

| | |
|---------------------|--|
| Zeitschrift: | Bulletin de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles = Bulletin der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg |
| Herausgeber: | Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles |
| Band: | 54 (1964) |
| | |
| Artikel: | Die allgemeine Mesomeriemethode : Spinvalenzverfahren |
| Autor: | Klement, O. |
| Kapitel: | III: Die Energieberechnung |
| DOI: | https://doi.org/10.5169/seals-308418 |

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 15.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

$$\sum \alpha_y \beta_y = 1.295 + 5.260 + 9.180 + 5.65 = 3540$$

In dieser Form stellt die Berechnung der Anzahl von Spininvarianten oder Valenzdispositionen keine Schwierigkeiten mehr.

III. Die Energieberechnung

Durch die Auswahl einer unabhängigen Basis von Valenzformeln aus der Gesamtheit aller Valenzdispositionen ist das Problem soweit reduziert, wie es überhaupt bei dem heutigen Stand der Theorie möglich ist. Wir denken hier an Reduktionen allgemeiner Natur, die vor der Aufstellung des Säkularproblems durchführbar sind. Es wird sich nämlich zeigen, daß in gewissen Fällen auch eine Vereinfachung der Säkulardeterminante möglich ist, die aber von Fall zu Fall verschieden sein wird.

Die Eigenfunktionen (II. 26) der unabhängigen Basis, die dem Pauli-Prinzip genügen und zu einem Spinnmoment $S = 0$ gehören, bilden den Ausgangspunkt unseres Störungsproblems. Es interessieren uns hier hauptsächlich zwei Fragen: Die Berechnung der Störungsenergie erster Ordnung auf Grund des Gleichungssystems (I. 33)

$$\sum_{k=1}^f (H_{ik} - \epsilon \Delta_{ik}) c_k = 0 \quad i = 1, 2, \dots, f$$

mit

$$H_{ik} = \int \psi_i H \psi_k d\tau \quad \Delta_{ik} = \int \psi_i \psi_k d\tau \quad (1)$$

und die Ermittlung der Eigenfunktion nullter Näherung

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_f \psi_f \quad (2)$$

In diesem Kapitel beschäftigen wir uns ausschließlich mit der Berechnung der Energie. Auf die zweite Frage kommen wir im nächsten Kapitel zu sprechen.

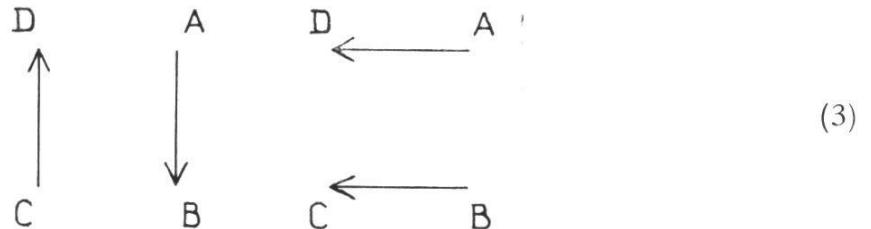
10. Säkulargleichung eines Systems von Atomen mit je einem Elektron

Da die numerische Berechnung der Energie bei großen Molekülen oft sehr weitläufig wird, ist man in solchen Fällen gezwungen, sich mit einer radikalen Approximation zu begnügen, indem man das Molekül durch ein System von Atomen mit je einem Elektron approximiert. Selbstverständlich erfährt auf diese Weise das Säkularproblem eine

sehr weitgehende Reduktion. Wir wollen zunächst diesen einfacheren Fall besprechen.

Um die Berechnung der Elemente der Säkulardeterminante konkreter zu gestalten, soll die Diskussion an Hand eines Spezialfalles, nämlich eines Systems von vier Elektronen, durchgeführt werden. Der Übergang zu einem System von n Elektronen bietet dann keine Schwierigkeiten mehr.

Von den drei Valenzdispositionen, die wir dem Vierelektronensystem in (II. 19) zugeordnet haben, sind bloß zwei unabhängig. Welche beiden Dispositionen gewählt werden, ist in diesem Spezialfall belanglos, jedes Paar bildet eine unabhängige Basis. Am zweckmäßigsten ist die Verwendung der Basis mit nicht gekreuzten Valenzstrichen, also



Bezüglich der Festlegung der Richtung der Valenzstriche gibt es keine Vorschrift, man kann sie beliebig wählen. Die einzige Einschränkung besteht darin, daß die einmal festgelegten Richtungen für alle Rechnungen beizubehalten sind. Trotzdem wollen wir sie aus Zweckmäßigsgründen definitiv festlegen. Überall, wo nicht ausdrücklich anders verfügt wird, soll die lexikographische Anordnung der Valenzstriche gewählt werden, d. h. wenn der Buchstabe A als der niedrigste und Z als der höchste des Alphabets betrachtet wird, so soll der Valenzstrich jeweils von dem niedrigeren zum höheren gerichtet sein.

Den Valenzverteilungen dieser Basis entsprechen die zwei Eigenfunktionen

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{4!}} \sum \eta_Q Q u_a(1) u_b(2) u_c(3) u_d(4) . [AB] [CD] \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{4!}} \sum \eta_Q Q u_a(1) u_b(2) u_c(3) u_d(4) . [AD] [BC]\end{aligned}\quad (4)$$

Die Eigenfunktion nullter Näherung ist dann

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 \quad (5)$$

wo die Koeffizienten c_1 und c_2 noch zu bestimmen sind.

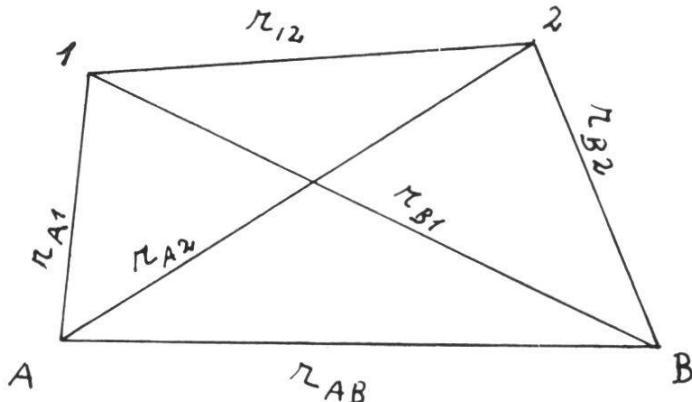
Das homogene Gleichungssystem (1) besteht hier aus den zwei Gleichungen

$$\begin{aligned} \left[\int \psi_1 H \psi_1 d\tau - \varepsilon \int \psi_1 \psi_1 d\tau \right] c_1 + \left[\int \psi_1 H \psi_2 d\tau - \varepsilon \int \psi_1 \psi_2 d\tau \right] c_2 &= 0 \\ \left[\int \psi_2 H \psi_1 d\tau - \varepsilon \int \psi_2 \psi_1 d\tau \right] c_1 + \left[\int \psi_2 H \psi_2 d\tau - \varepsilon \int \psi_2 \psi_2 d\tau \right] c_2 &= 0 \end{aligned} \quad (6)$$

und die entsprechende Säkulardeterminante ist

$$\begin{vmatrix} \int \psi_1 H \psi_1 d\tau - \varepsilon \int \psi_1 \psi_1 d\tau & \int \psi_1 H \psi_2 d\tau - \varepsilon \int \psi_1 \psi_2 d\tau \\ \int \psi_2 H \psi_1 d\tau - \varepsilon \int \psi_2 \psi_1 d\tau & \int \psi_2 H \psi_2 d\tau - \varepsilon \int \psi_2 \psi_2 d\tau \end{vmatrix} = 0 \quad (7)$$

Es sei zunächst bemerkt, daß man in jedem Summanden von ψ diejenige Funktion für H einzusetzen hat, die für diesen Teil die Störung bedeutet. Es genügt hier wohl, an die Wechselwirkung von zwei



Atomen mit je einem Elektron zu erinnern. Die potentielle Energie ist in diesem Fall gegeben durch

$$E_p = \frac{e^2}{r_{AB}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{B2}} - \frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}} \quad (8)$$

und das Störungsglied der potentiellen Energie ist

$$H = \frac{e^2}{r_{AB}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}} \quad (9)$$

Die Buchstaben A und B bezeichnen hier die beiden Kerne, 1 und 2 die beiden Elektronen; r_{A1} repräsentiert dann die Entfernung des Elektrons 1 vom Kern A usw. Bei unserem System von vier Elektronen

hat man natürlich eine entsprechende Verallgemeinerung vorzunehmen. Dieser Aspekt des Problems interessiert uns aber hier nicht. Bei dem heutigen Stand der Theorie ist man nämlich gezwungen, die Integrale auf Grund von thermochemischen Daten festzulegen.

Sind die Integrale bekannt, so kann die Energie ϵ berechnet werden. Die Determinante liefert hier eine Gleichung zweiten Grades mit zwei Wurzeln, die die Störungen erster Ordnung des betrachteten Eigenwertes darstellen. Durch Einführen der Energie in das Gleichungssystem, können die c_i berechnet und somit auch die Eigenfunktion nullter Näherung erhalten werden.

Es handelt sich nun zunächst darum, die Elemente der Säkulardeterminante zu ermitteln. Betrachten wir zu diesem Zweck etwas ausführlicher das erste Integral

$$H_{11} = \int \psi_1 H \psi_1 d\tau \quad (10)$$

Die Spinvariante der Eigenfunktion ψ_1

$$[AB][CD] = \frac{1}{2} (A_1B_2 - A_2B_1) (C_1D_2 - C_2D_1) \quad (11)$$

kann durch die entsprechende Spinfunktion ersetzt werden

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] [\alpha(3)\beta(4) - \alpha(4)\beta(3)] = \\ & = \frac{1}{2} [\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)\beta(4) - \alpha(1)\beta(2)\beta(3)\alpha(4) + \beta(1)\alpha(2)\beta(3)\alpha(4)] \end{aligned} \quad (11a)$$

Bezeichnen wir ferner das Produkt des Koordinatenanteils der Funktion ψ_1 mit den vier Spinprodukten der Reihe nach mit $\psi_A, \psi_B, \psi_C, \psi_D$ also z. B.

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{4!}} \sum \eta_Q Q u_a(1) u_b(2) u_c(3) u_d(4) \cdot \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4) \quad (12)$$

so kann das Integral (10) auch in der Form (13) geschrieben werden.

$$H_{11} = \frac{1}{4} \int (\psi_A - \psi_B - \psi_C + \psi_D) H (\psi_A - \psi_B - \psi_C + \psi_D) d\tau \quad (13)$$

Im Folgenden wollen wir diese 16 Integrale näher untersuchen. Ausführlicher geschrieben ergibt das erste

(14)

$$H_{AA} = \int \psi_A H \psi_A d\tau = \int \frac{1}{\sqrt{4!}} \sum \eta_{Q'} Q' u_a(1) u_b(2) u_c(3) u_d(4) \alpha(1) \beta(2) \alpha(3) \beta(4).$$

$$H \frac{1}{\sqrt{4!}} \sum \eta_Q Q u_a(1) u_b(2) u_c(3) u_d(4) \alpha(1) \beta(2) \alpha(3) \beta(4) d\tau$$

Die doppelte Summation kann hier durch eine einfachere ersetzt werden, wobei gleichzeitig der Fakultätsfaktor sich weghebt. Dies wird durch folgenden Kunstgriff erreicht. Da über alle Elektronen integriert wird, sind die Integrale gegen eine Umbenennung der Elektronen unempfindlich, vorausgesetzt, daß die Variablen aller Funktionen in den verschiedenen Integralen in der gleichen Weise verändert werden. Dadurch erreicht man aber, daß dieselben Integrale mehrmals vorkommen, d. h., so oft der Fakultätsfaktor es angibt. Somit hebt sich dieser einfach weg.

Um zu zeigen wie das gemeint ist, nehmen wir für einen Augenblick an, daß das Integral (14) statt auf vier sich nur auf zwei Elektronen bezieht und setzen zur Abkürzung $\Phi_a(1) = u_a(1)\alpha(1)$. Anstatt (14) erhält man (15a)

$$\int \frac{1}{\sqrt{2!}} \sum \eta_{Q'} Q' \Phi_a(1) \Phi_b(2) H \frac{1}{\sqrt{2!}} \sum \eta_Q Q \Phi_a(1) \Phi_b(2) d\tau \quad (15a)$$

$$= \frac{1}{2!} \int [\Phi_a(1) \Phi_b(2) - \Phi_a(2) \Phi_b(1)] H [\Phi_a(1) \Phi_b(2) - \Phi_a(2) \Phi_b(1)] d\tau \quad (15b)$$

$$= \frac{1}{2!} \left[\int \Phi_a(1) \Phi_b(2) H \Phi_a(1) \Phi_b(2) d\tau + \int \Phi_a(2) \Phi_b(1) H \Phi_a(2) \Phi_b(1) d\tau \right. \\ \left. - \int \Phi_a(2) \Phi_b(1) H \Phi_a(1) \Phi_b(2) d\tau - \int \Phi_a(1) \Phi_b(2) H \Phi_a(2) \Phi_b(1) d\tau \right] \quad (15c)$$

Läßt man eine beliebige Permutation Q'' auf (15c) einwirken, so bleibt der ganze Ausdruck unverändert. Falls man Q'' so wählt, daß für alle Integrale in den linken Produkten die ursprüngliche Ordnung hergestellt wird, d. h., so daß Q'' gleich der inversen Permutation zu Q' wird, also $Q'' = Q'^{-1}$, dann entsteht folgende Situation: Die Permutation Q'^{-1} ergibt in den Produkten der linken Seite aller Integrale die identische Permutation und in den Produkten der rechten Seite ergibt sich dasselbe wie vorher, nur in einer anderen Reihenfolge. Man erhält also statt (15c)

$$\frac{1}{2} \left[\int \Phi_a(1) \Phi_b(2) H \Phi_a(1) \Phi_b(2) d\tau + \int \Phi_a(1) \Phi_b(2) H \Phi_a(1) \Phi_b(2) d\tau - \int \Phi_a(1) \Phi_b(2) H \Phi_a(2) \Phi_b(1) d\tau - \int \Phi_a(1) \Phi_b(2) H \Phi_a(2) \Phi_b(1) d\tau \right]$$

oder

$$\int \Phi_a(1) \Phi_b(2) H \Phi_a(1) \Phi_b(2) d\tau - \int \Phi_a(1) \Phi_b(2) H \Phi_a(2) \Phi_b(1) d\tau$$

Das Integral (14) läßt sich jetzt so schreiben

$$H_{AA} = \int \psi_A H \psi_A d\tau = \int u_a(1) u_b(2) u_c(3) u_d(4) \alpha(1) \beta(2) \alpha(3) \beta(4) H \sum Q u_a(1) u_b(2) u_c(3) u_d(4) \alpha(1) \beta(2) \alpha(3) \beta(4) d\tau \quad (16)$$

Dieses besteht aus einer Summe von 24 Teilintegralen, von denen wir explizite die beiden ersten angeben, indem wir gleichzeitig über den Spinanteil separat integrieren

$$\begin{aligned} & \int u_a(1) u_b(2) u_c(3) u_d(4) H u_a(1) u_b(2) u_c(3) u_d(4) d\tau \\ & \cdot \int \alpha(1) \alpha(1) d\omega \int \beta(2) \beta(2) d\omega \int \alpha(3) \alpha(3) d\omega \int \beta(4) \beta(4) d\omega \\ & - \int u_a(1) u_b(2) u_c(3) u_d(4) H u_a(1) u_b(2) u_c(4) u_d(3) d\tau \\ & \cdot \int \alpha(1) \alpha(1) d\omega \int \beta(2) \beta(2) d\omega \int \alpha(3) \beta(3) d\omega \int \alpha(4) \beta(4) d\omega \\ & \dots \end{aligned} \quad (17)$$

Das erste hat ein positives Vorzeichen, weil auf der rechten Seite das Produkt der identischen Permutation entspricht. Für das zweite ist das Vorzeichen negativ, weil die Permutation der Elektronen ungerade ist. Alle anderen Integrale vom Typus (17) sind mit einem positiven oder negativen Vorzeichen versehen, je nachdem die Permutation in (16) gerade oder ungerade ist.

Beachten wir ferner, daß die Spinfunktionen α und β nach (I. 44 und 45) orthogonal und normiert sind, d. h.

$$\int \alpha(i) \beta(i) d\omega = 0 \quad \int \alpha(i) \alpha(i) d\omega = 1 \quad \int \beta(i) \beta(i) d\omega = 1$$

Auf Grund dieser Eigenschaft ergibt der Spinanteil bei einigen Ausdrücken (17) den Wert 1 bei anderen 0. Man kann sich leicht überzeugen, daß unter den 24 Summanden (17) nur vier von null verschieden sind, denen in (16) folgende Spinprodukte entsprechen:

$$\begin{aligned} & \alpha(1) \beta(2) \alpha(3) \beta(4) . \alpha(1) \beta(2) \alpha(3) \beta(4) \\ & \alpha(1) \beta(2) \alpha(3) \beta(4) . \alpha(1) \beta(4) \alpha(3) \beta(2) \\ & \alpha(1) \beta(2) \alpha(3) \beta(4) . \alpha(3) \beta(2) \alpha(1) \beta(4) \\ & \alpha(1) \beta(2) \alpha(3) \beta(4) . \alpha(3) \beta(4) \alpha(1) \beta(2) \end{aligned}$$

Im ersten Produkt kommt die identische Permutation vor, beim zweiten und dritten treten einfache Permutationen oder sogenannte Transpositionen auf, bei denen nur zwei Elektronen gleichzeitig vertauscht werden. Das vierte Produkt, wo vier Elektronen vertauscht sind, entspricht einer sogenannten höheren Permutation. Am wichtigsten sind für uns die identische und die einfachen Permutationen, nur diese wollen wir berücksichtigen; die anderen sollen vernachlässigt werden.

Wir bezeichnen das der identischen Permutation entsprechende Integral mit C und das den Transpositionen entsprechende durch Angabe der zwei Atome (AB), (AC), ..., (BC),..., zwischen denen die Permutation stattfindet, d. h.

$$\begin{aligned} C &= \int u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4) H u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)d\tau \\ (AB) &= \int u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4) H u_a(2)u_b(1)u_c(3)u_d(4)d\tau \end{aligned} \quad (18)$$

.....

Aus (16) ergibt sich auf diese Weise

$$H_{AA} = \int \psi_A H \psi_A d\tau = C - (BD) - (AC)$$

Damit haben wir (16) in der erwünschten Form. Die hier auftretenden Integrale sind charakteristisch für die ganze Theorie. C heißt das Coulombintegral und (AB), (BC), ... sind die sogenannten Austauschintegrale.

Eine analoge Rechnung ergibt für die anderen Bestandteile von (13) folgende Ausdrücke

$$\begin{array}{lll} H_{AB} = -(AB) & H_{BB} = C - (AD) - (BC) & H_{CC} = C - (BC) - (AD) \\ H_{AC} = -(CD) & H_{BC} = 0 & H_{CD} = -(AB) \\ H_{AD} = 0 & H_{BD} = -(CD) & H_{DD} = C - (AC) - (BD) \end{array}$$

Damit haben wir für den ersten Summanden (13) des Elementes M_{11} der Säkulardeterminante das Ergebnis

$$H_{11} = \frac{1}{4} [4C + 4(AB) + 4(CD) - 2(AC) - 2(AD) - 2(BC) - 2(BD)]$$

Ähnlich können auch die anderen Bestandteile der Säkulardeterminante berechnet werden. Auf die Frage der numerischen Berechnung der Coulomb- und Austauschintegrale wollen wir hier nicht eingehen.

Damit haben wir also einen Weg, um die Elemente der Säkular-determinante eines Systems von Atomen mit je einem Elektron zu ermitteln. Obwohl die einzelnen Operationen an und für sich einfach sind, kann selbstverständlich eine direkte Anwendung dieses Verfahrens nicht in Frage kommen. Wir wollen im Folgenden einen einfacheren Weg kennen lernen, der übrigens den Vorteil hat, den charakteristischen Zug der Mesomeriemethode, nämlich die Verwendung von Valenzdispositionen, besser zum Ausdruck zu bringen. Bei der Diskussion der Energie von Molekülen, bestehend aus Atomen mit mehreren Elektronen, wird eine direkte Ableitung dieser Berechnung notwendig sein. Trotzdem erscheint es uns angebracht, einen Übergang zwischen beiden Verfahren im einfachen Fall wenigstens zu skizzieren.

Betrachten wir zu diesem Zweck den ersten Bestandteil H_{11} (13) des Determinantenelementes M_{11} . Dieses besteht zunächst aus 16 Integralen H_{IK} , wobei aber jedes H_{IK} 24 Summanden enthält. Wenn die Integration über die Spinanteile nicht durchgeführt wird, so sind in H_{11} insgesamt $24 \cdot 16 = 384$ Integrale zu berücksichtigen. Doch haben wir in (16) unter den Permutationen nur die identische und die Transpositionen von nur zwei Elektronen in Betracht gezogen, alle anderen wurden vernachlässigt. Die gleiche Vereinfachung soll auch hier vorgenommen werden. Bei jedem H_{IK} tritt einmal die identische Permutation und sechs Transpositionen auf, denen ein Coulomb und die sechs Austauschintegrale (AB) , (AC) , (AD) , (BC) , (BD) und (CD) entsprechen. Die Zahl der in H_{11} auftretenden Integrale wird somit von 384 auf 16 Coulombintegrale, 16 Austauschintegrale (AB) usw. insgesamt auf $7 \cdot 16 = 112$ Integrale reduziert.

Im weiteren wollen wir die in diesen 112 Integralen auftretenden Spinfunktionen nach den Coulomb- und Austauschintegralen ordnen. Zu den verschiedenen C , (AB) , ... gehörige Spinfunktionen können aus (11a) ohne weiteres abgelesen werden, z. B.

$$\begin{aligned}
H_{AA}: & C[\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4) . \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4)] \\
& - (AB)[\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4) . \alpha(2)\beta(1)\alpha(3)\beta(4)] \\
& - (AC)[\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4) . \alpha(3)\beta(2)\alpha(1)\beta(4)] \\
& - (AD)[\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4) . \alpha(4)\beta(2)\alpha(3)\beta(1)] \\
& - (BC)[\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4) . \alpha(1)\beta(3)\alpha(2)\beta(4)] \\
& - (BD)[\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4) . \alpha(1)\beta(4)\alpha(3)\beta(2)] \\
& - (CD)[\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4) . \alpha(1)\beta(2)\alpha(4)\beta(3)]
\end{aligned}$$

$$H_{AB} : \begin{aligned} & C[a(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4) \cdot \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)\beta(4)] \\ & - (AB)[\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4) \cdot \beta(2)\alpha(1)\alpha(3)\beta(4)] \\ & \dots \end{aligned}$$

Addieren wir alle Spinanteile, die zum Coulombintegral C gehören, anderseits alle zum Austauschintegral (AB) gehörigen Anteile usw., indem man gleichzeitig α und β durch die Bezeichnung A_1 und A_2 , respektive B_1 und B_2 usw. ersetzt, so bekommt man z. B. für C als Koeffizient

$$C : \begin{aligned} & \frac{1}{4} (A_1^2 B_2^2 C_1^2 D_2^2 - A_1 A_2 B_1 B_2 C_1^2 D_2^2 - A_1^2 B_2^2 C_1 C_2 D_1 D_2 + A_1 A_2 B_1 B_2 C_1 C_2 D_1 D_2 \\ & - A_1 A_2 B_1 B_2 C_1^2 D_2^2 + A_2^2 B_1^2 C_1^2 D_2^2 + A_1 A_2 B_1 B_2 C_1 C_2 D_1 D_2 - A_2^2 B_1^2 C_1 C_2 D_1 D_2 \\ & - A_1^2 B_2^2 C_1 C_2 D_1 D_2 + A_1 A_2 B_1 B_2 C_1 C_2 D_1 D_2 + A_2^2 B_2^2 C_2^2 D_1^2 - A_1 A_2 B_1 B_2 C_2^2 D_1^2 \\ & + A_1 A_2 B_1 B_2 C_1 C_2 D_1 D_2 - A_2^2 B_1^2 C_1 C_2 D_1 D_2 - A_1 A_2 B_1 B_2 C_2^2 D_1^2 + A_2^2 B_1^2 C_2^2 D_1^2) \end{aligned}$$

Dies kann man aber einfacher auch so schreiben

$$C : \begin{aligned} & \frac{1}{2} (A_1 B_2 C_1 D_2 - A_2 B_1 C_1 D_2 - A_1 B_2 C_2 D_1 + A_2 B_1 C_2 D_1) \\ & \cdot \frac{1}{2} (A_1 B_2 C_1 D_2 - A_2 B_1 C_1 D_2 - A_1 B_2 C_2 D_1 + A_2 B_1 C_2 D_1) \end{aligned}$$

oder auch in der Form

$$C : \begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} (A_1 B_2 - A_2 B_1) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (C_1 D_2 - C_2 D_1) \\ & \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (A_1 B_2 - A_2 B_1) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (C_1 D_2 - C_2 D_1) \end{aligned}$$

Das sind aber einfach die algebraischen Ausdrücke der Valenzstriche zwischen den Atomen A, B und C, D. Bei Beachtung von (II.24) kann der Koeffizient von C schließlich durch Spininvarianten dargestellt werden.

$$C : [AB] [CD] \cdot [AB] [CD]$$

Ähnlich können auch die Koeffizienten der übrigen Integrale durch Spininvarianten ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} (AB) & : + [AB][CD] \cdot [AB][CD] \\ (AC) & : - [AB][CD] \cdot [CB][AD] \\ (AD) & : - [AB][CD] \cdot [DB][CA] \\ (BC) & : - [AB][CD] \cdot [DB][CA] \\ (BD) & : - [AB][CD] \cdot [CB][AD] \\ (CD) & : + [AB][CD] \cdot [AB][CD] \end{aligned}$$

Unter Verwendung dieser Ausdrücke kann der ganze erste Bestandteil des Elementes M_{11} durch die einfachere Form

$$\begin{aligned} H_{11} = & ([AB][CD] \cdot [AB][CD]) C - [- ([AB][CD] \cdot [AB][CD])(AB) + \\ & + ([AB][CD] \cdot [CB][AD])(AC) + ([AB][CD] \cdot [DB][CA])(AD) + \quad (19) \\ & + ([AB][CD] \cdot [DB][CA])(BC) + ([AB][CD] \cdot [CB][AD])(BD) - \\ & - ([AB][CD] \cdot [AB][CD])(CD)] \end{aligned}$$

repräsentiert werden. Vom Standpunkt der Spininvarianten ist aber dieser Ausdruck nicht einheitlich: Die unabhängige Basis unseres Vierelektronensystems besteht nämlich nur aus zwei unabhängigen Spininvarianten, (19) dagegen enthält auch solche, die gar nicht zu unserer Basis gehören, z. B. der Koeffizient von (AD). Um dies zu vermeiden, führen wir einen sogenannten Austauschoperator ein, der die Vertauschung zweier Elektronen verschiedener Atome bewirken soll. Wird der Austausch der Elektronen zwischen den Atomen A und B stattfinden, so bezeichnet man den Operator mit t_{ab} , für die Vertauschung zwischen B und C schreibt man t_{bc} usw. Dementsprechend bedeutet der Ausdruck $t_{bc} [AB] [CD]$: die Elektronen der Atome B und C sollen miteinander vertauscht werden, d. h. aber, daß die Valenzstriche, die vor der Austauschoperation zwischen den Atomen A, B und C, D liegen, nach dem Austausch zwischen A und C respektive B und D liegen werden. Es gilt ferner $[AB] = - [BA]$.

Durch Einführung der Austauschoperatoren können die Koeffizienten der Austauschintegrale in (19) so dargestellt werden:

$$\begin{aligned} [AB][CD] \cdot (-1)[AB][CD] &= [AB][CD] \cdot t_{ab}[AB][CD] \\ [AB][CD] \cdot [CB][AD] &= [AB][CD] \cdot t_{ac}[AB][CD] \\ [AB][CD] \cdot [DB][CA] &= [AB][CD] \cdot t_{ad}[AB][CD] \\ [AB][CD] \cdot [DB][CA] &= [AB][CD] \cdot t_{bc}[AB][CD] \\ [AB][CD] \cdot [CB][AD] &= [AB][CD] \cdot t_{bd}[AB][CD] \\ [AB][CD] \cdot (-1)[AB][CD] &= [AB][CD] \cdot t_{cd}[AB][CD] \end{aligned}$$

Rechts von den Austauschoperatoren bekommt man also dieselbe Spinvariante, die zur unabhängigen Basis gehört. Bezeichnen wir den Spinanteil der ersten Valenzdisposition (3) mit φ_1 so können die rechts stehenden Produkte auch so geschrieben werden

$$\begin{array}{ll} (\varphi_1 t_{ab} \varphi_1) & (\varphi_1 t_{bc} \varphi_1) \\ (\varphi_1 t_{ac} \varphi_1) & (\varphi_1 t_{bd} \varphi_1) \\ (\varphi_1 t_{ad} \varphi_1) & (\varphi_1 t_{cd} \varphi_1) \end{array}$$

Mit dieser Bezeichnung erhält man schließlich

$$H_{11} = (\varphi_1 \varphi_1) C - [(\varphi_1 t_{ab} \varphi_1) (AB) + (\varphi_1 t_{ac} \varphi_1) (AC) + (\varphi_1 t_{ad} \varphi_1) (AD) + (\varphi_1 t_{bc} \varphi_1) (BC) + (\varphi_1 t_{bd} \varphi_1) (BD) + (\varphi_1 t_{cd} \varphi_1) (CD)] \quad (20)$$

Das ist aber noch nicht das vollständige Element M_{11} der Säkular-determinante. Den zweiten Teil $\varepsilon \int \psi_1 \psi_1 d\tau$ erhält man aber durch eine ähnliche Überlegung. Die den Austauschintegralen entsprechenden Ausdrücke bezeichnet man mit

$$\begin{aligned} \Delta_{ab} &= \int u_a(1) u_b(2) u_c(3) u_d(4) \cdot u_a(2) u_b(1) u_c(3) u_d(4) d\tau \\ \Delta_{bc} &= \int u_a(1) u_b(2) u_c(3) u_d(4) \cdot u_a(1) u_b(3) u_c(2) u_d(4) d\tau \\ &\dots \end{aligned} \quad (21)$$

Diese Integrale sind ebenso wie C und (AB) Funktionen, die vom Abstand der Atome abhängen. Die Relation, die der Gleichung (20) entspricht, ist hier

$$\varepsilon [(\varphi_1 \varphi_1) - \{(\varphi_1 t_{ab} \varphi_1) \Delta_{ab} + (\varphi_1 t_{ac} \varphi_1) \Delta_{ac} + (\varphi_1 t_{ad} \varphi_1) \Delta_{ad} + (\varphi_1 t_{bc} \varphi_1) \Delta_{bc} + (\varphi_1 t_{bd} \varphi_1) \Delta_{bd} + (\varphi_1 t_{cd} \varphi_1) \Delta_{cd}\}] \quad (22)$$

Durch Zusammenfassung von (20) und (22) bekommt man schließlich einen Ausdruck, der die Berechnung des Elementes M_{11} gestattet.

$$M_{11} = [(\varphi_1 \varphi_1) C - \sum_{a,b} (\varphi_1 t_{ab} \varphi_1) (AB)] - \varepsilon [(\varphi_1 \varphi_1) - \sum_{a,b} (\varphi_1 t_{ab} \varphi_1) \Delta_{ab}] \quad (23)$$

Die Summation ist gemäß (20) auf alle Atompaare zu erstrecken.

Genau dieselbe Überlegung ist auch für die anderen Elemente der Säkular-determinante zu machen, so daß (23) auch in eine allgemeinere Form geschrieben werden kann

$$M_{ik} = [(\varphi_i \varphi_k) C - \sum_{a,b} (\varphi_i t_{ab} \varphi_k) (AB)] - \varepsilon [(\varphi_i \varphi_k) - \sum_{a,b} (\varphi_i t_{ab} \varphi_k) \Delta_{ab}] \quad (24)$$

Im Fall des Vierelektronensystems nehmen i und k nur die zwei Werte 1 und 2 an. Wenn das System statt 4 aus 6,8, ... Elektronen besteht, ändert sich formal an (24) überhaupt nichts. Somit kann sie als eine allgemeine Formel für die Berechnung der Elemente der Säkular-determinante eines Systems von Atomen mit je einem Elektron betrachtet werden. Es ist aber selbstverständlich, daß etwa beim

Sechselektronensystem die unabhängige Basis aus mehr als zwei Valenzdispositionen, nämlich aus fünf, besteht, und dementsprechend werden die Indizes von 1 bis 5 laufen. Auch die Anzahl der Wechselwirkungsintegrale und der Austauschoperatoren ist größer, nämlich 15. Allerdings pflegt man, wie wir noch sehen werden, bei der expliziten Berechnung der Energie nicht alle Wechselwirkungsintegrale in Betracht zu ziehen. Die Berechnung der Spinprodukte ($\varphi_i \varphi_k$) sowie der Austauschoperationen ($\varphi_i t_{ab} \varphi_k$) erfolgt natürlich nicht auf dem hier angegebenen Weg, sondern wird nach geeigneteren Methoden durchgeführt.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei der Anwendung der Formel (24) normalerweise ein System von einer geraden Anzahl von Atomen berücksichtigt wird; hat man eine ungerade Zahl von Atomen, so nimmt man noch ein weiteres Atom hinzu, das man ins Unendliche verlegt.

11. Säkulargleichung eines Systems von Atomen mit einem und mehreren Valenzelektronen

Die Überlegungen sollen auch hier an Hand eines Beispiels durchgeführt werden. Betrachten wir zu diesem Zweck das Äthylen, bestehend aus zwei mit A und B bezeichneten Kohlenstoffatomen und aus vier mit C, D, E, F bezeichneten Wasserstoffatomen. Die Elektronen der abgeschlossenen Schalen werden nicht berücksichtigt. Somit ist das System aus 12 Elektronen gebildet.

Die Ausgangsfunktionen sind die in (II. 26) gegebenen. Aus dieser Gesamtheit wählt man natürlich eine unabhängige Basis aus, die hier aus sechs Eigenfunktionen bzw. sechs Valenzdispositionen besteht. In (II. 30) sind wir bereits zwei unabhängigen Basen des Äthylens begegnet. Damit die Analogie der Valenzdispositionen der unabhängigen Basis des Äthylens mit denjenigen des Propans, Butans usw. ausgeprägter wird, wählen wir die Basis (II. 30a). Selbstverständlich könnten wir aber auch die andere oder eine weitere wählen. Die entsprechenden Eigenfunktionen sind die folgenden, wobei die Valenzstriche wiederum lexikographisch gewählt sind:

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{4! 4!}{12!}} \sum \eta_Q Q u_a(1,2,3,4) u_b(5,6,7,8) u_c(9) u_d(10) u_e(11) u_f(12) . \quad [AB]^4 [CD] [EF] \quad (25)$$

$$\begin{aligned}
\psi_2 &= \sqrt{\frac{4! 4!}{12!}} \sum \eta_Q Q u_a u_b u_c u_d u_e u_f \cdot [AB]^4 [CF][DE] \\
\psi_3 &= \sqrt{\frac{4! 4!}{12!}} \sum \eta_Q Q u_a u_b u_c u_d u_e u_f \cdot [AB]^3 [AF][BC][DE] \\
\psi_4 &= \sqrt{\frac{4! 4!}{12!}} \sum \eta_Q Q u_a u_b u_c u_d u_e u_f \cdot [AB]^3 [AF][BE][CD] \\
\psi_5 &= \sqrt{\frac{4! 4!}{12!}} \sum \eta_Q Q u_a u_b u_c u_d u_e u_f \cdot [AB]^3 [AD][BC][EF] \\
\psi_6 &= \sqrt{\frac{4! 4!}{12!}} \sum \eta_Q Q u_a u_b u_c u_d u_e u_f \cdot [AB]^2 [BC][BD][AE][AF]
\end{aligned} \tag{25}$$

Die sechs Funktionen unterscheiden sich also nur in den Spinvarianten.

Das homogene Gleichungssystem (I. 33) besteht aus sechs Gleichungen und die Säkulardeterminante wird vom Grad 6 sein

$$\left| \begin{array}{c} \int \psi_1 H \psi_1 d\tau - \varepsilon \int \psi_1 \psi_1 d\tau \dots \dots \int \psi_1 H \psi_6 d\tau - \varepsilon \int \psi_1 \psi_6 d\tau \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \int \psi_6 H \psi_1 d\tau - \varepsilon \int \psi_6 \psi_1 d\tau \dots \dots \int \psi_6 H \psi_6 d\tau - \varepsilon \int \psi_6 \psi_6 d\tau \end{array} \right| = 0 \tag{26}$$

Es handelt sich zunächst wieder um die Berechnung dieser Integrale. Betrachten wir z. B.

$$\begin{aligned}
\int \psi_1 H \psi_1 d\tau &= \int \sqrt{\frac{4! 4!}{12!}} \sum_{Q'} \eta_{Q'} Q' u_a u_b u_c u_d u_e u_f \cdot [AB]^4 [CD][EF] \\
&\quad \cdot H \sqrt{\frac{4! 4!}{12!}} \sum_Q \eta_Q Q u_a u_b u_c u_d u_e u_f \cdot [AB]^4 [CD][EF] d\tau
\end{aligned} \tag{27}$$

das man etwas einfacher auch so schreiben kann:

$$\begin{aligned}
\int \psi_1 H \psi_1 d\tau &= \frac{4! 4!}{12!} \int \sum_{Q'Q} \eta_{Q'} \eta_Q (Q' u_a u_b u_c u_d u_e u_f H \cdot \\
&\quad \cdot Q u_a u_b u_c u_d u_e u_f) (Q' \varphi_1 \cdot Q \varphi_1) d\tau
\end{aligned} \tag{28}$$

wo die Spinvariante, die zur Eigenfunktion ψ_1 gehört mit φ_1 bezeichnet ist.

Wie bei den einwertigen Atomen wird man auch hier die doppelte Summation durch eine einfache ersetzen, wobei der Fakultätsfaktor wiederum wegfällt.

$$\int \psi_1 H \psi_1 d\tau = \int \sum_Q (\eta_Q u_a u_b u_c u_d u_e u_f H Q u_a u_b u_c u_d u_e u_f) (\varphi_1 Q \varphi_1) d\tau \quad (29)$$

Würde man das aus 12 Valenzelektronen bestehende Äthylen wie im Abschnitt 10 als ein einelektroniges System behandeln – was an und für sich möglich ist – so hätte man Spininvarianten, bestehend aus einem Produkt von sechs Linearfaktoren: [AB] [CD] [EF] [GH] [IK] [LM]. Ausmultipliziert ergibt das nach (11) einen Ausdruck von 64 Summanden. Dementsprechend sind 64 Funktionen vom Typus (12) zu berücksichtigen, die nach (13) $64 \cdot 64 = 4096$ Integrale (14) ergeben, wobei die Permutationen der Elektronen noch nicht berücksichtigt sind. Hier zeigt sich einer der Vorteile des Spinvalenzverfahrens. In unserem Fall ist

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= [AB]^4[CD][EF] \\ &= \frac{1}{8} (A_1 B_2 - A_2 B_1)^4 (C_1 D_2 - C_2 D_1) (E_1 F_2 - E_2 F_1) \\ &= \frac{1}{8} (A_1^4 B_2^4 - 4A_1^3 B_2^3 A_2 B_1 + 6A_1^2 B_2^2 A_2^2 B_1^2 - 4A_1 B_2 A_2^3 B_1^3 + A_2^4 B_1^4) \\ &\quad (C_1 D_2 E_1 F_2 - C_2 D_1 E_1 F_2 - C_1 D_2 E_2 F_1 + C_2 D_1 E_2 F_1) \end{aligned} \quad (30)$$

das sind nur mehr 20 statt 64 Summanden. Dadurch ist die Zahl der Teilintegrale (14) von 4096 auf 400 reduziert. Zwar liegen die Verhältnisse nicht immer so günstig, aber in jedem Fall sind sie günstiger als bei Systemen aus einelektronigen Atomen mit der gleichen Gesamt-elektronenzahl.

Betrachten wir eines der 400 Integrale

$$\begin{aligned} &\int_Q (\sum_Q (u_a u_b u_c u_d u_e u_f H \eta_Q Q u_a u_b u_c u_d u_e u_f) \\ &\quad (A_1^4 B_2^4 C_1 D_2 E_1 F_2 \eta_Q Q A_1^4 B_2^4 C_1 D_2 E_1 F_2)) d\tau \end{aligned} \quad (31)$$

Für jedes Integral von diesem Typus wären zunächst $12!$ Permutationen zu berücksichtigen. Allerdings kommen davon nur $12!/4!4!$ in Betracht, denn wir interessieren uns bloß für Permutationen zwischen verschiedenen Atomen. Selbstverständlich ist man gezwungen, nur die wichtigsten von ihnen zu betrachten. Das sind die identische Permutation E und die Permutation von nur zwei Elektronen zwischen verschiedenen Atomen, d. h. die Transpositionen. Alle anderen sollen als weniger wichtig vernachlässigt werden.

Ein erster Bestandteil von (31) ist das der identischen Permutation entsprechende Integral, das auch hier als Coulombintegral C bezeichnet wird

$$C = \int u_a(1,2,3,4)u_b(5,6,7,8)u_c(9)u_d(10)u_e(11)u_f(12) \cdot H u_a(1,2,3,4)u_b(5,6,7,8)u_c(9)u_d(10)u_e(11)u_f(12) d\tau \quad (32)$$

Für $Q = E$ ist $\eta = +1$ weil ja die Permutation eine gerade Permutation ist.

Den Transpositionen zweier Elektronen entsprechen die Austauschintegrale. Sind in (31) zwei Elektronen zwischen den Atomen A und B vertauscht, so erhält man

$$(AB) = \int u_a(1,2,3,4)u_b(5,6,7,8)u_c(9)u_d(10)u_e(11)u_f(12) \cdot H u_a(5,2,3,4)u_b(1,6,7,8)u_c(9)u_d(10)u_e(11)u_f(12) d\tau \quad (33)$$

Für alle anderen Atompaare gibt es ein Austauschintegral vom selben Typus. Beim Äthylen sind im ganzen 15 Möglichkeiten zu berücksichtigen: (AB), (AC), ..., (AF), (BC), ..., (BF), ..., (EF). Da die Permutation eine ungerade ist, so wird $\eta_T = -1$ sein.

Es ist nun aber zu bemerken, daß die Transposition zweier Elektronen zwischen zwei mehrelektronigen Atomen wie z. B. A und B beim Äthylen auf verschiedene Weise realisiert werden kann. Man kann z. B. das Elektron 1 von A mit dem Elektron 5 von B oder das Elektron 1 von A mit dem Elektron 6 von B vertauschen usw. Jeder dieser Transpositionen entspricht aber ein Austauschintegral (33). Allgemeiner: wenn die Anzahl der Elektronen des Atoms A gleich n_a , diejenige von B gleich n_b ist, so ist die Zahl der Transpositionen zwischen den Atomen A und B gleich $n_a n_b$. Ebenso groß ist die Anzahl der Bildungsmöglichkeiten des Austauschintegrals (33). Für das Spinvalenzverfahren ist nun charakteristisch, daß einem Atompaar nur ein Austauschintegral entspricht, unabhängig davon welche zwei Elektronen zwischen diesen Atomen vertauscht worden sind. Um diese Unabhängigkeit des Austauschintegrals von den vertauschten Elektronen auch formal zum Ausdruck zu bringen, kann man (33) auch so schreiben

$$(AB) = \int u_a u_b u_c u_d u_e u_f H T_{ab} u_a u_b u_c u_d u_e u_f d\tau \quad (34)$$

T_{ab} bedeutet hier: ein Elektron des Atoms A soll mit einem Elektron des Atoms B vertauscht werden.

Selbstverständlich werden durch die Permutationen der Elektronen in (31) nicht nur die Koordinatenfunktionen, sondern auch der Spinanteil berührt.

Ist $Q = E$, so bleibt der zweite Klammerausdruck in (31) unverändert. Für die Transposition eines Elektrons von A mit einem Elektron von B, $Q = T_{ab}$ erhält man dagegen

$$A_1^4 B_2^4 C_1 D_2 E_1 F_2 \cdot T_{ab} A_1^4 B_2^4 C_1 D_2 E_1 F_2 = A_1^4 B_2^4 C_1 D_2 E_1 F_2 \cdot A_1^3 A_2 B_1 B_2^3 C_1 D_2 E_1 F_2 \quad (35)$$

D. h. ein Elektron mit der Spinfunktion α (hier A_1) des Atoms A wird vertauscht mit einem Elektron mit der Spinfunktion β (hier B_2) des Atoms B. Ähnlich verfährt man mit den anderen Transpositionen $Q = T_{ac}, T_{ad}, \dots, T_{bc}, \dots$. Höhere Permutationen bleiben auch hier unberücksichtigt. Was hier bezüglich der Permutationen der Elektronen des Integrals (31) gesagt wurde, gilt auch für die Permutationen in allen anderen Integralen von Typus (31).

Um diese Ergebnisse in einem einzigen der Relation (29) entsprechenden Ausdruck zusammen zu fassen, beachte man, daß in dem Spinprodukt $(\varphi_1 \varphi_1)$ alle Spinanteile der 400 Integralen (31) berücksichtigt sind. Somit können die Permutationen direkt, sowie sie bereits in (29) angedeutet sind, an der Spinfunktion φ_1 durchgeführt werden.

Ist also in (29) Q die identische Permutation, so erhält man einfach

$$C(\varphi_1 \varphi_1) \quad (36)$$

Für die Vertauschung zweier Elektronen zwischen den Atomen A und B kann man schreiben

$$-(AB)(\varphi_1 T_{ab} \varphi_1) \quad (37)$$

$T_{ab} \varphi_1$ bedeutet hier, daß ein Elektron des Atoms A mit einem Elektron des Atoms B in allen 20 Summanden (30) zu vertauschen ist. Nach (37) soll das Resultat noch mit φ_1 multipliziert werden. Das entspricht der Vertauschung zweier Elektronen in den erwähnten Integralen.

Wir haben oben festgestellt, daß bei der Vertauschung zweier Elektronen zwischen zwei mehrwertigen Atomen $n_a n_b$ Transpositio-

nen zu berücksichtigen sind. Anderseits bezieht sich aber T_{ab} nur auf eine Vertauschung von zwei Elektronen. Um alle Transpositionen zwischen A und B zu berücksichtigen, muß man $(\varphi_1 T_{ab} \varphi_1)$ durch

(38)

$$(\varphi_1 T_1, n_a + 1 \varphi_1) + (\varphi_1 T_2, n_a + 1 \varphi_1) + \dots + (\varphi_1 T_{n_a}, n_a + n_b \varphi_1) = \sum_{T_{ab}} (\varphi_1 T_{ab} \varphi_1)$$

ersetzen, wobei das erste Glied die Vertauschung des ersten Elektrons des Atoms A mit dem $(n_a + 1)$ -ten Elektron des Atoms B zum Ausdruck bringt. Das letzte Glied repräsentiert die Vertauschung des n_a -ten Elektrons des Atoms A mit dem $(n_a + n_b)$ -ten Elektron des Atoms B. Statt (37) erhält man dann

$$-(AB) \sum_{T_{ab}} (\varphi_1 T_{ab} \varphi_1) \quad (39)$$

Da die Vertauschungen zweier Elektronen zwischen zwei Atomen gleichwertig sind, kann man zur Vereinfachung von (39) die Summe aller Transpositionen mit t_{ab} bezeichnen, also

$$t_{ab} = \sum_{T_{ab}} T_{ab} \quad (40)$$

setzen. Statt (39) kann man auch

$$-(AB) (\varphi_1 t_{ab} \varphi_1) \quad (41)$$

schreiben.

Berücksichtigt man schließlich die Vertauschungen zwischen den 14 anderen Atompaaren des Äthylens, so erhält man

(42)

$$-[(AB) (\varphi_1 t_{ab} \varphi_1) + (AC) (\varphi_1 t_{ac} \varphi_1) + \dots + (EF) (\varphi_1 t_{ef} \varphi_1)] = - \sum_{a,b} (AB) (\varphi_1 t_{ab} \varphi_1)$$

Die Summe ist also über alle Atompaare zu erstrecken.

Den ersten Bestandteil des Elementes M_{11} der Säkulardeterminante erhält man somit aus (36) und (42)

$$\int \psi_1 H \psi_1 d\tau = C (\varphi_1 \varphi_1) - \sum_{a,b} (AB) (\varphi_1 t_{ab} \varphi_1) \quad (43)$$

Um den zweiten Summanden des Elementes M_{11} zu ermitteln, kann die gleiche Überlegung gemacht werden. Statt der Austauschintegrale bekommt man hier die Δ -Integrale

$$\Delta_{ab} = \int u_a u_b u_c u_d u_e u_f \cdot T_{ab} u_a u_b u_c u_d u_e u_f d\tau, \quad (44)$$

wo T_{ab} die gleiche Bedeutung hat wie vorher. Auch hier sind im Fall des Äthylens den 15 Atompaaren 15 entsprechende Δ zu berücksichtigen.

Für das vollständige Element M_{11} der Säkulardeterminante erhält man schließlich

$$M_{11} = [C(\varphi_1 \varphi_1) - \sum_{a,b} (\varphi_1 t_{ab} \varphi_1) (AB)] - \varepsilon [(\varphi_1 \varphi_1) - \sum_{a,b} (\varphi_1 t_{ab} \varphi_1) \Delta_{ab}] \quad (45)$$

Genau dieselbe Ableitung kann aber auch mit den anderen Matrixelementen gemacht werden. Die Anzahl der Integrale (31) kann natürlich verschieden sein von der vorherigen, aber diese Zahl tritt in (45) in expliziter Form noch gar nicht auf, sondern wird erst nachträglich ermittelt werden. Formal ändert sich an dem Ausdruck nichts, wenn man ein beliebiges Molekül betrachtet. Somit kann man ganz allgemein für ein Element M_{ik} der Säkulardeterminante schreiben

$$M_{ik} = [C(\varphi_i \varphi_k) - \sum_{a,b} (\varphi_i t_{ab} \varphi_k) (AB)] - \varepsilon [(\varphi_i \varphi_k) - \sum_{a,b} (\varphi_i t_{ab} \varphi_k) \Delta_{ab}] \quad (46)$$

Selbstverständlich muß die Summation über alle Atompaare erstreckt werden.

12. Austauschoperationen und Skalarprodukte

In (46) haben wir zwar eine allgemeine Formel zur Berechnung der Matrixelemente der Säkulargleichung erhalten, jedoch sind die numerischen Werte der Integrale sowie ihrer Koeffizienten noch unbekannt. Es soll zunächst die Wirkung der Austauschoperatoren auf die verschiedenen Funktionen φ berechnet werden. Wie die Wirkung von T_{ab} auf ein Spinprodukt zu ermitteln ist, haben wir bereits in (35) gesehen. Ähnlich sollte man auch die übrigen Elektronenvertauschungen zwischen den Atomen A und B berechnen, denn $t_{ab} = \sum T_{ab}$ repräsentiert ja die Summe aller Vertauschungen von zwei Elektronen zwischen A und B. Diese Operationen sind gliedweise an den ausmultiplizierten Invarianten (30) durchzuführen. Das ist aber ein sehr umständliches Verfahren. Zum Glück kann die Wirkung der Austauschoperatoren viel einfacher dargestellt werden.

Nach Heitler wird die Austauschoperation t_{ab} direkt an den Spininvarianten vorgenommen nach folgender Regel: Je ein Valenzstrich, der von A ausgeht (oder dort endigt), vertauscht seinen Endpunkt (Ausgangspunkt) mit je einem Valenzstrich, der von B ausgeht (oder dort endigt). Der auf A und B bezogene Richtungssinn bleibt dabei unverändert. Ein Valenzstrich zwischen A und B vertauscht nur seine Richtung.

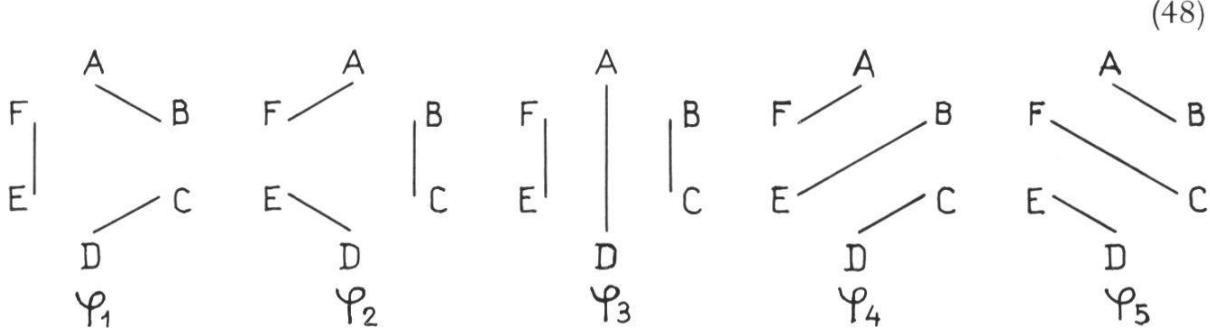
Algebraisch lässt sich diese Regel so formulieren

$$t_{ab}\varphi = -p_{ab}\varphi + \sum_{X,Y} p_{ax}p_{by}\varphi \cdot \frac{[AY][BX]}{[AX][BY]} \quad (47)$$

Hier ist φ eine der Spininvarianten, auf die der Operator t_{ab} wirken soll. p_{ab} ist die Anzahl Valenzstriche in φ zwischen den Atomen A und B. X und Y sind andere in φ auftretende Atome, mit denen A und B durch Valenzstriche verbunden sind. p_{ax} und p_{by} repräsentieren die Anzahl dieser Valenzstriche. Die Summation ist über alle Atome X und Y zu erstrecken mit Ausnahme von A und B.

Wegen der Wichtigkeit dieser Operationen für die ganze Energieberechnung sollen hier an zwei Beispielen die Rechnungen durchgeführt werden. Das erste ist ein System von sechs einelektronigen Atomen, das in der Mesomeriemethode auch zur Approximation der Energie des Benzols verwendet wird. Als zweites Beispiel sollen die Austauschoperationen des Äthylens angegeben werden.

Sechselektronensystem. Die unabhängige Basis besteht aus fünf Valenzdispositionen



Die Valenzstriche sind lexikographisch geordnet. Im ganzen sind 15 Wechselwirkungsintegrale und dementsprechend ebensoviele Austauschoperatoren zu berücksichtigen. Doch sollen hier nur die Wechselwirkungen zwischen Nachbaratomen (als Approximation des Benzols gedacht) berücksichtigt werden. Dann bleiben bloß die Operatoren t_{ab}

t_{bc} , t_{cd} , t_{de} , t_{ef} , t_{fa} übrig. Ihre Wirkung auf die erste Valenzdisposition φ_1 ergibt

$$\begin{aligned}
 t_{ab}([AB][CD][EF]) &= [BA][CD][EF] = -[AB][CD][EF] = -\varphi_1 \\
 t_{bc}([AB][CD][EF]) &= [DB][CA][EF] = +\varphi_{10} = \varphi_1 + \varphi_3 \\
 t_{cd}([AB][CD][EF]) &= [AB][DC][EF] = -[AB][CD][EF] = -\varphi_1 \quad (49) \\
 t_{de}([AB][CD][EF]) &= [AB][FD][EC] = +\varphi_6 = \varphi_1 + \varphi_5 \\
 t_{ef}([AB][CD][EF]) &= [AB][CD][FE] = -[AB][CD][EF] = -\varphi_1 \\
 t_{fa}([AB][CD][EF]) &= [AE][CD][BF] = +\varphi_8 = \varphi_1 + \varphi_4
 \end{aligned}$$

Die Anwendung der obigen Regel, sei es in der geometrischen oder algebraischen Form, ist hier äußerst einfach. Die Wirkung des Austauschoperators t_{bc} auf φ_1 besteht darin, daß die zwei Atome, die mit B und C verbunden sind, einfach ihre Plätze vertauschen: A nimmt den Platz von D ein und D kommt an Stelle von A. Wenn die zwei Atome auf die sich der Operator bezieht in der selben Klammer sind, wie z. B. in $t_{ab}[AB][CD][EF]$, so werden A und B ihre Plätze einfach vertauschen. Hier wurde übrigens von der Eigenschaft $[AB] = -[BA]$ Gebrauch gemacht

Mit den Operatoren t_{bc} , t_{de} , t_{fa} erhält man aus φ_1 Spininvarianten oder Valenzdispositionen φ_{10} , φ_6 , φ_8 die gar nicht zur unabhängigen Basis gehören. Diese müssen auf Grund der Relation (II. 28) auf die unabhängige Basis zurückgeführt werden

$$\begin{array}{c}
 \text{Diagram showing three configurations of atoms A, B, C, D, E, F in brackets } [AB][CD][EF] \\
 \text{1. Configuration: } A \rightarrow B, C \rightarrow D \\
 \text{2. Configuration: } A \rightarrow C, D \rightarrow B \\
 \text{3. Configuration: } A \rightarrow D, C \rightarrow B, \text{ with a crossed-out arrow from } A \rightarrow C \\
 \text{Sum: } [AB][CD][EF] + [AD][BC][EF] + [AC][DB][EF] = 0 \quad (50a)
 \end{array}$$

$$[AB][CD][EF] + [AD][BC][EF] + [AC][DB][EF] = 0 \quad (50b)$$

$$\varphi_1 + \varphi_3 - \varphi_{10} = 0 \quad (50c)$$

Es sei noch bemerkt, daß man häufig die Entkreuzungsoperationen (50) mehrmals anwenden muß, um alle bei den Austauschoperationen erhaltenen Invarianten auf die unabhängige Basis zurückzuführen.

Bei den anderen vier Valenzdispositionen sind die Austauschoperationen ebenso einfach wie oben. Es genügt also, wenn wir die Ergebnisse hier einfach zusammenstellen.

$$\begin{array}{lll}
t_{ab}\varphi_1 = -\varphi_1 & t_{ab}\varphi_2 = \varphi_2 + \varphi_5 & t_{ab}\varphi_3 = \varphi_1 + \varphi_3 \\
t_{bc}\varphi_1 = \varphi_1 + \varphi_3 & t_{bc}\varphi_2 = -\varphi_2 & t_{bc}\varphi_3 = -\varphi_3 \\
t_{cd}\varphi_1 = -\varphi_1 & t_{cd}\varphi_2 = \varphi_2 + \varphi_4 & t_{cd}\varphi_3 = \varphi_1 + \varphi_3 \\
t_{de}\varphi_1 = \varphi_1 + \varphi_5 & t_{de}\varphi_2 = -\varphi_2 & t_{de}\varphi_3 = \varphi_2 + \varphi_3 \\
t_{ef}\varphi_1 = -\varphi_1 & t_{ef}\varphi_2 = \varphi_2 + \varphi_3 & t_{ef}\varphi_3 = -\varphi_3 \\
t_{fa}\varphi_1 = \varphi_1 + \varphi_4 & t_{fa}\varphi_2 = -\varphi_2 & t_{fa}\varphi_3 = \varphi_2 + \varphi_3 \\
& t_{ab}\varphi_4 = \varphi_1 + \varphi_4 & t_{ab}\varphi_5 = -\varphi_5 \\
& t_{bc}\varphi_4 = \varphi_2 + \varphi_4 & t_{bc}\varphi_5 = \varphi_2 + \varphi_5 \\
& t_{cd}\varphi_4 = -\varphi_4 & t_{cd}\varphi_5 = \varphi_1 + \varphi_5 \\
& t_{de}\varphi_4 = \varphi_2 + \varphi_4 & t_{de}\varphi_5 = -\varphi_5 \\
& t_{ef}\varphi_4 = \varphi_1 + \varphi_4 & t_{ef}\varphi_5 = \varphi_1 + \varphi_5 \\
& t_{fa}\varphi_4 = -\varphi_4 & t_{fa}\varphi_5 = \varphi_2 + \varphi_5
\end{array} \tag{51}$$

Im zweiten Beispiel des Äthylens sind insgesamt auch 15 Wechselwirkungen, von denen wir nur diejenigen, die sich auf Nachbaratome beziehen, berücksichtigen wollen, also t_{ab} , t_{ae} , t_{af} , t_{bc} , t_{bd} , t_{cd} , t_{ef} . Die den sechs Valenzdispositionen entsprechenden Invarianten der unabhängigen Basis sind in (25) bereits angegeben. Berechnen wir die Wirkung der sieben Operatoren auf die erste Funktion

$$\begin{aligned}
t_{ab}([AB]^4[CD][EF]) &= 4[AB]^3[BA][CD][EF] = -4\varphi_1 \\
t_{ae}([AB]^4[CD][EF]) &= 4[AB]^3[AF][CD][EB] = -4\varphi_4 \\
t_{af}([AB]^4[CD][EF]) &= 4[AB]^3[AE][BF][CD] = -4\varphi_8 = +4(\varphi_1 + \varphi_4) \\
t_{bc}([AB]^4[CD][EF]) &= 4[AB]^3[DB][CA][EF] = -4\varphi_7 = +4(\varphi_1 + \varphi_5) \\
t_{bd}([AB]^4[CD][EF]) &= 4[AB]^3[CB][AD][EF] = -4\varphi_5 \\
t_{cd}([AB]^4[CD][EF]) &= [AB]^4[DC][EF] = -\varphi_1 \\
t_{ef}([AB]^4[CD][EF]) &= [AB]^4[CD][FE] = -\varphi_1
\end{aligned} \tag{52}$$

Für die Wirkung von t_{ab} erhält man ein analoges Resultat wie beim ersten Beispiel, mit dem Unterschied, daß hier das Austauschergebnis mit 4 multipliziert erscheint, weil in φ_1 vier Valenzstriche zwischen A und B liegen. Bei der Wirkung von t_{bc} , wo die zwei Atome B und C in verschiedenen Klammern sind, kann man ähnlich verfahren wie bei einwertigen Atomen. Schreibt man φ_1 in der Form $[AB][AB][AB][AB][CD][EF]$, so wird das mit B verbundene Atom A der ersten Klammer mit dem mit C verbundenen Atom D der fünften Klammer vertauscht werden, dann wird A der zweiten Klammer mit D der fünften Klammer vertauscht werden usw., im ganzen also sind vier Vertauschungsmöglichkeiten zu beachten, was zu oben angegebenem Resultat führt. Auf diese Weise können alle Austauschoperationen sehr einfach durchgeführt werden. Die Austauschoperationen der

anderen fünf Valenzdispositionen bieten auch keine Schwierigkeiten, nur müssen gewisse Entkreuzungen öfters vorgenommen werden. Wir geben für die anderen nur das Resultat an.

$$\begin{array}{lll}
 t_{ab}\varphi_2 = -4\varphi_2 & t_{ab}\varphi_3 = \varphi_2 - 2\varphi_3 & (53) \\
 t_{ae}\varphi_2 = 4(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5) & t_{ae}\varphi_3 = 3\varphi_3 - \varphi_5 + 3\varphi_6 \\
 t_{af}\varphi_2 = 4(\varphi_2 + \varphi_3) & t_{af}\varphi_3 = -\varphi_3 \\
 t_{bc}\varphi_2 = 4(\varphi_2 + \varphi_3) & t_{bc}\varphi_3 = -\varphi_3 \\
 t_{bd}\varphi_2 = 4(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5) & t_{bd}\varphi_3 = 3\varphi_3 - \varphi_4 + 3\varphi_6 \\
 t_{cd}\varphi_2 = \varphi_1 + \varphi_2 & t_{cd}\varphi_3 = \varphi_3 + \varphi_4 \\
 t_{ef}\varphi_2 = \varphi_1 + \varphi_2 & t_{ef}\varphi_3 = \varphi_3 + \varphi_5 \\
 \\
 t_{ab}\varphi_4 = \varphi_1 - 2\varphi_4 & t_{ab}\varphi_5 = \varphi_1 - 2\varphi_5 & t_{ab}\varphi_6 = \varphi_1 + 4\varphi_3 + 2\varphi_4 + 2\varphi_5 + 2\varphi_6 \\
 t_{ae}\varphi_4 = -\varphi_1 + 3\varphi_4 & t_{ae}\varphi_5 = -4\varphi_3 - 3\varphi_6 & t_{ae}\varphi_6 = -\varphi_6 \\
 t_{af}\varphi_4 = -\varphi_4 & t_{af}\varphi_5 = 4\varphi_3 + 4\varphi_5 + 3\varphi_6 & t_{af}\varphi_6 = -\varphi_6 \\
 t_{bc}\varphi_4 = 4\varphi_3 + 4\varphi_4 + 3\varphi_6 & t_{bc}\varphi_5 = -\varphi_5 & t_{bc}\varphi_6 = -\varphi_6 \\
 t_{bd}\varphi_4 = -4\varphi_3 - 3\varphi_6 & t_{bd}\varphi_5 = -\varphi_1 + 3\varphi_5 & t_{bd}\varphi_6 = -\varphi_6 \\
 t_{cd}\varphi_4 = -\varphi_4 & t_{cd}\varphi_5 = \varphi_1 + \varphi_5 & t_{cd}\varphi_6 = +\varphi_6 \\
 t_{ef}\varphi_4 = \varphi_1 + \varphi_4 & t_{ef}\varphi_5 = -\varphi_5 & t_{ef}\varphi_6 = +\varphi_6
 \end{array}$$

Wie wir soeben gesehen haben, erhält man bei der Berechnung der Austauschoperationen durchwegs lineare Ausdrücke von Spininvarianten. In der Formel (46) wird also in jeder Klammer ($\varphi_i t_{ab} \varphi_k$) das $t_{ab} \varphi_k$ ebenfalls durch einen linearen Ausdruck ersetzt, der selbstverständlich noch mit φ_i zu multiplizieren ist. D. h. nach der Berechnung der Austauschoperationen sind die Koeffizienten aller Integrale in (46) durch Skalarprodukte der Form ($\varphi_i \varphi_k$) gegeben, deren numerische Werte nun zu berechnen sind.

Betrachten wir zu diesem Zweck wiederum die vorigen zwei Beispiele. Beim Sechselektronensystem sind die Produkte der Funktionen $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \varphi_5$ zu ermitteln. Der direkteste Weg besteht darin, die Produktbildung gliedweise an den ausmultiplizierten Invarianten vorzunehmen bei gleichzeitiger Beachtung der Orthogonalitätsrelationen der Spinfunktionen. Die den Valenzbildern (48) entsprechenden ausmultiplizierten Spininvarianten sind

$$\begin{aligned}
 \varphi_1 &= \frac{1}{\sqrt{8}} [A_1 B_2 C_1 D_2 E_1 F_2 - A_2 B_1 C_1 D_2 E_1 F_2 - A_1 B_2 C_2 D_1 E_1 F_2 + A_2 B_1 C_2 D_1 E_1 F_2 \\
 &\quad - A_1 B_2 C_1 D_2 E_2 F_1 + A_2 B_1 C_1 D_2 E_2 F_1 + A_1 B_2 C_2 D_1 E_2 F_1 - A_2 B_1 C_2 D_1 E_2 F_1] \\
 \varphi_2 &= \frac{1}{\sqrt{8}} [A_1 B_1 C_2 D_1 E_2 F_2 - A_2 B_1 C_2 D_1 E_2 F_1 - A_1 B_2 C_1 D_1 E_2 F_2 + A_2 B_2 C_1 D_1 E_2 F_1 \\
 &\quad - A_1 B_1 C_2 D_2 E_1 F_2 + A_2 B_1 C_2 D_2 E_1 F_1 + A_1 B_2 C_1 D_2 E_1 F_2 - A_2 B_2 C_1 D_2 E_1 F_1]
 \end{aligned} \tag{54}$$

$$\begin{aligned}\varphi_3 &= \frac{1}{\sqrt{8}} [A_1 B_1 C_2 D_2 E_1 F_2 - A_2 B_1 C_2 D_1 E_1 F_2 - A_1 B_2 C_1 D_2 E_1 F_2 + A_2 B_2 C_1 D_1 E_1 F_2 \\ &\quad - A_1 B_1 C_2 D_2 E_2 F_1 + A_2 B_1 C_2 D_1 E_2 F_1 + A_1 B_2 C_1 D_2 E_2 F_1 - A_2 B_2 C_1 D_1 E_2 F_1] \\ \varphi_4 &= \frac{1}{\sqrt{8}} [A_1 B_1 C_1 D_2 E_2 F_2 - A_2 B_1 C_1 D_2 E_2 F_1 - A_1 B_2 C_1 D_2 E_1 F_2 + A_2 B_2 C_1 D_2 E_1 F_1 \\ &\quad - A_1 B_1 C_2 D_1 E_2 F_2 + A_2 B_1 C_2 D_1 E_2 F_1 + A_1 B_2 C_2 D_1 E_1 F_2 - A_2 B_2 C_2 D_1 E_1 F_1] \\ \varphi_5 &= \frac{1}{\sqrt{8}} [A_1 B_2 C_1 D_1 E_2 F_2 - A_2 B_1 C_1 D_1 E_2 F_2 - A_1 B_2 C_2 D_1 E_2 F_1 + A_2 B_1 C_2 D_1 E_2 F_1 \\ &\quad - A_1 B_2 C_1 D_2 E_1 F_2 + A_2 B_1 C_1 D_2 E_1 F_2 + A_1 B_2 C_2 D_2 E_1 F_1 - A_2 B_1 C_2 D_2 E_1 F_1]\end{aligned}$$

Den ersten Ausdruck z. B. erhält man durch Ausmultiplizieren von

$$\varphi_1 = [AB][CD][EF] = \frac{1}{\sqrt{2}}(A_1 B_2 - A_2 B_1) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(C_1 D_2 - C_2 D_1) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(E_1 F_2 - E_2 F_1)$$

Bei der Bildung des Produktes ($\varphi_1 \varphi_1$) auf Grund von (54) ergeben alle gemischten Teilprodukte Null wegen der Orthogonalität der Spinfunktionen, und die übrigen acht ergeben die Einheit. Das Gleiche gilt auch für $\varphi_2^2, \varphi_3^2, \varphi_4^2, \varphi_5^2$. Bei der Bildung des Produktes ($\varphi_1 \varphi_2$), um noch ein weiteres Beispiel zu nennen, sind nur zwei Teilprodukte gleich der Einheit, nämlich $A_1^2 B_2^2 C_1^2 D_2 E_1^2 F_2^2$ und $A_2^2 B_1^2 C_2^2 D_1 E_2^2 F_1^2$; alle anderen sind gleich Null. Man erhält für die numerischen Werte der verschiedenen Skalarprodukte dementsprechend

$$\begin{aligned}\varphi_1^2 &= \varphi_2^2 = \varphi_3^2 = \varphi_4^2 = \varphi_5^2 = 1 \\ \varphi_1 \varphi_3 &= \varphi_1 \varphi_4 = \varphi_1 \varphi_5 = \varphi_2 \varphi_3 = \varphi_2 \varphi_4 = \varphi_2 \varphi_5 = -\frac{1}{2} \\ \varphi_1 \varphi_2 &= \varphi_3 \varphi_4 = \varphi_3 \varphi_5 = \varphi_4 \varphi_5 = \frac{1}{4}\end{aligned}\tag{55}$$

Wie bei den Austauschoperationen ist auch hier diese direkte Berechnung der Skalarprodukte viel zu umständlich und kann bei größeren Systemen nicht in Frage kommen. Einfacher ist folgender Weg:

Oben erhielten wir für das Quadrat der Spininvarianten durchwegs die Einheit. Das Gleiche gilt aber auch für größere Systeme bestehend aus Atomen mit je einem Elektron: alle φ_i^2 sind gleich der Einheit. Die anderen erhält man auf Grund der Relation (50); indem man sie der Reihe nach mit $\varphi_1, \varphi_3, \varphi_{10}$ multipliziert, bekommt man die drei Gleichungen

$$\begin{aligned}(\varphi_1 \varphi_1) + (\varphi_3 \varphi_1) - (\varphi_{10} \varphi_1) &= 0 \\ (\varphi_1 \varphi_3) + (\varphi_3 \varphi_3) - (\varphi_{10} \varphi_3) &= 0 \\ (\varphi_1 \varphi_{10}) + (\varphi_3 \varphi_{10}) - (\varphi_{10} \varphi_{10}) &= 0\end{aligned}\tag{56}$$

Relationen von diesem Typus sind aber in genügender Anzahl vorhanden, um alle Skalarprodukte zu bestimmen, falls die φ_i^2 schon bekannt sind.

Im allgemeinen Fall, d. h. bei Systemen von Atomen mit mehreren Elektronen reichen die Relationen (56) nicht aus, um alle numerischen Werte der Skalarprodukte zu ermitteln. Aus den Austauschoperationen kann man aber in genügender Zahl weitere Relationen gewinnen, wenn man den hermitischen Charakter der Austauschoperatoren in Betracht zieht. Es gelten dann folgende weitere Beziehungen

$$\begin{aligned}\varphi_i t_{ab} \varphi_k &= \varphi_k t_{ab} \varphi_i \\ \varphi_i t_{bc} \varphi_k &= \varphi_k t_{bc} \varphi_i \\ \dots \dots \dots\end{aligned}\tag{57}$$

Bei Verwendung solcher Relationen kann man die Skalarprodukte auch in den etwas komplizierteren Fällen ermitteln. Es muß allerdings gleich bemerkt werden, daß die Rechnungen bei größeren Molekülen so weitläufig und unübersichtlich werden, daß die Ermittlung der $(\varphi_i \varphi_k)$ praktisch wieder unmöglich wird.

Bei kleineren Molekülen, wie in unserem vorher behandelten zweiten Beispiel des Äthylens, deren unabhängige Basis nur aus 6 Valenzdispositionen besteht, ist die numerische Berechnung der Skalarprodukte auf diesem Weg ohne Schwierigkeit durchführbar. Zu diesem Zweck nehmen wir zunächst an, daß $(\varphi_1 \varphi_1)$ auf 1 normiert ist. Die zweite Valenzdisposition φ_2 unterscheidet sich von φ_1 nur durch eine andere Verteilung der Valenzstriche zwischen den vier einvalentigen Atomen. Bei Systemen von Atomen mit je einem Elektron sind aber alle $(\varphi_i \varphi_i) = 1$, d. h. sie sind unabhängig von der Verteilung der Valenzstriche. Das Gleiche gilt auch hier, bezüglich der Valenzstriche, die ausschließlich zwischen einelektronigen Atomen disponiert sind; somit ist auch $(\varphi_2 \varphi_2) = 1$. Aus Symmetriegründen haben wir ferner

$$\varphi_4^2 = \varphi_5^2, \quad (\varphi_1 \varphi_4) = (\varphi_1 \varphi_5), \quad (\varphi_2 \varphi_4) = (\varphi_2 \varphi_5), \quad (\varphi_3 \varphi_4) = (\varphi_3 \varphi_5), \quad (\varphi_4 \varphi_6) = (\varphi_5 \varphi_6)$$

Die übrigen Werte werden nach (57) ermittelt:

$$\begin{aligned}(\varphi_4 t_{ab} \varphi_1) &= (\varphi_1 t_{ab} \varphi_4) : -4(\varphi_4 \varphi_1) = (\varphi_1 \varphi_1) - 2(\varphi_1 \varphi_4), \quad (\varphi_1 \varphi_4) = -\frac{1}{2} = (\varphi_1 \varphi_5) \\ (\varphi_3 t_{ab} \varphi_2) &= (\varphi_2 t_{ab} \varphi_3) : -4(\varphi_3 \varphi_2) = (\varphi_2 \varphi_2) - 2(\varphi_2 \varphi_3), \quad (\varphi_2 \varphi_3) = -\frac{1}{2} \\ (\varphi_4 t_{ae} \varphi_1) &= (\varphi_1 t_{ae} \varphi_4) : -4(\varphi_4 \varphi_4) = -(\varphi_1 \varphi_1) + 3(\varphi_1 \varphi_4), \quad (\varphi_4 \varphi_4) = \frac{5}{8} = (\varphi_5 \varphi_5)\end{aligned}\tag{58}$$

$$\begin{aligned}
(\varphi_3 t_{af} \varphi_2) = (\varphi_2 t_{af} \varphi_3) : & \quad 4(\varphi_3 \varphi_2) + 4(\varphi_3 \varphi_3) = -(\varphi_2 \varphi_3), \quad (\varphi_3 \varphi_3) = \frac{5}{8} \\
(\varphi_2 t_{cd} \varphi_1) = (\varphi_1 t_{cd} \varphi_2) : & \quad -2(\varphi_2 \varphi_1) = (\varphi_1 \varphi_1) + (\varphi_1 \varphi_2), \quad (\varphi_1 \varphi_2) = -\frac{1}{2} \\
(\varphi_3 t_{cd} \varphi_1) = (\varphi_1 t_{cd} \varphi_3) : & \quad -(\varphi_3 \varphi_1) = (\varphi_1 \varphi_3) + (\varphi_1 \varphi_4), \quad (\varphi_1 \varphi_3) = \frac{1}{4} \\
(\varphi_3 t_{cd} \varphi_2) = (\varphi_2 t_{cd} \varphi_3) : & \quad (\varphi_3 \varphi_1) + (\varphi_3 \varphi_2) = (\varphi_2 \varphi_3) + (\varphi_2 \varphi_4), \quad (\varphi_2 \varphi_4) = \frac{1}{4} = (\varphi_2 \varphi_5) \\
(\varphi_4 t_{cd} \varphi_3) = (\varphi_3 t_{cd} \varphi_4) : & \quad (\varphi_4 \varphi_3) + (\varphi_4 \varphi_4) = -(\varphi_3 \varphi_4), \quad (\varphi_3 \varphi_4) = -\frac{5}{6} = (\varphi_3 \varphi_5) \\
(\varphi_5 t_{cd} \varphi_4) = (\varphi_4 t_{cd} \varphi_5) : & \quad -(\varphi_5 \varphi_4) = (\varphi_4 \varphi_1) + (\varphi_4 \varphi_5), \quad (\varphi_4 \varphi_5) = \frac{1}{4} \\
(\varphi_4 t_{bd} \varphi_1) = (\varphi_1 t_{bd} \varphi_4) : & \quad -4(\varphi_4 \varphi_5) = -4(\varphi_1 \varphi_3) - 3(\varphi_1 \varphi_6), \quad (\varphi_1 \varphi_6) = 0 \\
(\varphi_6 t_{ae} \varphi_1) = (\varphi_1 t_{ae} \varphi_6) : & \quad -4(\varphi_6 \varphi_4) = -(\varphi_1 \varphi_6), \quad (\varphi_4 \varphi_6) = 0 = (\varphi_5 \varphi_6) \\
(\varphi_6 t_{ab} \varphi_2) = (\varphi_2 t_{ab} \varphi_6) : & \quad -4(\varphi_6 \varphi_2) = (\varphi_2 \varphi_1) + 4(\varphi_2 \varphi_3) + 2(\varphi_2 \varphi_4) + 2(\varphi_2 \varphi_5) + 2(\varphi_2 \varphi_6), \quad (\varphi_2 \varphi_6) = \frac{1}{4} \\
(\varphi_5 t_{af} \varphi_3) = (\varphi_3 t_{af} \varphi_5) : & \quad -(\varphi_5 \varphi_3) = 4(\varphi_3 \varphi_3) + 4(\varphi_3 \varphi_5) + 3(\varphi_3 \varphi_6), \quad (\varphi_3 \varphi_6) = -\frac{5}{16} \\
(\varphi_6 t_{bd} \varphi_4) = (\varphi_4 t_{bd} \varphi_6) : & \quad -4(\varphi_6 \varphi_3) - 3(\varphi_6 \varphi_6) = -(\varphi_4 \varphi_6), \quad (\varphi_6 \varphi_6) = \frac{5}{12}
\end{aligned}$$

Nach dem die Berechnung der Austauschoperationen und der Skalarprodukte bekannt ist, sollten auch die verschiedenen Integrale C, (AB) und Δ_{ab} ermittelt werden. Damit würden alle Bestandteile der allgemeinen Formel explizite verfügbar sein. Eine direkte Berechnung dieser Größen ist bei dem heutigen Stand der Theorie nicht möglich. Man ist gezwungen, sie auf Grund von thermochemischen Daten festzulegen. Wir geben hier die Werte der Coulomb- und Austauschintegrale, die von Heitler¹ für die Berechnung der Energie von Kohlenwasserstoffen verwendet wurden

| | C | (AB) | C + (AB) |
|-------|----|------|----------|
| C – C | 44 | 88 | |
| C – H | 77 | 63 | |
| H – H | | | 11,5 |

Die Buchstaben der ersten Kolonne sind chemische Symbole. Alle Werte sind in kcal/mol ausgedrückt. Im Fall der H–H Wechselwirkung ist nur die Summe der Coulomb- und Austauschintegrale bekannt. Es sei noch bemerkt, daß diese Werte sich auf eine Verdampfungs-

¹ W. HEITLER, Helv. 38, 5 (1955).

wärme des Diamanten von 170 kcal beziehen. Die Δ – Integrale werden bei der Energieberechnung meistens vernachlässigt.

13. Aufstellung der Säkular- und Bindungsgleichung

Die Energieberechnung ist nun soweit vorbereitet, daß die Säkular-determinante aufgestellt werden kann. Betrachten wir den Fall des Sechselektronensystems.

Wie bereits erwähnt, werden Systeme von Atomen mit je einem Elektron in der Mesomeriemethode häufig zur Approximation der Energie konjugierter Moleküle verwendet. Durch diese radikale Vereinfachung des Problems wird erreicht, daß auch die Energieberechnung größerer Moleküle, wie z. B. Benzol, Naphtalin usw., der Rechnung zugänglich wird. Selbstverständlich können die so erhaltenen Energien nur als Relativwerte eine Bedeutung haben, die man nicht ohne weiteres mit den experimentell erhaltenen Bildungsenergien vergleichen kann. Trotzdem können solche Rechnungen von Interesse sein, z. B. für die Beurteilung der Beständigkeit der betreffenden Moleküle.

In dieser Approximation wird also die Energie des Benzols mit einem System von sechs einelektronigen Atomen berechnet. Um das Problem aber noch weiter zu vereinfachen, vernachlässigt man auch die verschiedenen Δ – Integrale, die in (46) vorkommen. Eine weitere Vereinfachung besteht darin, daß man statt der 15 theoretisch möglichen Wechselwirkungen nur diejenigen zwischen Nachbaratomen betrachtet; die anderen sind als weniger wichtig vernachlässigt. Es bleiben also nur die sechs Austauschintegrale (AB), (BC), (CD), (DE), (EF) und (FA) übrig. Unter dieser Voraussetzung haben wir nach der Störungsrechnung folgendes Gleichungssystem zu lösen:

$$\begin{aligned} M_{11}c_1 + M_{12}c_2 + M_{13}c_3 + M_{14}c_4 + M_{15}c_5 &= 0 \\ M_{21}c_1 + M_{22}c_2 + M_{23}c_3 + M_{24}c_4 + M_{25}c_5 &= 0 \\ \dots & \\ M_{51}c_1 + M_{52}c_2 + M_{53}c_3 + M_{54}c_4 + M_{55}c_5 &= 0 \end{aligned} \quad (59)$$

Die entsprechende Säkulardeterminante lautet

$$\left| \begin{array}{ccccc} M_{11} & M_{12} & \dots & M_{15} \\ M_{21} & M_{22} & \dots & M_{25} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ M_{51} & M_{52} & \dots & M_{55} \end{array} \right| = 0 \quad (60)$$

Die Elemente M_{ik} der Säkulardeterminante werden nach (46) berechnet. Unter Beachtung der obigen Voraussetzungen sind sie durch Ausdrücke der Form (61) gegeben.

$$\begin{aligned}
 M_{11} &= (\varphi_1\varphi_1) C - [(\varphi_1 t_{ab}\varphi_1) (AB) + (\varphi_1 t_{bc}\varphi_1) (BC) + (\varphi_1 t_{cd}\varphi_1) (CD) + \\
 &\quad + (\varphi_1 t_{de}\varphi_1) (DE) + (\varphi_1 t_{ef}\varphi_1) (EF) + (\varphi_1 t_{fa}\varphi_1) (FA)] - \varepsilon (\varphi_1\varphi_1) \\
 M_{12} &= (\varphi_1\varphi_2) C - [(\varphi_1 t_{ab}\varphi_2) (AB) + (\varphi_1 t_{bc}\varphi_2) (BC) + (\varphi_1 t_{cd}\varphi_2) (CD) + \\
 &\quad + (\varphi_1 t_{de}\varphi_2) (DE) + (\varphi_1 t_{ef}\varphi_2) (EF) + (\varphi_1 t_{fa}\varphi_2) (FA)] - \varepsilon (\varphi_1\varphi_2) \\
 &\dots
 \end{aligned} \tag{61}$$

Führt man hier zunächst die Ergebnisse der Austauschoperationen (51) ein, so entstehen Ausdrücke, in denen alle Koeffizienten der Integrale durch Skalarprodukte repräsentiert sind:

$$\begin{aligned}
 M_{11} &= (\varphi_1\varphi_1)C - \{ -(\varphi_1\varphi_1) (AB) + [(\varphi_1\varphi_1) + (\varphi_1\varphi_3)] (BC) - (\varphi_1\varphi_1) (CD) \\
 &\quad + [(\varphi_1\varphi_1) + (\varphi_1\varphi_5)] (DE) - (\varphi_1\varphi_1) (EF) + [(\varphi_1\varphi_1) + (\varphi_1\varphi_4)] (FA) \} - \varepsilon (\varphi_1\varphi_1) \\
 M_{12} &= (\varphi_1\varphi_2)C - \{ [(\varphi_1\varphi_2) + (\varphi_1\varphi_5)] (AB) - (\varphi_1\varphi_2) (BC) + [(\varphi_1\varphi_2) + (\varphi_1\varphi_4)] (CD) \\
 &\quad - (\varphi_1\varphi_2) (DE) + [(\varphi_1\varphi_2) + (\varphi_1\varphi_3)] (EF) - (\varphi_1\varphi_2) (FA) \} - \varepsilon (\varphi_1\varphi_2) \\
 &\dots
 \end{aligned} \tag{62}$$

Die Einführung der numerischen Werte der Skalarprodukte (55) ergibt die Elemente der Säkulardeterminante, in denen neben ε nur noch die Integrale unbestimmt sind.

$$\begin{aligned}
 M_{11} &= C + (AB) - \frac{1}{2}(BC) + (CD) - \frac{1}{2}(DE) + (EF) - \frac{1}{2}(FA) - \varepsilon \\
 M_{12} &= \frac{1}{4}C + \frac{1}{4}(AB) + \frac{1}{4}(BC) + \frac{1}{4}(CD) + \frac{1}{4}(DE) + \frac{1}{4}(EF) + \frac{1}{4}(FA) - \frac{1}{4}\varepsilon \\
 M_{13} &= -\frac{1}{2}C - \frac{1}{2}(AB) - \frac{1}{2}(BC) - \frac{1}{2}(CD) + \frac{1}{4}(DE) - \frac{1}{2}(EF) + \frac{1}{4}(FA) + \frac{1}{2}\varepsilon \\
 M_{14} &= -\frac{1}{2}C - \frac{1}{2}(AB) + \frac{1}{4}(BC) - \frac{1}{2}(CD) + \frac{1}{4}(DE) - \frac{1}{2}(EF) - \frac{1}{2}(FA) + \frac{1}{2}\varepsilon \\
 M_{15} &= -\frac{1}{2}C - \frac{1}{2}(AB) + \frac{1}{4}(BC) - \frac{1}{2}(CD) - \frac{1}{2}(DE) - \frac{1}{2}(EF) + \frac{1}{4}(FA) + \frac{1}{2}\varepsilon \\
 M_{22} &= C - \frac{1}{2}(AB) + (BC) - \frac{1}{2}(CD) + (DE) - \frac{1}{2}(EF) + (FA) - \varepsilon \\
 M_{23} &= -\frac{1}{2}C + \frac{1}{4}(AB) - \frac{1}{2}(BC) + \frac{1}{4}(CD) - \frac{1}{2}(DE) - \frac{1}{2}(EF) - \frac{1}{2}(FA) + \frac{1}{2}\varepsilon \\
 M_{24} &= -\frac{1}{2}C + \frac{1}{4}(AB) - \frac{1}{2}(BC) - \frac{1}{2}(CD) - \frac{1}{2}(DE) + \frac{1}{4}(EF) - \frac{1}{2}(FA) + \frac{1}{2}\varepsilon \\
 M_{25} &= -\frac{1}{2}C - \frac{1}{2}(AB) - \frac{1}{2}(BC) + \frac{1}{4}(CD) - \frac{1}{2}(DE) + \frac{1}{4}(EF) - \frac{1}{2}(FA) + \frac{1}{2}\varepsilon \\
 M_{33} &= C - \frac{1}{2}(AB) + (BC) - \frac{1}{2}(CD) - \frac{1}{2}(DE) + (EF) - \frac{1}{2}(FA) - \varepsilon \\
 M_{34} &= \frac{1}{4}C + \frac{1}{4}(AB) + \frac{1}{4}(BC) + \frac{1}{4}(CD) + \frac{1}{4}(DE) + \frac{1}{4}(EF) + \frac{1}{4}(FA) - \frac{1}{4}\varepsilon \\
 M_{35} &= \frac{1}{4}C + \frac{1}{4}(AB) + \frac{1}{4}(BC) + \frac{1}{4}(CD) + \frac{1}{4}(DE) + \frac{1}{4}(EF) + \frac{1}{4}(FA) - \frac{1}{4}\varepsilon \\
 M_{44} &= C - \frac{1}{2}(AB) - \frac{1}{2}(BC) + (CD) - \frac{1}{2}(DE) - \frac{1}{2}(EF) + (FA) - \varepsilon \\
 M_{45} &= \frac{1}{4}C + \frac{1}{4}(AB) + \frac{1}{4}(BC) + \frac{1}{4}(CD) + \frac{1}{4}(DE) + \frac{1}{4}(EF) + \frac{1}{4}(FA) - \frac{1}{4}\varepsilon \\
 M_{55} &= C + (AB) - \frac{1}{2}(BC) - \frac{1}{2}(CD) + (DE) - \frac{1}{2}(EF) - \frac{1}{2}(FA) - \varepsilon
 \end{aligned} \tag{63}$$

Die Säkulardeterminante (60) ist symmetrisch in Bezug auf die Hauptdiagonale. In (63) sind somit nur Elemente der Hauptdiagonale und die von ihr rechts stehenden Elemente angegeben.

Die Atomabstände zwischen Nachbaratomen des Benzols sind überall gleich groß. Anderseits sind die Austauschintegrale Funktionen der Atomabstände, die somit gleichgesetzt werden können $(AB) = (BC) = (CD) = (DE) = (EF) = (FA) = A$. Setzen wir ferner $X = \frac{C - \epsilon}{A}$, so kann die Determinante (60) in der Form (60a) geschrieben werden.

$$\begin{vmatrix} X + \frac{3}{2} & \frac{1}{4}X + \frac{3}{2} & -\frac{1}{2}X - \frac{3}{2} & -\frac{1}{2}X - \frac{3}{2} & -\frac{1}{2}X - \frac{3}{2} \\ \frac{1}{4}X + \frac{3}{2} & X + \frac{3}{2} & -\frac{1}{2}X - \frac{3}{2} & -\frac{1}{2}X - \frac{3}{2} & -\frac{1}{2}X - \frac{3}{2} \\ -\frac{1}{2}X - \frac{3}{2} & -\frac{1}{2}X - \frac{3}{2} & X & \frac{1}{4}X + \frac{3}{2} & \frac{1}{4}X + \frac{3}{2} \\ -\frac{1}{2}X - \frac{3}{2} & -\frac{1}{2}X - \frac{3}{2} & \frac{1}{4}X + \frac{3}{2} & X & \frac{1}{4}X + \frac{3}{2} \\ -\frac{1}{2}X - \frac{3}{2} & -\frac{1}{2}X - \frac{3}{2} & \frac{1}{4}X + \frac{3}{2} & \frac{1}{4}X + \frac{3}{2} & X \end{vmatrix} = 0 \quad (60a)$$

Die Ausrechnung der Determinante ergibt eine Gleichung fünften Grades mit fünf Wurzeln. Im Fall von Systemen von einelektronigen Atomen können die Wurzeln berechnet werden, ohne daß die numerischen Werte der Integrale bekannt sind.

Die Berechnung der Determinante erfolgt am besten mit Rechenmaschinen. Im obigen Fall kann man zwar durch einige Umformungen (60a) in einfachere überführen, wie wir das bei der sogenannten Bindungsdeterminante noch zeigen werden. Doch sind solche Umformungen bei größeren Systemen viel zu kompliziert, um praktisch von Bedeutung zu sein.

Nach der Gleichung (46) können also die Elemente der Säkular determinante berechnet werden, insofern man die Austauschoperationen, die Skalarprodukte sowie die Coulomb- und Austauschintegrale kennt; die Δ -Integrale werden ja meistens bei der Energieberechnung vernachlässigt. Falls man sich allein für die Energie des Moleküls interessiert und die Berechnung der Elektronenverteilung zur Seite läßt, ist es vorteilhaft, die Säkulargleichung (59) durch ein ihr äquivalentes Gleichungssystem, die sogenannte Bindungsgleichung zuersetzen, deren Handhabung bedeutend einfacher wird, ohne die Werte der Störungsenergie zu verändern.

Die Bindungsgleichung hat den großen Vorteil, daß zu ihrer Aufstellung nur die Berechnung der Austauschoperationen und die Kenntnis der Integrale vorausgesetzt werden müssen; die Skalarprodukte

treten in ihr überhaupt nicht auf. Die Determinante der Bindungsgleichung ist zwar im Gegensatz zur Säkular determinante nicht symmetrisch; sie hat aber den weiteren Vorteil, daß die überwiegende Zahl ihrer Elemente – vor allem bei größeren Systemen – verschwinden, was vom rechnerischen Standpunkt selbstverständlich eine große Vereinfachung darstellt.

Zur Aufstellung der Bindungsgleichung geht man wieder von einer unabhängigen Basis der Eigenfunktionen (II. 26) aus. Um die Überlegungen möglichst einfach zu gestalten, betrachten wir wieder das Beispiel des Systems von vier Atomen mit je einem Valenzelektron.

Im ersten Bestandteil des Gleichungssystems (6), d. h. in

$$\int \psi_1 H \psi_1 d\tau \quad (10)$$

repräsentiert die Funktion ψ_1 rechts und links von H eine vollständige Moleküleigenfunktion (II. 26) mit den 24 Permutationen der Elektronen und mit den vier Spinfunktionen (11a), die der Valenzdisposition in (3) entsprechen. Statt ψ_1 führen wir links von H die Partiallösung des Vierelektronensystems

$$u_a(1) u_b(2) u_c(3) u_d(4) \quad (64)$$

ein, was übrigens schon in (16) durchgeführt ist, mit dem Unterschied, daß jetzt auch die Spinfunktion $\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4)$ wegfällt. Die Rolle der Spinfunktion war ja eigentlich die Berücksichtigung der Nichtunterscheidbarkeit der Elektronen im Zusammenhang mit dem Pauli-prinzip, was hier aber bereits erfüllt ist, so daß eine Multiplikation mit der Spinlosen Funktion erlaubt wird. Statt (13) erhält man somit den Ausdruck

$$\int u_a(1) u_b(2) u_c(3) u_d(4) H (\psi_A - \psi_B - \psi_C + \psi_D) d\tau \quad (13a)$$

oder vier Integrale vom Typus

$$\int u_a(1) u_b(2) u_c(3) u_d(4) H \frac{1}{\sqrt{4!}} \sum Q_Q u_a(1) u_b(2) u_c(3) u_d(4) \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4) d\tau$$

mit den verschiedenen Spinanteilen (11a).

Durchläuft man die Reihe der entsprechenden Überlegungen bis Gleichung (23), so erhält man für den vollständigen Koeffizienten von c_1 der ersten Gleichung (6) statt (23) den Ausdruck

(65)

$$\varphi_1 C - [(AB)t_{ab}\varphi_1 + (AC)t_{ac}\varphi_1 + (AD)t_{ad}\varphi_1 + (BC)t_{bc}\varphi_1 + (BD)t_{bd}\varphi_1 + (CD)t_{cd}\varphi_1] - \varepsilon[\varphi_1 - \{\Delta_{ab}t_{ab}\varphi_1 + \Delta_{ac}t_{ac}\varphi_1 + \Delta_{ad}t_{ad}\varphi_1 + \Delta_{bc}t_{bc}\varphi_1 + \Delta_{bd}t_{bd}\varphi_1 + \Delta_{cd}t_{cd}\varphi_1\}]$$

Eine analoge Überlegung ergibt für den Koeffizienten von c_2 derselben Gleichung (6)

(66)

$$\varphi_2 C - [(AB)t_{ab}\varphi_2 + (AC)t_{ac}\varphi_2 + (AD)t_{ad}\varphi_2 + (BC)t_{bc}\varphi_2 + (BD)t_{bd}\varphi_2 + (CD)t_{cd}\varphi_2] - \varepsilon[\varphi_2 - \{\Delta_{ab}t_{ab}\varphi_2 + \Delta_{ac}t_{ac}\varphi_2 + \Delta_{ad}t_{ad}\varphi_2 + \Delta_{bc}t_{bc}\varphi_2 + \Delta_{bd}t_{bd}\varphi_2 + \Delta_{cd}t_{cd}\varphi_2\}]$$

Indem wir die Δ – Integrale vernachlässigen und nur Wechselwirkungen zwischen Nachbaratomen betrachten, erhält man für die erste Gleichung (6)

$$\{(C - \varepsilon)\varphi_1 - [(AB)t_{ab}\varphi_1 + (BC)t_{bc}\varphi_1 + (CD)t_{cd}\varphi_1 + (DA)t_{da}\varphi_1]\}c_1 + \{(C - \varepsilon)\varphi_2 - [(AB)t_{ab}\varphi_2 + (BC)t_{bc}\varphi_2 + (CD)t_{cd}\varphi_2 + (DA)t_{da}\varphi_2]\}c_2 = 0 \quad (67)$$

Die zweite Gleichung (6) liefert dieselbe Relation.

Diese können wir jetzt nach φ_1 und φ_2 ordnen, nachdem die Austauschoperationen berechnet sind. Das ergibt

(68)

$$\{[(C - \varepsilon) + (AB) - (BC) + (CD) - (DA)]c_1 + [-(AB) - (CD)]c_2\}\varphi_1 + \{[-(BC) - (DA)]c_1 + [(C - \varepsilon) - (AB) + (BC) - (CD) + (DA)]c_2\}\varphi_2 = 0$$

Die Spinfunktionen φ_1 und φ_2 sind linear unabhängig. Das heißt aber, daß eine Relation $a_1 \varphi_1 + a_2 \varphi_2 = 0$, wo a_1 und a_2 irgendwelche Konstanten sind, nur dann erfüllt ist, wenn die a_i verschwinden. Aus (68) erhalten wir somit ein System von zwei Gleichungen für die Unbekannten c_1 und c_2 .

$$\begin{aligned} &[(C - \varepsilon) + (AB) - (BC) + (CD) - (DA)]c_1 + [-(AB) - (CD)]c_2 = 0 \\ &[-(BC) - (DA)]c_1 + [(C - \varepsilon) - (AB) + (BC) - (CD) + (DA)]c_2 = 0 \end{aligned} \quad (69)$$

Dieses System von homogenen linearen Gleichungen ist aber nur dann erfüllt, wenn die Determinante der Koeffizienten verschwindet. Durch Nullsetzen dieser Determinante erhält man dieselben ε -Werte wie aus der Säkulardeterminante.

Die gesuchte Energie kann aber auch dann noch berechnet werden, wenn man statt c_1 und c_2 die φ_1 und φ_2 als Unbekannte betrachtet.

Die Gleichung (67) ist nämlich auch dann befriedigt, wenn folgende Gleichungen erfüllt sind.

$$\begin{aligned}(C - \varepsilon)\varphi_1 - [(AB)t_{ab}\varphi_1 + (BC)t_{bc}\varphi_1 + (CD)t_{cd}\varphi_1 + (DA)t_{da}\varphi_1] &= 0 \\ (C - \varepsilon)\varphi_2 - [(AB)t_{ab}\varphi_2 + (BC)t_{bc}\varphi_2 + (CD)t_{cd}\varphi_2 + (DA)t_{da}\varphi_2] &= 0\end{aligned}\quad (70)$$

Dies sind die sogenannten Bindungsgleichungen im einfachsten Fall von vier einvalentigen Atomen.

Was wir hier für vier Elektronen erhalten haben, kann auch im allgemeinen Fall verwendet werden. Die allgemeine Form der Bindungsgleichung, gültig für Systeme von ein- und mehrvalentigen Atomen, schreiben wir nach (HRW) in der Form

$$\varepsilon(1 - \sum_{a,b} \Delta_{ab} t_{ab}) \varphi_k = (C - \sum_{a,b} (AB)t_{ab}) \varphi_k \quad (71)$$

Das ist ein System von f linearen Gleichungen für die f Unbekannten φ_k , wo f die Anzahl Valenzdispositionen repräsentiert. Sind die Austauschoperationen berechnet, so erhält man aus (71) die Bindungsdeterminante, deren Nullsetzen die Energie liefert.

Wir wollen die Nützlichkeit von (71) durch ein Beispiel illustrieren¹. Betrachten wir zu diesem Zweck das Sechselektronensystem mit seinen Wechselwirkungen zwischen den Nachbaratomen, indem wir die Δ -Integrale vernachlässigen. Aus (71) erhält man bei Beachtung von (51) die fünf Gleichungen

$$\begin{aligned}(C - \varepsilon)\varphi_1 + (AB)\varphi_1 - (BC)(\varphi_1 + \varphi_3) + (CD)\varphi_1 - (DE)(\varphi_1 + \varphi_5) \\ + (EF)\varphi_1 - (FA)(\varphi_1 + \varphi_4) &= 0 \\ (C - \varepsilon)\varphi_2 - (AB)(\varphi_2 + \varphi_5) + (BC)\varphi_2 - (CD)(\varphi_2 + \varphi_4) + (DE)\varphi_2 \\ - (EF)(\varphi_2 + \varphi_3) + (FA)\varphi_2 &= 0 \\ (C - \varepsilon)\varphi_3 - (AB)(\varphi_1 + \varphi_3) + (BC)\varphi_3 - (CD)(\varphi_1 + \varphi_3) - (DE)(\varphi_2 + \varphi_3) \\ + (EF)\varphi_3 - (FA)(\varphi_2 + \varphi_3) &= 0 \quad (72) \\ (C - \varepsilon)\varphi_4 - (AB)(\varphi_1 + \varphi_4) - (BC)(\varphi_2 + \varphi_4) + (CD)\varphi_4 - (DE)(\varphi_2 + \varphi_4) \\ - (EF)(\varphi_1 + \varphi_4) + (FA)\varphi_4 &= 0 \\ (C - \varepsilon)\varphi_5 - (AB)\varphi_5 - (BC)(\varphi_2 + \varphi_5) - (CD)(\varphi_1 + \varphi_5) + (DE)\varphi_5 \\ - (EF)(\varphi_1 + \varphi_5) - (FA)(\varphi_2 + \varphi_5) &= 0\end{aligned}$$

Da alle Austauschintegrale gleich sind, können wir sie mit A bezeichnen und wie bei der Säkulargleichung $(C - \varepsilon)/A = X$ setzen.

¹ Vgl. auch G. W. WHELAND, Journal of Chemical Physics, 3, 230 (1935).

$$\begin{array}{ccccc}
 X\varphi_1 + 0 & -\varphi_3 & -\varphi_4 & -\varphi_5 & = 0 \\
 0 + X\varphi_2 - \varphi_3 & & -\varphi_4 & -\varphi_5 & = 0 \\
 -2\varphi_1 - 2\varphi_2 + (X-2)\varphi_3 + 0 & & + 0 & + 0 & = 0 \\
 -2\varphi_1 - 2\varphi_2 + 0 & & +(X-2)\varphi_4 + 0 & & = 0 \\
 -2\varphi_1 - 2\varphi_2 + 0 & & + 0 & + (X-2)\varphi_5 & = 0
 \end{array} \quad (73)$$

Die entsprechende Bindungsdeterminante ist durch (74) gegeben

$$\left| \begin{array}{ccccc}
 X & 0 & -1 & -1 & -1 \\
 0 & X & -1 & -1 & -1 \\
 -2 & -2 & X-2 & 0 & 0 \\
 -2 & -2 & 0 & X-2 & 0 \\
 -2 & -2 & 0 & 0 & X-2
 \end{array} \right| = 0 \quad (74)$$

Diese Determinante kann durch einige einfache Umformungen direkt berechnet werden. Addiert man z. B. die zweite Zeile mit negativem Vorzeichen zu der ersten, so erhält man (75). Addition der ersten Kolonne (75) zur zweiten ergibt (76).

$$(75) \quad \left| \begin{array}{ccccc}
 X-X & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & X & -1 & -1 & -1 \\
 -2 & -2 & X-2 & 0 & 0 \\
 -2 & -2 & 0 & X-2 & 0 \\
 -2 & -2 & 0 & 0 & X-2
 \end{array} \right| = \left| \begin{array}{ccccc}
 X & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & X & -1 & -1 & -1 \\
 -2 & -4 & X-2 & 0 & 0 \\
 -2 & -4 & 0 & X-2 & 0 \\
 -2 & -4 & 0 & 0 & X-2
 \end{array} \right| = 0 \quad (76)$$

Durch analoge Umformungen erhält man schließlich die fünf Wurzeln

$$X = 2, \quad X = 2, \quad X = 0, \quad X = 1 + \sqrt{13}, \quad X = 1 - \sqrt{13} \quad (77)$$

oder die fünf gesuchten Energiewerte (I. 35) (hier mit ε_i bezeichnet) für die Störung erster Ordnung.

$$\begin{array}{ll}
 \varepsilon_1 = C + 2,6055A & \varepsilon_4 = C - 2A \\
 \varepsilon_2 = C + 0 & \varepsilon_5 = C - 4,6055A \\
 \varepsilon_3 = C - 2A &
 \end{array} \quad (77a)$$

Die Bindungsdeterminante des Äthylens, um noch ein zweites Beispiel zu erwähnen, läßt sich ohne weiteres mit den Angaben (52) und (53) konstruieren. Falls man nur die Wechselwirkungen zwischen den Kohlenstoffatomen und diejenigen zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen betrachtet, erhält man die Determinante (79). Wie man sieht, zerfällt diese in drei einreihige und eine dreireihige Determinante. Bemerkenswert an diesem System ist, daß die Wurzeln der

dreireihigen Determinante auch aus dem einfacheren System von zwei viervalentigen und zwei zweivalentigen Atomen berechnet werden können. Man kann also das ursprüngliche Modell des Äthylens (78a) durch (78b)



ersetzen. Von dieser Vereinfachung werden wir bei der Berechnung der Elektronenverteilung im Abschnitt 15 Gebrauch machen.

$$\left| \begin{array}{cccccc} X+4C-8B & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -8B & X+4C-16B & -16B & -8B & -8B & 0 \\ 0 & -C & X+2C-4B & B & B & -6B \\ B-C & 0 & 0 & X+2C-6B & 0 & 0 \\ B-C & 0 & 0 & 0 & X+2C-6B & 0 \\ -C & 0 & -4C & -2C & -2C & X-2C+4B \end{array} \right| = 0 \quad (79)$$

X ist hier die Differenz zwischen dem Coulombintegral und der Energie ϵ , während C und B Austauschintegrale zwischen den Kohlenstoffatomen bzw. zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen repräsentieren.

IV. Berechnung der Elektronenverteilung

14. Elektronenverteilung eines Systems von Atomen mit je einem Valenzelektron ¹

Die grundlegende Beziehung der Quantenmechanik zur Berechnung der Elektronenverteilung in stationärem Zustand ist gegeben durch

$$\psi\psi^* d\tau \quad (1)$$

Hier ist ψ eine von den Koordinaten abhängige und ψ^* die zu ψ konjugiert-komplexe Funktion. Da wir ausschließlich mit reellen Funktionen zu tun haben, kann man statt (1) auch

$$\psi\psi d\tau = \psi\psi d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \dots \quad (2)$$

¹ O. KLEMENT, Helv. Chim. Acta, 34, 1368, 2230 (1951).