMO	[perturbation MO]: Störungs-MO-Theorie	SCRF	[self-consistent reaction field]
		SDW	[spin-density wave], Spindichtewelle
		SE	Spannungsenergie
		SET	[single electron transfer], Einelektronentransfer
		SINDO	[symmetrically orthogonalized INDO method]: SINDO1 ist eine Version dieser Methode. <sup>[215]</sup>
		SOJT	[second-order Jahn–Teller effekt], Jahn–Teller-Effekt zweiter Ordnung
		SO	Spinorbital
		SOMO	[singly occupied molecular orbital], einfach besetztes Molekülorbital
		STO	[Slater-type orbital] <sup>[216]</sup>
		STO-NG	näherungsweise Beschreibung eines STO durch eine Summe von $N$ (3–6) GTOs
		TCSCF	[two configuration SCF method]: ein spezieller Fall der MCSCF-Methode

[\*] Nach der IUPAC-Empfehlung,<sup>[209]</sup> die von T. A. Albright und E. A. Halevi betreut wurde, sollten die Basisätze eines jeden Atoms als  $(abc\dots, ghi\dots, lm\dots, o\dots)$  beschrieben werden, wobei jeweils angegeben wird, wie viele primitive Funktionen (meist GTOs) in den kontrahierten Funktionen enthalten sind:  $a$  die in der ersten,  $b$  die in der zweiten kontrahierten s-Funktion,  $g$  die in der ersten,  $h$  die in der zweiten kontrahierten p-Funktion,  $l$  die in der ersten,  $m$  die in der zweiten kontrahierten d-Funktion und  $o$  die in der ersten kontrahierten f-Funktion. Der 6-31 + G\*-Basisatz für Kohlenstoff sollte also als (6311,311,1) bezeichnet werden.

TRE	[topological resonance energy], topologische Resonanzenergie
TS	[transition state], Übergangszustand
TSS	[transition state spectroscopy], Übergangszustandsspektroskopie
UHF	[unrestricted HF]: uneingeschränkte Hartree-Fock-Methode
UMNDO	die UHF-Version von MNDO
VAT	[vibration-assisted tunnelling], schwungunterstütztes Tunneln
VB	[valence bond]: Valenzbindungstheorie
VBCM	[valence bond configuration mixing]
vdW	Van-der-Waals(-Wechselwirkungen)
VSEPR	[valence shell electron pair repulsion]
VSIP	[valence state ionization potential], Ionisierungspotential des Valenzzustands
XPS	[X-ray photoelectron spectroscopy], Röntgenphotoelektronenspektroskopie
ZDO	[zero differential overlap]
ZINDO	Zerners INDO-Methode
ZPE (oder ZPVE)	[zero point vibration energy], Nullpunktsschwingungsenergie

Für Anregungen und Kommentare danken wir R. Ahlrichs (Karlsruhe), R. Dronskowski (Aachen), H. Ebert (München), I. Frank (München), P. Klüfers (München), D. Johrendt (München) und J. Gauss (Mainz). Außerdem nutzen wir die in Lit. [217] genannten Quellen für die Übersetzung.

- [1] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory in Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**.
- [2] R. G. Pearson, *Chemtracts: Inorg. Chem.* **1991**, 3, 317.
- [3] G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. N. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 37.
- [4] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 395.
- [5] J. K. Burdett, *Molecular Shapes. Theoretical Models of Inorganic Stereochemistry*, Wiley-Interscience, New York, **1980**.
- [6] D. E. Richardson, *J. Chem. Educ.* **1993**, 70, 372.
- [7] R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1973**, 6, 393.
- [8] V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Ya. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity. Electronic and Structural Aspects*, Wiley-Interscience, New York, **1994**.
- [9] S. Trippett, *Pure Appl. Chem.* **1974**, 40, 595.
- [10] R. S. McDowell, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5849.
- [11] R. J. Garratt, *Aromaticity*, Wiley-Interscience, New York, **1986**.
- [12] P. von R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 209.
- [13] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley-Interscience, New York, **1986**.
- [14] „The 1986 adjustment of the fundamental physical constants“: E. R. Cohen, B. N. Taylor, *CODATA Bull.* **1986**, 63, 1–63.
- [15] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York, **1990**.
- [16] R. F. W. Bader, P. L. A. Popelier, T. A. Keith, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 620.
- [17] A. T. Balaban, D. Farcasiu, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1958.
- [18] A. T. Balaban, M. D. Gheorghiu, A. Schiketanz, A. Necula, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 734.
- [19] G. Binsch, E. Eliel, H. Kessler, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 570.
- [20] V. I. Minkin, L. P. Olekhovich, Yu. A. Zhdanov, *Molecular Design of Tautomeric Compounds*, Reidel, Dordrecht, **1988**.
- [21] L. Salem, *Electrons in Chemical Reactions*, Wiley-Interscience, New York, **1982**.
- [22] E. R. Davidson, D. Feller, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 681.
- [23] J. B. Foresman, H. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian*, Gaussian Inc., Pittsburgh, **1996**.
- [24] H. F. Schaefer III, *The Electronic Structure of Atoms and Molecules. A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results*, Addison-Wesley, Reading, MA, **1972**.
- [25] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, 61, 275.
- [26] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, 32, 933.
- [27] K. Mislow, *Acc. Chem. Res.* **1970**, 3, 321.
- [28] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**.
- [29] W. T. Borden, *Diradicals*, Wiley-Interscience, New York, **1982**.
- [30] „Glossary of Terms Used in Photochemistry“: *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1055.
- [31] S. W. Benson, *J. Chem. Educ.* **1965**, 42, 502.
- [32] J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4130.
- [33] E. L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, **1968**.
- [34] S. Fliszar, *Atoms, Chemical Bonds and Bond Dissociation Energies (Lect. Notes Chem.)*, **1994**, 63).
- [35] G. Parkin, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 887.
- [36] W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 779; W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 1661.
- [37] S. Dapprich, G. Frenking, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9352.
- [38] „Glossary of Terms used in Physical Organic Chemistry“: *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1077.
- [39] K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* **1962**, 34, 326.
- [40] B. T. Sutcliffe, *J. Mol. Struct.* **1992**, 259, 29.
- [41] B. O. Roos in *Advances in Chemical Physics: Ab Initio Methods in Quantum Chemistry II* (Hrsg.: K. P. Lawley), Wiley, Chichester, **1987**, Kap. 69, S. 399.
- [42] *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), VCH, New York, **1990**, S. VII-XII.
- [43] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Academic Press, New York, **1969**.
- [44] F. Bernardi, M. Olivucci, M. A. Robb, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 25, 321.
- [45] E. Teller, *Isr. J. Chem.* **1969**, 7, 227.
- [46] D. Cremer, *Tetrahedron* **1988**, 44, 7427.
- [47] J. R. Maple in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: P. von R. Schleyer), Wiley, Chichester, **1998**, S. 1025.
- [48] T. H. Dunning, K. A. Peterson, D. E. Woon in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: P. von R. Schleyer), Wiley, Chichester, Großbritannien, **1998**, S. 88.
- [49] M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, **1969**.
- [50] G. B. Baeskay, J. R. Reimers, S. Nordholm, *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 1494.
- [51] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [52] A. Pross, *Theoretical and Physical Principles of Organic Reactivity*, Wiley, New York, **1995**.
- [53] A. Pross, S. S. Shaik, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 363.
- [54] S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3692.
- [55] A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 992.
- [56] M. J. S. Dewar in *Localization and Delocalization* (Hrsg.: J. F. Liebman, A. Greenberg), VCH, New York, **1988**, Kap. 1.
- [57] M. J. Goldstein, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6193.
- [58] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, 864, 136.

- [59] J. C. Tully, *Adv. Chem. Phys.* **1984**, *42*, 63.
- [60] I. Levine, *Quantum Chemistry*, Allyn & Bacon, Boston, **1970**, Kap. 14.
- [61] V. I. Minkin, O. A. Osipov, Yu. A. Zhdanov, *Dipole Moments in Organic Chemistry*, Plenum, New York, **1970**.
- [62] P. Hobza, R. Zahradník, *Intermolecular Complexes. The Role of van der Waals Systems in Physical Chemistry and Biomedicine*, Academia, Prag, **1988**.
- [63] B. F. Yates, W. J. Bouma, L. Radom, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6225.
- [64] J. J. Stewart, L. P. Davis, L. W. Burggraf, *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 1117.
- [65] M. T. Reetz, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *16*, 33.
- [66] R. S. Drago, N. Wong, C. Bilgrien, G. C. Vogel, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 9.
- [67] G. C. Vogel, R. S. Drago, *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 701.
- [68] W. Kutzelnigg, *J. Mol. Struct.* **1988**, *181*, 33.
- [69] H. C. Longuet-Higgins, *Mol. Phys.* **1963**, *6*, 445.
- [70] R. P. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1979**.
- [71] L. C. Allen, *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, *49*, 253.
- [72] A. L. Allred, J. R. Reimers, S. Nordholm, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 1494.
- [73] D. Bergmann, J. Hinze, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 150.
- [74] R. J. Boyd, S. L. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1652.
- [75] R. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 782.
- [76] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3570.
- [77] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke, *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 3801.
- [78] P. Politzer in *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials. Reactivity, Structure, Scattering, and Biological Systems* (Hrsg.: P. Politzer, D. G. Truhlar), Plenum, New York, **1981**, S. 7.
- [79] E. Scrocco, J. Tomasi, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1973**, *42*, 95.
- [80] H. B. Schlegel, *Theoretical Concepts for Understanding Organic Reactions*, Vol. 33, Kluwer, Dordrecht, **1989**.
- [81] P. G. Mezey, *Potential Energy Hypersurfaces*, Elsevier, Amsterdam, **1987**.
- [82] R. T. Sanderson, *Science* **1951**, *114*, 670.
- [83] Ja. I. Frenkel, *Phys. Rev.* **1931**, *37*, 276.
- [84] J. N. Murrell, *The Theory of Electronic Spectra of Organic Molecules*, Methuen, London, **1963**.
- [85] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397.
- [86] T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1.
- [87] R. McWeeny, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 335.
- [88] F. A. Cotton, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 29.
- [89] R. Hoffmann, T. A. Albright, D. L. Thorn, *Pure Appl. Chem.* **1981**, *50*, 1.
- [90] K. Fukui, *Science* **1982**, *217*, 747.
- [91] J. L. Reed, *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 98.
- [92] M. J. S. Dewar, J. A. Hashmall, C. G. Venier, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1953.
- [93] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
- [94] R. G. Pearson in *Theoretical Models of Chemical Bonding, Part 2* (Hrsg.: Z. B. Maksic), Springer, Berlin, **1990**, S. 45.
- [95] P. K. Chattarai, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1067.
- [96] P. George, M. Trachtman, C. W. Bock, A. M. Brett, *Theor. Chim. Acta* **1975**, *38*, 121.
- [97] E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1978**.
- [98] E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, *70*, 204.
- [99] W. T. Borden, H. Iwamura, J. A. Berson, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 109.
- [100] J. Gao in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: P. von R. Schleyer), Wiley, Chichester, **1998**, S. 1257.
- [101] J. Tomasi, C. S. Pomelli in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: P. von R. Schleyer), Wiley, Chichester, **1998**, S. 2343.
- [102] P. A. Kollman, L. C. Allen, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 283.
- [103] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco, **1960**.
- [104] C. L. Perrin, J. B. Nielson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1997**, *48*, 511.
- [105] R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 159.
- [106] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, R. E. Williams, L. D. Field, K. Wade, *Hypercarbon Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **1987**.
- [107] C. J. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, Vol. 1, Elsevier, London, **1973**.
- [108] G. J. B. Hurst, M. Dupuis, E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 385.
- [109] J. I. Musher, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 54.
- [110] A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434.
- [111] W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 193.
- [112] M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3360.
- [113] M. M. Mestechkin in *Self-Consistent Field: Theory and Applications* (Hrsg.: R. Carbo, A. Klobukowski), Elsevier, Amsterdam, **1990**.
- [114] K. Yamaguchi, *Chem. Phys.* **1981**, *29*, 117.
- [115] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363.
- [116] P. George, C. W. Bock, M. Trachtman, *J. Chem. Educ.* **1988**, *61*, 225.
- [117] W. J. Hehre, R. Ditchfield, L. Radom, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4869.
- [118] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711.
- [119] T. A. Albright, J. K. Burdett, M. N. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **1985**.
- [120] S. Dapprich, U. Pidun, A. W. Ehlers, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 521.
- [121] J. I. Seeman, H. V. Secor, R. Disselkamp, E. R. Bernstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, *713*.
- [122] I. B. Bersuker, *The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry*, Plenum, New York, **1984**.
- [123] R. G. Pearson, *J. Mol. Struct.* **1983**, *103*, 25.
- [124] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, *1133*, 140.
- [125] J. Weber, H. Huber, H. P. Weber, *Chimia* **1993**, *47*, 57.
- [126] J. Hine, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1977**, *15*, 1.
- [127] J. M. Foster, S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **1950**, *35*, 457.
- [128] C. Edmiston, K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* **1963**, *35*, 457.
- [129] R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, *15*, 155.
- [130] S. S. Shaik, H. B. Schlegel, S. Wolfe, *Theoretical Aspects of Physical Organic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **1992**.
- [131] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 561.
- [132] R. G. Parr, P. K. Chattarai, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1854.
- [133] R. C. Tolman, *Phys. Rev.* **1934**, *23*, 699.
- [134] F. H. Westheimer, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 70.
- [135] M. J. S. Dewar, *Chem. Br.* **1975**, *11*, 97.
- [136] H. E. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 272.
- [137] I. Ohmine, H. Tanaka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2545.
- [138] B. Ya. Simkin, I. I. Sheikhet, *Quantum Chemical and Statistical Theory of Solutions. A Computational Approach*, Ellis Horwood, London, **1995**.
- [139] *Chemical Applications of Graph Theory* (Hrsg.: A. T. Balaban), Academic Press, London, **1976**.
- [140] *Chemical Applications of Topology and Graph Theory* (Hrsg.: R. B. King), Elsevier, Amsterdam, **1983**.
- [141] U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics (ACS Monogr. 177)*, Washington, DC, **1982**.

- [142] M. B. Robin, *Excited States of Polyatomic Molecules*, Academic Press, New York, **1974**.
- [143] K. Morokuma, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 294.
- [144] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.
- [145] L. Salem, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 1322.
- [146] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. J. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736.
- [147] P. O. Löwdin, *Phys. Rev.* **1955**, *97*, 1474.
- [148] P. von R. Schleyer, A. J. Kos, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1141.
- [149] H. C. Brown, *the Nonclassical Ion Problem* (mit Kommentaren von P. von R. Schleyer), Plenum, New York, **1977**.
- [150] V. I. Minkin, R. M. Minyaev, Yu. A. Zhdanov, *Nonclassical Structures in Organic Chemistry*, Mir, Moskau, **1987**.
- [151] H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 265.
- [152] E. A. Halevi, *Orbital Symmetry and Reaction Mechanisms—the OCAMS View*, Springer, Heidelberg, **1992**.
- [153] M. J. S. Dewar, S. Kirschner, H. W. Kollmar, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5242.
- [154] O. Exner, *Dipole Moments in Organic Chemistry*, Thieme, Stuttgart, **1975**.
- [155] H. Kato, M. Baba, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2311.
- [156] H. Bürger, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 743; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 718.
- [157] J. A. Ross, R. P. Seiders, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4235.
- [158] D. M. Birney, S. Ham, G. R. Uhrh, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4509.
- [159] C. Hansch, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 147.
- [160] A. T. Balaban in *Graph Theoretical Approaches to Chemical Reactivity* (Hrsg.: D. Bonchev, O. Mekenyan), Kluwer, Amsterdam, **1994**, S. 137–180.
- [161] M. V. Basilevsky, A. G. Shamov, *Chem. Phys.* **1981**, *60*, 347.
- [162] H. Eyring, M. Polanyi, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1931**, *12*, 279.
- [163] R. M. Minyaev, *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, *49*, 105.
- [164] D. G. Truhlar, R. Steckler, M. S. Gordon, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 217.
- [165] W. H. Miller, N. C. Handy, J. E. Adams, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 99.
- [166] P. Pyykkö, *Relativistic Theory of Atoms and Molecules* (*Lect. Notes Chem.* **1986**, *41*).
- [167] E. M. Evleth, E. Kassab in *Localization and Delocalization* (Hrsg.: J. F. Lieberman, A. Greenberg), VCH, New York, **1988**, Kap. 8.
- [168] J. N. Murrell, A. J. Harget, *Semi-empirical Self-consistent-field Molecular Orbital Theory of Molecules*, Wiley-Interscience, New York, **1969**.
- [169] J. A. Pople, D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York, **1970**.
- [170] P. O. Löwdin, *Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State*, Academic Press, New York, **1966**.
- [171] P. Gütlich, H. A. Goodwin, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 425.
- [172] J. Gerratt, D. L. Cooper, P. B. Karadakov, M. Raimond, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 87.
- [173] E. L. Muetterties, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 266.
- [174] R. H. Holm in *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (Hrsg.: L. M. Jackman, F. A. Cotton), Academic Press, New York, **1975**.
- [175] A. Greenberg, J. F. Lieberman, *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York, **1978**.
- [176] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [177] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, Wiley, New York, **1964**.
- [178] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107.
- [179] B. C. Garrett, D. G. Truhlar in *Encyclopedia of Computation Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: P. von R. Schleyer), Wiley, Chichester, **1998**, S. 3094.
- [180] J. C. Polanyi, A. H. Zewail, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 119.
- [181] *Valence Bond Theory and Chemical Structure* (Hrsg.: P. C. Hiberty, D. Klein, N. Trinajstic), Elsevier, Amsterdam, **1990**.
- [182] S. S. Shaik in *New Theoretical Concepts for Understanding Organic Reactions* (Hrsg.: J. Bertran, I. G. Csizmadia), Kluwer Academic, Dordrecht, **1989**.
- [183] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1931**, *37*, 481.
- [184] R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrand-Reinhold, London, **1972**.
- [185] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 495.
- [186] D. G. Truhlar, B. C. Garret, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1984**, *35*, 159.
- [187] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311.
- [188] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem.* **1976**, *18*, 1.
- [189] M. J. S. Dewar, E. V. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [190] A. D. Becke, *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 3098; C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [191] K. Anderson, P.-A. Almqvist, B. A. Roos, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218.
- [192] B. O. Roos, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* **1986**, *14*, 175.
- [193] J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 3289.
- [194] J. Del Bene, H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 1807, 4050.
- [195] H. Bertagnoli, T. S. Ertel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 15; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 45.
- [196] J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari, L. A. Curtiss, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 5622.
- [197] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7221.
- [198] E. Lincoln, L. Asbrink, *Molecular Orbitals and Their Energies, Studied by the Semiempirical HAM Method* (*Lect. Notes Chem.* **1985**, *38*).
- [199] J. A. Pople, D. L. Bereridge, P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 2026.
- [200] W. P. Anderson, W. D. Edwards, M. C. Zerner, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 728.
- [201] T. Fox, N. Rösch, P. J. Zanhar, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 253.
- [202] M. J. S. Dewar, R. C. Bingham, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1285.
- [203] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127.
- [204] N. L. Allinger, K. Chen, M. Rahman, A. Pathiaseril, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4505.
- [205] J. J. Gajewski, K. E. Gilbert, J. McKelvey in *Advanced Molecular Modelling*, Vol. 2 (Hrsg.: D. Liotta), JAI Press, Greenwich, CT, **1990**, S. 65.
- [206] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4907.
- [207] W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1413.
- [208] C. Möller, M. S. Plesset, *Rev. Phys.* **1934**, *46*, 618.
- [209] „Guidelines for the Presentation of Quantum Mechanical Computational Data in Organic Chemistry“: T. A. Albright, E. A. Halevi, *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 1203.
- [210] J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, S129.
- [211] J. J. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209; J. J. Stewart, *Comput. Chem.* **1989**, *10*, 221.
- [212] X. L. Huang, J. J. Dannenberg, M. Duran, J. Bertram, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4024.
- [213] T. A. Halgren, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 1569.
- [214] M. J. S. Dewar, C. Jie, G. Yu, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5003.
- [215] D. N. Nanda, K. Jug, *Theor. Chim. Acta* **1980**, *57*, 95.
- [216] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1930**, *36*, 57.

- [217] J. M. Ziman, *Prinzipien der Festkörpertheorie*, 2. Aufl., Verlag Harri Deutsch, Frankfurt, 1992; G. Wenske, *Wörterbuch Chemie: Deutsch/Englisch*, VCH, Weinheim, 1993; H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülyphysik und Quantenchemie*, Springer, Berlin, 1991; W. Kutzelnigg, *Einführung in die theoretische Chemie, Band 1*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1993; W. Kutzelnigg, *Einführung in die theoretische Chemie, Band 2*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1993.
- [218] Der Originaltext wurde von der Commission on Physical Organic Chemistry innerhalb der Organic Chemistry Division der International Union of Pure and Applied Chemistry betreut und von V. I. Minkin (Rostov State University, Rostov, Russland) für die Veröffentlichung vorbereitet. – Der Commission on Physical Organic Chemistry gehörten während der Vorbereitung des Berichts (1991–1999) folgende Personen an: Titularmitglieder: P. Müller (Vorsitzender 1987–1993), T. T. Tidwell (Vorsitzender 1993–1997), C. L. Perrin (1994–1998, Vorsitzender 1997–1998), W. Drenth (Schriftführer 1991–1996), E. Baciocchi (Schriftführer 1996–1999), J.-L. M. Abboud (1998–1999), J. M. McBride (USA, 1987–1993), V. I. Minkin (1992–1999), M.-F. Russe (1998–1999), J. Shorter (1989–1997), Z. Rappoport (1992–1999), Y. Takeuchi (1992–1997); assoziierte Mitglieder: J.-L. M. Abboud (1996–1997), P. N. I. Ahlberg (1991–1993), E. Baciocchi (1994–1995), S. Fukuzumi (1998–1999), E. Halevi (1989–1993), S. S. Kim (1996–1999), A. Kirby (1994–1997), D. Lenoir (1998–1999), R. Louw (1998–1999), O. M. Nefedov (1991–1993), N. S. Nudelman (1998–1999), C. L. Perrin (1991–1993), D. J. Raber (1992–1999), M.-F. Russe (1994–1997), H.-U. Siehl (1994–1999), P. Tundo (1998–1999), P. Van Brandt (1987–1993), J. R. Zdysiewicz (1989–1999); Ländervertreter: J.-L. M. Abboud (Spanien, 1991–1993), E. Baciocchi (Italien, 1991–1993), K. K. Banerji (Indien, 1998–1999), R. S. Brown (Kanada, 1998–1999), J. A. Silva Cavaleiro (Portugal, 1991–1995), J. Chandrasekhar (Indien, 1996–1997), U. Edlund (Schweden, 1998–1999), O. A. El Seoud (Brasilien, 1998–1999), R. M. O’Ferrall (Irland, 1998–1999), S. Fukuzumi (Japan, 1996–1997), X. Jiang (China, 1987–1993), J. J. E. Humeres Allende (Brasilien, 1991–1993), Guo-Zhen Ji (China, 1994–1999), T. M. Krygowski (Polen, 1996–1999), R. Louw (Niederlande, 1996–1997), M. Ludwig (Tschechien, 1998–1999), T. A. Modro (Südafrika, 1996–1997), N. S. Nudelman (Argentinien, 1996–1997), M. I. Page (Großbritannien, 1998–1999), O. Pytela (Tschechien, 1996–1997), J. M. Riveros (Brasilien, 1996–1997), R. Sabbah (Frankreich, 1989–1993), J. Suh (Südkorea, 1989–1993), O. Tarhan (Türkei, 1988–1997), T. T. Tidwell (Kanada, 1991–1993), M. Tisler (Slowenien, 1986–1997), E. Uggerud (Norwegen, 1998–1999), Ik-Hwan Um (Südkorea, 1998–1999), C. Wentrup (Australien, 1996–1999). – Der Arbeitsgruppe gehörten folgende Personen an: V. Minkin (Vorsitzender), S. Alvarez, Y. Apeloig, A. Balaban, M. Basilevsky, F. Bernardi, J. Bertran, G. Calzaferri, J. Chandrasekhar, M. Chanon, J. Dannenberg, R. Gleiter, K. Houk, Z. Maksic, R. Minyaev, E. Osawa, A. Pross, P. von R. Schleyer, S. Shaik, H.-U. Siehl, R. Sustmann, J. Tomasi, D. Wales, I. Williams, G. Zhidomirov.