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.

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: 11.12.2025

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

Die allgemeine Mesomeriemethode

Spinvalenzverfahren

von O. Klement
Institut für physikalische Chemie der Universität Fribourg

1. Einleitung

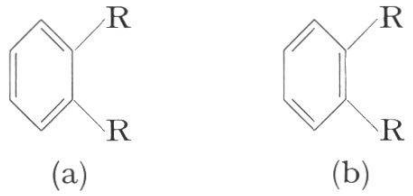
Die chemischen Konstitutionsformeln, deren Grundlagen schon vor hundert Jahren ausgearbeitet worden sind, werden bekanntlich noch heute in der Experimentalchemie in ihrer ursprünglichen Form verwendet. Betrachtet man ihren Werdegang etwas näher, so kann man die folgenden Entwicklungstadien der Strukturformel unterscheiden.

Zunächst handelte es sich um die Festlegung einer, man könnte sagen, «Elementenformel», die die chemischen Symbole der Elemente ohne Index enthält, und deren Aufstellung experimentell selbstverständlich auf die qualitative Analyse hinausläuft. In diesem Stadium der Entwicklung sind z. B. alle Kohlenwasserstoffe durch die Formel CH repräsentiert. Der nächste Schritt in der Vervollständigung der chemischen Formel war die Aufstellung der noch heute manchmal verwendeten Bruttoformel, mit deren Hilfe man bereits in der Lage ist, die verschiedenen Kohlenwasserstoffe wie Paraffine, Olefine usw. voneinander zu unterscheiden. Im dritten und letzten Entwicklungsstadium hat man die Struktur- oder Konstitutions- oder Valenzformel aufgestellt, und zwar in der Gestalt, in der sie noch heute zur Anwendung kommt. Diese sind schon soweit entwickelt, daß sie ermöglichen, beispielsweise die Existenz der Isomeren zu erklären. Es ist übrigens allgemein bekannt, daß die großartige Entwicklung der synthetischen organischen Chemie ohne die Valenzformeln völlig undenkbar wäre.

Aus dieser stufenweisen Vervollkommnung des Abbildes des Moleküls geht hervor, daß in jedem Entwicklungstadium die chemische Formel dem Chemiker neue Aspekte, neue Möglichkeiten, ja, man möchte sagen, die Tür zum Ausbau einer neuen Chemie eröffnet, wobei die Kenntnis einer vollständigeren Formel eine Voraussetzung für die Weiterentwicklung der Chemie ist.

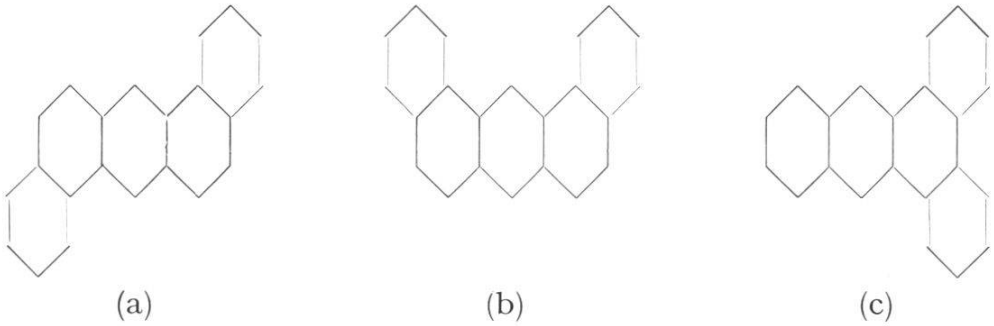
Es ist nun in der Chemie eine gut bekannte Tatsache, daß die Valenzformeln, so wie sie heute noch verwendet werden, trotz ihrer Vorzüge häufig nur recht grob die wirklichen Verhältnisse darstellen. Aus den zahlreichen Beispielen, wo die Strukturformel versagt, seien folgende erwähnt:

1. Gemäß der Konstitutionsformel des Benzols sollten zwei verschiedene ortho-Disubstitutionsprodukte auftreten. Denn die Kohlenstoffatome, die die Substituenten tragen, können einmal durch eine einfache Bindung (1a), das zweite Mal durch eine Doppelbindung (1b) miteinander verbunden sein. Man weiß aber, daß experimentell eine derartige Isomerie nie beobachtet wurde.



(1)

2. Im Naphtalin, Anthracen, substituierten Benzol und in zahlreichen anderen Verbindungen ist die Reaktionsfähigkeit eine Funktion der Lage der verschiedenen Kohlenstoffatome. Aus der Valenzformel geht diese Verschiedenheit nicht hervor, da alle Kohlenstoffatome gleichwertig sind.
3. Aber nicht bloß chemische (und physikalische) Eigenschaften werden durch die Strukturformel unvollkommen repräsentiert. Noch unbefriedigender ist nämlich die Lage, wenn es sich um die Deutung biologischer Eigenschaften handelt. Man weiß z. B., daß der Kohlenwasserstoff (2a) ein Krebserreger ist, bei (2b) ist dieselbe Eigenschaft weniger ausgeprägt und in (2c) ist sie völlig verloren gegangen. Die Deutung dieser Eigenschaft auf Grund der Strukturformeln ist noch viel hoffnungsloser als etwa die der Verschiedenheit der Reaktionsfähigkeit des Naphtalins.



(2)

Angesichts dieser und ähnlicher Schwierigkeiten drängt sich nun die Frage auf, ob es wohl möglich ist, eine vollkommenere chemische Formel als die übliche Valenzformel aufzustellen. Die gewöhnlichen Strukturformeln geben uns Auskunft über die Natur, Anzahl und Lage der Atome innerhalb des Molekülverbandes. Damit sind alle Kenntnisse, die man bezüglich des Aufbaus des Moleküls aus Atomen als ganzes erhalten kann, erschöpft. Somit muß die Bestimmung einer vollkommeneren chemischen Formel notwendigerweise auf die Ermittlung der Elektronenverteilung der Atome innerhalb des Moleküls, d. h. auf die Ermittlung einer chemischen Elektronenformel hinauslaufen.

Während der letzten circa 50 Jahre wurde auf verschiedenem Weg versucht eine Elektronenverteilung chemischer insbesondere organischer Moleküle zu ermitteln, von denen eine der wichtigsten unzweifelhaft die sogenannte Mesomeriemethode ist, die den Gegenstand folgender Ausführungen bilden soll.

Der Begriff der Mesomerie ist ursprünglich auf dem Boden der experimentellen organischen Chemie entwickelt worden. Es ist ja allgemein bekannt, daß schon Kekulé nach der Aufstellung der Benzolformel gezwungen war, seine Oszillationshypothese einzuführen, um gewisse Schwierigkeiten (z. B. die Frage der o-Disubstitutionsprodukte) eliminieren zu können. Das Einführen zweier Valenzstrukturen zur Erklärung der Eigenschaften des Benzols ist aber gleichbedeutend mit der Verwendung des Mesomeriebegriffes wenigstens in einer impliziten Form.

Erst viel später, etwa nach dem Jahre 1920, nimmt dieser Begriff in der Experimentalchemie präzisere Form an. Den Grundgedanken kann man wie folgt charakterisieren: Unter den verschiedenen Strukturformeln, die man einem Molekül zuordnen kann, repräsentiert keine die wirklichen Verhältnisse; das reelle Molekül entspricht einem

Zustand, der im Verhältnis zu demjenigen der Valenzformeln einen Zwischenzustand darstellt. Anders ausgedrückt stellt jede Strukturformel der Chemie nur eine mehr oder weniger gute Approximation der Realität dar. Diese Erkenntnis führt unmittelbar zu folgendem Ergebnis: Da eine einzige Strukturformel das reelle Molekül nicht genau repräsentiert, müssen zwei oder mehrere Valenzformeln herangezogen werden, um die Eigenschaften des wirklichen Moleküls zu charakterisieren.

Obwohl diese Vorstellung der Mesomerie eindeutig ist und auch mit der theoretischen Auffassung nicht im Widerspruch steht, hat sie im Laufe der Jahre bei ihrer Anwendung in der Experimentalchemie zu verschiedenen Schwierigkeiten, ja sogar Mißverständnissen, Anlaß gegeben.

Aus dem obigen geht klar hervor, daß die Mesomerie im Gegensatz z. B. zur Tautomerie nicht als ein Phänomen zu interpretieren ist. Trotzdem hat man häufig den Strukturformeln in mehr oder weniger expliziter Form eine Realität zugeordnet, als ob ein Molekül mit verschiedenen den Strukturformeln entsprechenden Elektronenverteilungen existieren könnte. Dementsprechend hätte man mit einer ausgesprochenen Elektronenisomerie zu tun, was zu einer völlig falschen Interpretation der Mesomerie führt. Die Frage der Existenz einer Elektronenisomerie – also die Frage, ob z. B. zwei oder mehrere Naphtalinmoleküle, die sich bloß durch ihre Elektronendichte voneinander unterscheiden, existieren können oder nicht – berührt die Mesomerie bei dem heutigen Stand ihrer Entwicklung überhaupt nicht.

Eine andere Schwierigkeit vom experimentellen Standpunkt aus besteht in der Auswahl der Strukturformeln, die für eine Interpretation des reellen Moleküls in Frage kommen können. Es gibt nämlich in der Experimentalchemie überhaupt kein allgemeines Kriterium um die Auswahl bei allen Molekülen einheitlich vorzunehmen. Schon beim Benzol, wo die Situation von diesem Standpunkt aus noch am günstigsten liegt, kann man sehr im Zweifel sein, ob die Claussche, die Kekuléschen, Dewarschen oder die Ladenburgschen Benzolformeln die geeignetsten sind. Aber noch schlimmer ist die Lage bei anderen Molekülen, wo die Anzahl der möglichen Strukturformeln noch viel größer ist. Man kann wohl sagen, daß jedem der Weg offen steht, solche Strukturformeln zu verwenden, die ihm für das betrachtete Problem und zur Unterstützung seiner Ansicht gerade am geeignetsten

erscheinen. Zum Glück bietet die Theorie einen Ausweg aus dieser unerfreulichen Situation.

Vollständig unabhängig von der Experimentalchemie kommt man nämlich auf die Mesomerie auch bei der quantenmechanischen Ermittlung der Energie und der Elektronenverteilung chemischer Moleküle. Ja man kann sogar behaupten, daß dieser Begriff eigentlich erst im Rahmen der Quantenmechanik richtig erkannt wurde und daß man ihn mit den Hilfsmitteln der klassischen Chemie gar nicht exakt formulieren kann. Diesen Aspekt wollen wir noch präzisieren.

Während die Erklärung der Ionenbindung, die im wesentlichen ein elektrostatisches Phänomen darstellt, noch auf Grund der klassischen Mechanik möglich war, versagt diese vollständig im Fall der Bindung zwischen neutralen Atomen. Im Rahmen der Quantenmechanik gelingt es dagegen, durch Einführung der sogenannten Austauschkräfte, die in der klassischen Mechanik nicht auftreten, das Problem der nicht polaren oder homöopolaren Bindung in völlig befriedigender Weise zu lösen.

Die grundlegende Arbeit in dieser Richtung, wie übrigens für die ganze Quantenchemie, bildet die bekannte Lösung der homöopolaren chemischen Bindung im Fall des Wasserstoffmoleküls durch Heitler und London im Jahre 1927.

Die Austauschkräfte sind groß genug, um den überwiegenden Teil der homöopolaren Bindung zu realisieren. Anderseits besitzen sie auch den chemisch wichtigen Charakter der Absättigung. Nach Heitler-London tritt eine Bindung zwischen zwei Atomen dann auf, wenn die Spins der Elektronen zweier Atome verschieden sind und sich kompensieren können. Die Spinabsättigung, auf die man so in der Quantenmechanik geführt wird, ist das Analogon der Absättigung von Valenzen in der klassischen Chemie.

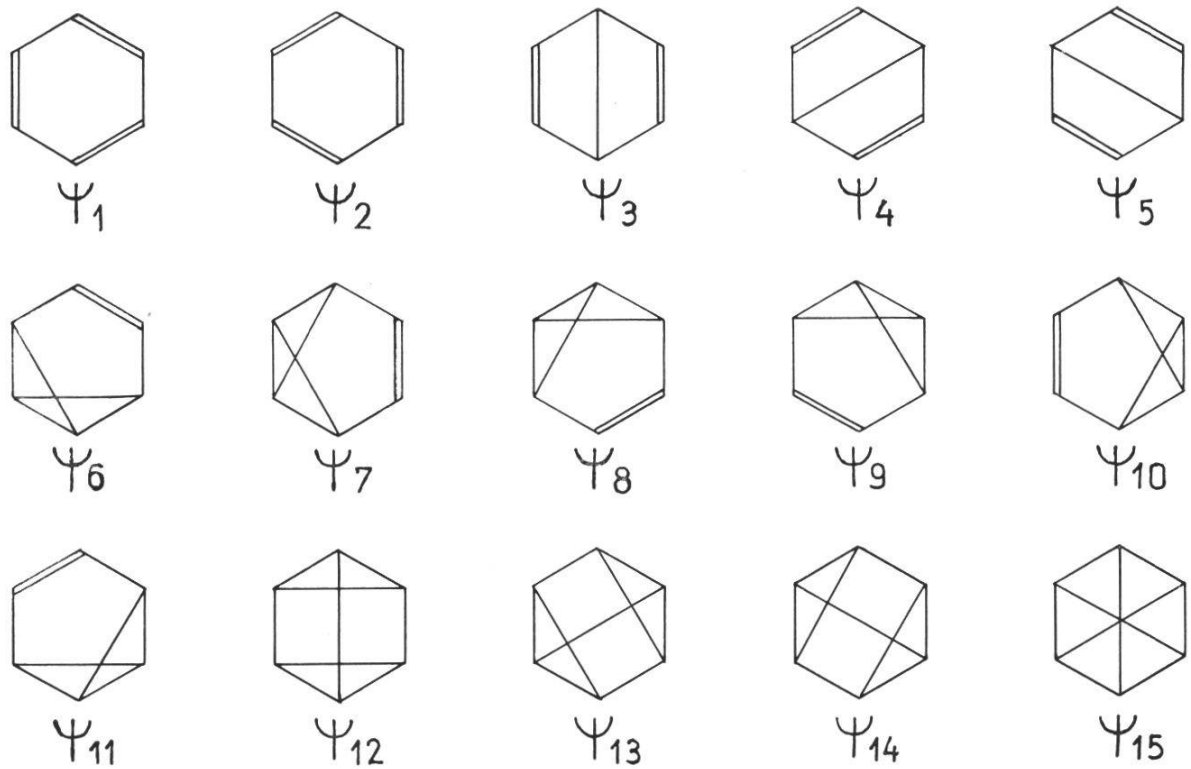
Nachdem man für die homöopolare Bindung eine befriedigende Lösung fand, entwickelt sich die Quantenchemie bei ihrer Anwendung auf größere Moleküle in zwei Richtungen. Die erste entspricht einer direkten Erweiterung des beim Wasserstoffmolekül angewendeten Verfahrens, indem man annimmt, daß die Elektronen des Moleküls den einzelnen Atomen angehören, aus denen das Molekül aufgebaut ist. Bei der zweiten Richtung, dem sogenannten Hund-Mulliken Verfahren, nimmt man an, daß die Elektronen innerhalb des Moleküls nicht den einzelnen Atomen, sondern dem ganzen Molekül angehören.

Aus dieser Arbeitsrichtung haben sich später die verschiedenen Varianten der sogenannten Molekelbahnmethode (Molecular Orbital) entwickelt.

Mit der letzteren beschäftigen wir uns nicht, da sie schon sehr oft von anderen Seiten diskutiert worden ist; wir interessieren uns hier ausschließlich für eine Variante der ersten Methode, die nach unserer Überzeugung der Chemie am nächsten liegt. Charakteristisch für alle Varianten dieser Methode ist, daß sie mit den Valenzdispositionen in direktem Zusammenhang stehen, indem man jede Valenzdisposition des Moleküls durch eine sogenannte Eigenfunktion beschreibt. Die Energie und die Elektronenverteilung des reellen Moleküls werden dann auf Grund aller Valenzdispositionen, respektive aller Eigenfunktionen ermittelt. In einer expliziteren Form könnte man also den Grundgedanken von der chemischen Seite her etwa so charakterisieren: Da ein einziges Valenzbild nicht genügt, um die Realität zu erfassen, ordnen wir jeder Strukturformel eine Eigenfunktion ψ_1, ψ_2, ψ_3, ... ψ_n zu und kombinieren diese linear um die sogenannte Eigenfunktion nullter Näherung ψ zu erhalten, die der Realität näher liegt als irgendeine der ψ_i.

Um diese Auffassung zu konkretisieren, betrachten wir das Beispiel des Benzols als ein Sechselektronensystem. In dieser Näherung, die

(3)



häufig verwendet wurde, kann man insgesamt 15 Valenzdispositionen konstruieren.

(Das Benzolskelett wurde nur der Anschaulichkeit halber hinzugefügt.) Die entsprechende Linearkombination lautet dann

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + \ldots + c_{15}\psi_{15}$$

Das Problem, das sich im Rahmen dieser Methode stellt, ist also die Ermittlung der Eigenfunktion nullter Näherung ψ. Dazu müssen selbstverständlich die Funktionen ψ_i und die Koeffizienten c_i der Linearkombination bekannt sein; die letztere erfordert übrigens die Kenntnis der Energie. Ist ψ bekannt, so läßt sich daraus im Rahmen der Quantenmechanik die Elektronenverteilung des Benzols ermitteln, die zwar durch keine Strukturformel mehr repräsentierbar ist, der Realität aber näher liegt als irgendeine der verwendeten Valenzdispositionen (3).

Wie man sieht, stößt man in dieser Methode wiederum auf den Begriff der Mesomerie, allerdings in einer etwas verschiedenen Form. Die Mesomerie erscheint hier als ein ausgesprochenes Rechenverfahren. Daran wollen wir auch weiter festhalten. *Unter Mesomeriemethode verstehen wir also ein Rechenverfahren, das auf Grund der Valenzdispositionen gestattet, die Eigenschaften und insbesondere die Energie und Elektronenverteilung chemischer Moleküle zu ermitteln.* Es sei gleich bemerkt, daß die Schwierigkeit, die bei der experimentellen Interpretation bezüglich der Auswahl der Valenzdispositionen auftrat, jetzt von selbst hinfällig wird, da hier im Prinzip alle Valenzverteilungen in Betracht zu ziehen sind (mit einer Einschränkung rein mathematischer Natur, auf die wir noch eingehen werden).

Auch in der Mesomeriemethode haben sich verschiedene Richtungen entwickelt, die selbstverständlich alle auf der Verwendung von Valenzdispositionen und auf die Heitler-Londonsche Arbeit axiert sind. Eine erste Variante ist das sogenannte Heitler-London-Slater-Pauling (HLSP)-Verfahren (auch Valence-bond Verfahren genannt); es ist ein ursprünglich von Slater entwickeltes und von Pauling und Wheland verallgemeinertes Verfahren. Den Valenzverteilungen entsprechende Moleküleigenfunktionen, wie z. B. ψ_1, ψ_2, ... ψ_{15} im Fall des Benzols, werden hier direkt aus Einelektroneigenfunktionen aufgebaut; es kommen dabei nur Doppelbindungs-

elektronen in Betracht (sechs im Fall des Benzols), während diejenigen der einfachen Bindungen als lokalisierte Elektronen nicht in die Rechnung eingehen. In dieser Approximationsform wurde das Verfahren auf konjugierte Systeme angewendet. Da diese Variante auch schon öfters beschrieben wurde, gehen wir hier nicht näher darauf ein.

Eine allgemeinere Form der Mesomeriemethode ist das sogenannte Spinvalenzverfahren, das mit den Namen Heitler-Rumer-Weyl (HRW) verbunden ist; damit wollen wir uns hier ausführlich beschäftigen. Für das Folgende wird es nützlich sein, schon jetzt einige seiner charakteristischen Züge festzuhalten.

Dieses Verfahren liegt unzweifelhaft unter allen in der Quantenchemie verwendeten der Auffassung des Experimentalchemikers über Molekülbildung am nächsten. In dem Spinvalenzverfahren gehen bei der Energieberechnung nicht nur die Doppelbindungselektronen, sondern überhaupt alle Valenzelektronen in die Rechnungen ein, was ja der Vorstellung des Chemikers entspricht. Charakteristisch ist ferner, daß die Moleküleigenfunktionen, die man den Valenzbildern zuordnet, aus Atomeigenfunktionen aufgebaut werden, was wiederum der chemischen Ansicht parallel läuft. Es wurde bereits erwähnt, daß die Bindung zwischen den Atomen durch die Bildung von sogenannten «Spinpaaren» realisiert wird. Wesentlich für die Methode ist der algebraische Ausdruck des Valenzstrichbildes, die sogenannte «Spininvariante». Dies wollen wir noch etwas präzisieren.

Schon in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts wurde von verschiedener Seite auf die formale Ähnlichkeit zwischen der chemischen Valenzformel und dem rein algebraischen Gebiet der sogenannten binären Invarianten hingewiesen. Im Rahmen des Heitler-Rumer-Weylschen Verfahrens ist es nun möglich, eine eindeutige Zuordnung zwischen dem Valenzstrich und der binären Invarianten aufzustellen, und auf diese Weise den geometrischen Valenzstrich algebraisch direkt zu erfassen. Wir wissen aber, daß die Strukturformeln nur approximativ die Realität darstellen und daß ihre genauere Anpassung an die Wirklichkeit in einer geometrischen Form aussichtslos ist. Die obige Zuordnung bietet aber eine Möglichkeit, diese Vervollkommnung aus dem geometrischen in das algebraische zu überwälzen, und sie dort durch Bildung einer Kombination aller mathematisch repräsentierten Strukturformeln vorzunehmen. Dabei werden die von den Strukturformeln getragenen Aspekte der Wirklich-

keit (la part de vérité) gleichfalls auf die so gebildete mathematische Größe überwälzt. Man kann somit erwarten, daß beispielsweise die Ermittlung der Elektronenverteilung aus einer solchen Kombination von Strukturformeln ein treueres Abbild der Wirklichkeit sein wird, als irgendeine einzelne Valenzformel es sein könnte. Darin liegt für die Chemie ein großer Vorteil der Mesomeriemethode und insbesondere des Spinvalenzverfahrens gegenüber anderen.

Ein weiterer Vorteil ist beim Spinvalenzverfahren, daß die Ergebnisse an Hand der Erfahrung direkt geprüft werden können, weil ja hier alle Valenzelektronen in die Rechnungen eingehen.

Trotz ihrer Vorzüge für die Chemie wurde diese Arbeitsrichtung bis heute nur relativ wenig verwendet, obwohl von verschiedener Seite auf ihre Nützlichkeit hingewiesen worden ist. Einer der Gründe ist wohl darin zu suchen, daß die ursprünglichen Arbeiten und die zusammenfassenden Darstellungen [1] über dieses Gebiet in einer für den Chemiker recht knappen Form gehalten werden, wobei auch gruppen- und invariantentheoretische Ansätze auftreten, die dem Chemiker selbstverständlich ferner liegen. Anderseits wird die Anwendung auf größere Systeme, für die sich gerade der Organiker interessiert, durch die Weitläufigkeit der numerischen Rechnungen erschwert; diese sind zwar teilweise schon gemildert, aber bis heute konnten sie nicht ganz überwunden werden.

Im Folgenden soll nun versucht werden, das Verfahren möglichst einfach und konkret darzustellen, indem wir die rechnerischen Aspekte in den Vordergrund stellen, und die Methode an Hand von vollständig berechneten Beispielen illustrieren. Im weiteren soll auch die Ermittlung der Elektronenverteilung organischer Moleküle angegeben werden. Um die Rechnungen wenigstens teilweise zu erleichtern, geben wir in einem Anhang auch die numerischen Werte der Skalarprodukte aller Systeme, bestehend aus 4 und 5 Atomen, an. Im ersten Kapitel findet man ferner diejenigen Angaben der Quantenchemie, die für uns von Interesse sind.

---

[1] W. Heitler, Handbuch der Radiologie, Bd. VI/2, 2. Aufl. (1934), (im folgenden mit (HRW) bezeichnet).

M. Born, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 10 (1931).

2. *Die Schrödingersche Wellengleichung*

Der Zustand und das Verhalten eines molekularen Systems wird im Rahmen der Wellenmechanik durch die Schrödingersche Wellengleichung beschrieben. Wir wollen sie hier als etwas Gegebenes betrachten. Für die Ableitung dieser Gleichung verweisen wir auf das Literaturverzeichnis und insbesondere auf das leichtverständliche Büchlein über «Elementare Wellenmechanik» von W. Heitler. Im Fall eines Teilchens kann die zeitabhängige Wellengleichung folgendermaßen geschrieben werden:

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta + E_p\right)\Psi = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\Psi}{\partial t} \tag{1}$$

wo h die Plancksche Konstante, m die Masse des Teilchens, Δ den Laplaceschen Operator, E_p die potentielle Energie des Teilchens, Ψ die Wellenfunktion, i die imaginäre Einheit und t die Zeit repräsentiert. Den Klammerausdruck kann man als den sogenannten Hamilton-Operator H auffassen, der auf die Funktion Ψ wirkt.

$$H\Psi = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\Psi}{\partial t} \tag{1a}$$

Wir erinnern daran, daß man unter einem Operator eine Rechenvorschrift versteht, um aus einer gegebenen Größe eine andere abzuleiten.

Wichtiger ist für uns aber eine zweite, die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung. Diese entsteht aus (1), indem man die Wellenfunktion in der Form eines Produktes

$$\Psi(x\,y\,z\,t) = \psi(x\,y\,z)\,e^{-\frac{2\pi i}{h}Et} \tag{2}$$

schreibt, wo E die Energie und ψ eine nur von den Koordinaten abhängige Funktion darstellt. Man erhält auf diese Weise die Gleichung

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - E_p)\,\psi = 0 \tag{3}$$

oder unter Verwendung des Hamilton-Operators die vereinfachte Form

$$H\psi = E\psi \tag{3a}$$

Von den Lösungen ψ dieser partiellen Differentialgleichung kommen allerdings nicht alle in Betracht. Auf Grund der sogenannten Randbedingungen kommen nur solche Funktionen ψ als Lösungen der Schrödingerschen Gleichung in Betracht, die überall stetig, eindeutig und endlich sind. Solche Funktionen existieren aber nur für ganz bestimmte Werte der Energie E, nämlich für die sogenannten Eigenwerte der Differentialgleichung. Die zu den Eigenwerten gehörenden Funktionen nennt man Eigenfunktionen.

Es kann nun vorkommen, daß in einem Problem zu jedem Eigenwert nur eine Eigenfunktion gehört. In diesem Fall bezeichnet man den Eigenwert als einfach und den Zustand als nicht entartet. Wenn zu einem Eigenwert mehrere Eigenfunktionen gehören, so sagt man, daß das System entartet ist und der Eigenwert ein mehrfacher Eigenwert ist.

Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung bestimmt die stationären Zustände des Systems, d. h. die erlaubten Energiewerte E entsprechen der Energie des Teilchens im stationären Zustand.

Eine wichtige allgemeine Eigenschaft der Eigenfunktion ist ihre Orthogonalität: Zwei Eigenfunktionen ψ_n und ψ_m, die zu verschiedenen Eigenwerten gehören, genügen der folgenden Orthogonalitätsrelation

$$\int \psi_n \psi_m \, d\tau = 0 \tag{4}$$

Hier ist vorausgesetzt, daß die Eigenfunktionen reell sind; für uns kommen nämlich nur solche in Betracht. Die Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung sind nur bis auf eine Konstante bestimmt, über die man frei verfügen kann. Diese Konstante wird im allgemeinen so gewählt, daß die folgende sogenannte Normierungsbedingung erfüllt ist

$$\int \psi_n^2 \, d\tau = 1 \tag{5}$$

Die so bestimmte Eigenfunktion nennt man normiert.

Wichtiger als die Gleichungen (1) und (3) ist für unsere Zwecke die verallgemeinerte Gleichung von Schrödinger, gültig für ein System von n Massenpunkten. Sie lautet

$$\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_i^2} \right) + (E - E_p)\, \psi = 0 \tag{6}$$

Hier bedeutet m_i die Masse und x_i, y_i, z_i die kartesischen Koordinaten der i^{ten} Partikel. E ist die totale Energie und E_p die potentielle Energie des Systems bestehend aus n Partikeln. Der Ausdruck

$$\sum_{i=1}^{n} \Delta_i\, \psi = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \psi$$

ist der Laplacesche Operator in einem 3n-dimensionalen Raum, wobei die Eigenfunktion sich auf denselben Raum bezieht.

Auch die allgemeine Schrödinger-Gleichung (6) läßt sich durch die vereinfachte Gleichung

$$H\, \psi = E\, \psi \tag{7}$$

ausdrücken, insofern der Hamilton-Operator, der Eigenwert und die Eigenfunktion entsprechend verallgemeinert sind.

3. Lösung der Wellengleichung durch Separation der Variablen

Bekanntlich läuft die wellenmechanische Behandlung chemischer Systeme auf die Bestimmung der Eigenwerte und Eigenfunktionen des Systems aus. Während die Wellengleichung (3) im Fall eines Elektrons, wie es beim Wasserstoff vorliegt, noch streng lösbar ist, stößt die Lösung des Mehrkörperproblems in der Wellenmechanik auf nicht zu überwindende Schwierigkeiten. Das ist weiter gar nicht erstaunlich, wenn man bedenkt, daß die exakte Behandlung des allgemeinen n-Körperproblems auch in der klassischen Mechanik noch heute ein ungelöstes Problem darstellt. Man ist somit gezwungen, die allgemeine Gleichung (6) durch Näherungsverfahren zu lösen.

Obwohl die allgemeine Gleichung (6) exakt nicht lösbar ist, tritt häufig der Fall auf, daß die Schrödinger-Gleichung der einzelnen Teilchen des Systems bekannt ist, also daß die Eigenwerte und Eigenfunktionen des einzelnen Teilchens bekannt sind. In solchen Fällen verfährt man so, daß man die Wechselwirkung der Teilchen zunächst vernachlässigt. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung des verein-

fachten – jetzt aus ungekoppelten Teilchen – bestehenden Systems, läßt sich dann als Lösung der Wellengleichung der einzelnen Teilchen betrachten. Die vernachlässigten Wechselwirkungen können dann nachträglich mit Hilfe der sogenannten Störungsrechnung berücksichtigt werden.

Betrachten wir also ein System bestehend aus mehreren Teilchen

$$\sum_{i=1}^{n} \Delta_i \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_p)\, \psi = 0 \tag{6a}$$

(z. B. aus mehreren Elektronen in einem Kernfeld). Vernachlässigen wir die Wechselwirkung zwischen den Teilchen, so kann die potentielle Energie der Gleichung (6a) als eine Summe von Funktionen dargestellt werden, die nur von den Koordinaten je eines Teilchens abhängen, d. h.

$$E_p = E_{p1}(x_1\, y_1\, z_1) + E_{p2}(x_2\, y_2\, z_2) + \ldots + E_{pn}(x_n\, y_n\, z_n) \tag{8}$$

Die Schrödinger-Gleichung des aus ungekoppelten Teilchen bestehenden Systems kann dann mit der Wellenfunktion

$$\psi = \psi_1(x_1\, y_1\, z_1)\, \psi_2(x_2\, y_2\, z_2) \ldots \psi_n(x_n\, y_n\, z_n) \tag{9}$$

und mit der folgenden Zerlegung der Gesamtenergie befriedigt werden.

$$E = E_1 + E_2 + \ldots + E_n \tag{10}$$

Führen wir nämlich die Ausdrücke (8), (9) und (10) in die Wellengleichung (6a) ein und dividieren mit $\psi_1\, \psi_2 \ldots \psi_n$ so erhält man

$$\frac{\Delta_1 \psi_1}{\psi_1} + \frac{\Delta_2 \psi_2}{\psi_2} + \ldots + \frac{\Delta_n \psi_n}{\psi_n} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E_1 + E_2 + \ldots + E_n - (E_{p1} + E_{p2} + \ldots + E_{pn})] = 0 \tag{11}$$

Diese Gleichung kann befriedigt werden, wenn die einzelnen Gleichungen

$$\begin{aligned} &\Delta_1 \psi_1 + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_1 - E_{p1})\, \psi_1 = 0 \\ &\Delta_2 \psi_2 + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_2 - E_{p2})\, \psi_2 = 0 \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned} \tag{12}$$

gelten. Somit kann z. B. das Problem eines Atoms mit n Elektronen

auf n Einelektronenprobleme zurückgeführt werden. Die Funktion (9) repräsentiert dann eine rohe Näherung der Lösung des betrachteten Problems.

Als Illustration dieser Approximationsrechnung soll das Beispiel des Heliumatoms erwähnt werden. Gemäß Gleichung (6a) haben wir im Falle des Heliumatoms bei Vernachlässigung der Kernbewegung, d. h. also bei ruhendem Kern die Schrödinger-Gleichung

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y_1^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z_1^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y_2^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z_2^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r_1}+\frac{Ze^2}{r_2}-\frac{e^2}{r_{12}}\right)\psi=0 \tag{13}$$

Hier sind also $x_1 y_1 z_1$ und $x_2 y_2 z_2$ die rechtwinkligen Koordinaten der beiden Elektronen, m die Masse des Elektrons, e die positive Elementarladung, E die Gesamtenergie des Atoms, Z die Kernladungszahl, r_1 und r_2 sind die Abstände der Elektronen vom Kern und r_{12} der Abstand zwischen den beiden Elektronen. Die potentielle Energie ist

$$E_p=-\frac{Ze^2}{r_1}-\frac{Ze^2}{r_2}+\frac{e^2}{r_{12}} \tag{14}$$

wobei $-Ze^2/r_1$ die potentielle Energie des ersten und $-Ze^2/r_2$ die des zweiten Elektrons ist und e^2/r_{12} die potentielle Energie der Wechselwirkung der beiden Elektronen darstellt. In den beiden ersten Fällen haben wir selbstverständlich mit einer Anziehung, im letzten Fall mit einer Abstoßung der Elektronen zu tun. Ausführlicher geschrieben, ergibt sich für die potentielle Energie des Heliumatoms, falls der Kern im Ursprung eines rechtwinkligen kartesischen Koordinatensystems liegt, der Ausdruck

$$E_p=-\frac{2e^2}{\sqrt{x_1^2+y_1^2+z_1^2}}-\frac{2e^2}{\sqrt{x_2^2+y_2^2+z_2^2}}+\frac{e^2}{\sqrt{(x_2-x_1)^2+(y_2-y_1)^2+(z_2-z_1)^2}}$$

Die Kernladung Ze wurde oben in einer allgemeinen Form geschrieben, so daß die Gleichung (13) auch für heliumähnliche Systeme wie z. B. das einfach ionisierte Lithiumatom gelten wird.

Das Wechselwirkungsglied $-e^2/r_{12}$ der beiden Elektronen spielt in Gleichung (13) die Rolle eines Störungsgliedes. Wird es nämlich vernachlässigt, so können die zwei Elektronen als unabhängig voneinander betrachtet werden. Man erhält also zunächst

$$\Delta_1\psi^0 + \Delta_2\psi^0 + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E^0 + \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2}\right)\psi^0 = 0 \tag{15}$$

wo Δ_1 und Δ_2 Laplacesche Operatoren darstellen, die sich auf das erste und zweite Elektron beziehen und ψ^0 die ungestörte Wellenfunktion ist. Nach (9) kann die Lösung dieser Gleichung in den Variablen des ersten und zweiten Elektrons separiert werden, d. h.

$$\psi^0 (x_1\, y_1\, z_1\, x_2\, y_2\, z_2) = \psi_1^0 (x_1\, y_1\, z_1)\, \psi_2^0 (x_2\, y_2\, z_2) \tag{9a}$$

wo ψ_1^0 und ψ_2^0 die ungestörten Funktionen der Elektronen 1 und 2 sind. Führt man (9a) in die Gleichung (15) ein, so erhält man nach Division mit $\psi_1^0\, \psi_2^0$:

$$\frac{\Delta_1\psi_1^0}{\psi_1^0} + \frac{\Delta_2\psi_2^0}{\psi_2^0} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E^0 + \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2}\right) = 0 \tag{16}$$

Zerlegt man ferner E^0 gemäß (10) in die Bestandteile $E_1 + E_2^0$, so wird (16) durch die beiden Gleichungen

$$\Delta_1\psi_1^0 + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E_1^0 + \frac{Ze^2}{r_1}\right)\psi_1^0 = 0$$

$$\Delta_2\psi_2^0 + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E_2^0 + \frac{Ze^2}{r_2}\right)\psi_2^0 = 0$$

befriedigt. Diese sind aber die Gleichungen des Wasserstoffatoms, die als bekannt betrachtet werden können. Der einzige Unterschied besteht darin, daß hier die Kernladungszahl Z größer ist. Die Eigenfunktion des Wasserstoffatoms im Grundzustand ist gegeben durch

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_1}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_1}}$$

wo a_1 den ersten Bohrschen Radius repräsentiert. Für die nicht gestörte Eigenfunktion des Heliumatoms erhalten wir also

$$\psi^0 = \psi_1^0\, \psi_2^0 = \frac{Z^3}{\pi a_1^3}\, e^{-\frac{Z(r_1 + r_2)}{a_1}}$$

Die Gesamtenergie eines Elektrons des Heliumatoms im Grundzustand kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$E_1^0 = E_2^0 = -\frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^2} = -\,Rhc\,Z^2$$

wo R die Rydbergsche Konstante und c die Lichtgeschwindigkeit repräsentiert. Das Produkt $-Rhc = -13{,}6$ eV entspricht der Energie des Elektrons im Wasserstoffatom. Die Energie der beiden Elektronen im Heliumatom ist dementsprechend gleich $-8 \cdot 13{,}6$ eV $= -108{,}8$ eV. Der Experimentalwert der Energie, die notwendig ist, um die beiden Elektronen des Heliumatoms zu entfernen, ist aber bloß 78,7 eV. Dieser große Unterschied in den zwei Werten ist natürlich auf die Vernachlässigung der Abstoßung der beiden Elektronen zurückzuführen.

4. Störungsrechnung

Selbstverständlich ist der erhaltene Energiewert des Heliums noch viel zu grob, und es fragt sich, wie man ihn noch verbessern könnte. Wie bereits erwähnt, ist die Schrödinger-Gleichung in den meisten Fällen nicht exakt lösbar, so daß man gezwungen ist, die Energie auf Grund von Näherungsmethoden zu ermitteln. Ein solches Verfahren ist die sogenannte Störungsrechnung, die wir hier angeben wollen, soweit sie für uns in Frage kommt.

Es kann vorkommen, daß ein Problem zwar exakt nicht lösbar ist, aber nicht sehr verschieden ist von einem bereits gelösten. Wichtig ist für uns der Fall, daß das ungelöste Problem durch eine kleine Abänderung der potentiellen Energie, die man dann als Störung betrachten kann, aus dem bekannten hervorgeht. In unserem Fall des Heliumatoms z. B. ist die potentielle Energie (14) des zu lösenden gestörten Systems

$$E_p = \left(-\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2}\right) + \frac{e^2}{r_{12}} = E_p^0 + \lambda E_p' \tag{14a}$$

wo E_p^0 die ungestörte potentielle Energie des bekannten Problems, E_p' das Störungsglied der potentiellen Energie und λ einen willkürlichen Hilfsparameter repräsentiert. Für $\lambda = o$ geht dieser Ausdruck in die potentielle Energie des bekannten Problems über. Ist der Störungsparameter hinreichend klein, so kann man zur Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen eine Störungsrechnung entwickeln.

Betrachten wir also die Schrödinger-Gleichung eines exakt nicht lösbaren Problems (z. B. das Heliumatom)

$$\Delta\psi_k + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_k - E_p^0 - \lambda E_p')\,\psi_k = 0 \tag{17}$$

Die entsprechende Gleichung im ungestörten Fall ist dann

$$\Delta\psi_k^0 + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_k^0 - E_p^0)\,\psi_k^0 = 0 \tag{18}$$

deren Eigenwerte und Eigenfunktionen als bekannt vorausgesetzt sind. Der Index o soll den ungestörten Zustand andeuten. Ferner nehmen wir an, daß das System nicht entartet ist, d. h. zu jedem Eigenwert gehört nur eine Eigenfunktion

$$\begin{array}{l} E_1^0,\ E_2^0,\ \ldots,\ E_k^0,\ \ldots \\ \psi_1^0,\ \psi_2^0,\ \ldots,\ \psi_k^0,\ \ldots \end{array}$$

Da die Störung der potentiellen Energie in (17) im Verhältnis zur ursprünglichen in (18) als klein vorausgesetzt ist, kann man annehmen, daß sich die Eigenwerte und Eigenfunktionen von den entsprechenden des nicht gestörten auch nur wenig unterscheiden werden. Es liegt also nahe, die unbekannten Eigenwerte E_k und Eigenfunktionen ψ_k nach steigenden Potenzen von λ zu entwickeln. Wir schreiben folglich

$$E_k = E_k^0 + \lambda E_k' + \lambda^2 E_k'' + \ldots \tag{19}$$
$$\psi_k = \psi_k^0 + \lambda\psi_k' + \lambda^2\psi_k'' + \ldots \tag{20}$$

wo E_k', E_k'', ... Störungsglieder der Energie und ψ_k', ψ_k'', ... diejenigen der Eigenfunktionen von erster, zweiter usw. Ordnung sind. Wir werden hier nur Glieder nullter und erster Ordnung in Betracht ziehen.

Führen wir nun (19) und (20) in die Gleichung (17) ein, so erhält man

$$\Delta\psi_k^0 + \lambda\Delta\psi_k' + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_k^0 + \lambda E_k' - E_p^0 - \lambda E_p')(\psi_k^0 + \lambda\psi_k') = 0$$

Diese Gleichung muß nun für jeden Wert des Parameters λ erfüllt sein, was nur dann möglich ist, wenn die Koeffizienten der Potenzen von λ einzeln verschwinden. Sie zerfällt somit in die beiden Gleichungen

$$\begin{gathered} \Delta\psi_k^0 + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_k^0 - E_p^0)\,\psi_k^0 = 0 \\ \Delta\psi_k' + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_k^0 - E_p^0)\,\psi_k' = \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_p' - E_k')\,\psi_k^0 \end{gathered} \tag{21}$$

Die erste ist der Koeffizient von λ^0 und ist identisch mit der Schrödinger-Gleichung des ungestörten Systems, die zweite entspricht λ^1,

während der Koeffizient von λ^2 gemäß Voraussetzung vernachlässigt ist.

Die Gleichung (21) ist eine inhomogene Differentialgleichung. Nach der Theorie der Differentialgleichungen besitzt diese nur dann eine Lösung, wenn die rechte Seite zur Lösung der entsprechenden homogenen Gleichung orthogonal ist. Gleichung (21) hat also nur dann eine Lösung, wenn ψ_k^0 zur rechten Seite von (21) orthogonal ist, d. h.

$$\int (E'_p - E'_k)\, \psi_k^{02}\, d\tau = 0$$

Wegen der Normierung der ungestörten Eigenfunktionen können wir schließlich schreiben

$$E'_k = \int E'_p \psi_k^{02} d\tau \tag{22}$$

Sind also die Eigenfunktionen nullter Ordnung ψ_k^0 sowie die Störung der potentiellen Energie des zu lösenden Systems bekannt, so kann die Störung erster Ordnung der Gesamtenergie E'_k durch eine Integration gewonnen werden. Im Fall des Heliumatoms – um den Ausdruck zu konkretisieren – entspricht E'_p der Wechselwirkung der beiden Elektronen und $\psi_k^{02} d\tau = \psi_k^{02} d\tau_1 d\tau_2$ repräsentiert die Wahrscheinlichkeit, die Elektronen 1 und 2 bzw. in den Volumelementen $d\tau_1$ und $d\tau_2$ anzutreffen. Dementsprechend ist die Störung der Gesamtenergie E'_k gleich dem mit dieser Verteilungsfunktion $\psi_k^{02} d\tau$ gebildeten Mittelwert des Störunspotentials E'_p.

Die angegebene Störungsrechnung ist nicht ohne weiteres anwendbar, wenn das ungestörte System entartet ist, d. h. wenn zu einem Eigenwert E_k^0 etwa n linear unabhängige Eigenfunktionen gehören:

$$E_k^0 : \psi_{k1}^0, \psi_{k2}^0, \ldots \psi_{ki}^0, \ldots, \psi_{kn}^0 \tag{23}$$

Beim nicht entarteten Fall ist die Situation eindeutig: läßt man die Störung der potentiellen Energie immer kleiner werden, so geht die gestörte Eigenfunktion in die entsprechende nicht gestörte über. Im entarteten Fall dagegen geht die gestörte Eigenfunktion ψ_k zwar auch in eine nicht gestörte über mit dem Unterschied, daß wir zum Voraus nicht wissen können, in welche nicht gestörte Eigenfunktion der Übergang erfolgt; meistens geht ψ_k gar nicht in eine bestimmte ψ_{ki}^0, sondern in eine Kombination der Funktionen (23) über. Da die Schrö-

dinger-Gleichung eine homogene lineare Differentialgleichung ist, bildet jede Linearkombination der Eigenfunktionen (23) auch eine Lösung der ungestörten Gleichung für denselben Eigenwert E_k. Somit können wir die einzelnen Funktionen (23) durch ihre Linearkombination der Form

$$\varphi_k^0 = c_1\psi_{k1}^0 + c_2\psi_{k2}^0 + \ldots + c_n\psi_{kn}^0 \tag{24}$$

ersetzen, wobei die Koeffizienten zunächst noch unbestimmt sind; es wird sich aber zeigen, daß die folgende Störungsrechnung gleichzeitig auch die Bestimmung der Koeffizienten c_i in (24) ermöglicht. Wird nun die Störung immer kleiner, so geht die gestörte Eigenfunktion in die entsprechende Linearkombination (24) über. Die Eigenfunktionen vom Typus (24) nennt man «Eigenfunktionen nullter Näherung». Es sei noch ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Eigenfunktionen (23), die zum selben Eigenwert E_k gehören, im allgemeinen nicht orthogonal sind, was wir auch hier annehmen wollen.

Nach dieser Vorbereitung können wir die Überlegungen des nicht entarteten Falles auf den entarteten übertragen, um die Störung des Energiewertes zu bestimmen. Wir wollen aber diesmal die Entwicklung wie das häufig geschieht, mit der einfacheren Form der Schrödinger-Gleichung (3a) durchführen. Schreiben wir also die Gleichung für ein gestörtes Problem in die Form

$$H\psi - E\psi = 0 \tag{25}$$

und die entsprechende Gleichung des nicht gestörten Systems

$$H^0\psi^0 - E^0\psi^0 = 0 \tag{26}$$

Wir nehmen ferner an, das der Hamilton-Operator H in der Form

$$H = H^0 + \lambda H' \tag{27}$$

dargestellt werden kann. Für den gestörten Eigenwert E_k und die gestörte Eigenfunktion ψ_k setzen wir analog (19) und (20) die Entwicklungen an:

$$E_k = E_k^0 + \lambda E_k' + \lambda^2 E_k'' + \ldots \tag{28}$$
$$\psi_k = \varphi_k^0 + \lambda\psi_k' + \lambda^2\psi_k'' + \ldots \tag{29}$$

Führt man nun die Ausdrücke (27), (28) und (29) in die gestörte

Schrödinger-Gleichung (25) und vernachlässigt die Glieder zweiter und höherer Ordnung, so erhält man die Gleichung

$$(H^0 + \lambda H')(\varphi_k^0 + \lambda\psi_k') - (E_k^0 + \lambda E_k')(\varphi_k^0 + \lambda\psi_k') = 0$$
$$(H^0\varphi_k^0 - E_k^0\varphi_k^0) + \lambda(H'\varphi_k^0 + H^0\psi_k' - E_k'\varphi_k^0 - E_k^0\psi_k') = 0$$

Da die Koeffizienten von λ^0 und λ^1 einzeln verschwinden müssen, ist der erste Klammerausdruck identisch mit der ungestörten Schrödinger-Gleichung, während die zweite Klammer die zu (21) analoge Gleichung ergibt.

$$(H^0 - E_k^0)\,\psi_k' = (E_k' - H')\,\varphi_k^0 \tag{30}$$

Der Satz über Differentialgleichungen, den wir beim nicht entarteten Fall bereits verwendet haben, führt dann in der erweiterten Form zum folgenden: Damit das Problem eine Lösung besitzt, muß die rechte Seite der Gleichung (30) zu allen Lösungen der homogenen Gleichung orthogonal sein, d. h. muß folgendes Gleichungssystem erfüllt sein:

$$\begin{aligned}
&\int \psi_{k1}^0 (H' - E_k')\,\varphi_k^0\,d\tau = 0\\
&\int \psi_{k2}^0 (H' - E_k')\,\varphi_k^0\,d\tau = 0\\
&\dots\dots\dots\dots\dots\dots\\
&\int \psi_{kn}^0 (H' - E_k')\,\varphi_k^0\,d\tau = 0
\end{aligned}$$

Führen wir für φ_k^0 den Ausdruck (24) ein, so erhält man

$$\begin{aligned}
&c_1\int \psi_{k1}^0 (H' - E_k')\,\psi_{k1}^0\,d\tau + \dots + c_n\int \psi_{k1}^0 (H' - E_k')\,\psi_{kn}^0\,d\tau = 0\\
&\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\\
&c_1\int \psi_{kn}^0 (H' - E_k')\,\psi_{kn}^0\,d\tau + \dots + c_n\int \psi_{kn}^0 (H' - E_k')\,\psi_{kn}^0\,d\tau = 0
\end{aligned} \tag{31}$$

Für die hier auftretenden Integrale führen wir noch die folgende Bezeichnung ein:

$$\begin{aligned}
H_{il} &= \int \psi_{ki}^0\, H'\psi_{kl}^0\,d\tau\\
\Delta_{il} &= \int \psi_{ki}^0\,\psi_{kl}^0\,d\tau
\end{aligned} \tag{32}$$

bei denen wir den Index k weglassen. Das Gleichungssystem (31) kann somit in der einfacheren Form geschrieben werden

$$\begin{aligned}
&(H_{11} - E_k'\Delta_{11})\,c_1 + (H_{12} - E_k'\Delta_{12})\,c_2 + \dots + (H_{1n} - E_k'\Delta_{1n})\,c_n = 0\\
&(H_{21} - E_k'\Delta_{21})\,c_1 + (H_{22} - E_k'\Delta_{22})\,c_2 + \dots + (H_{2n} - E_k'\Delta_{2n})\,c_n = 0\\
&\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\\
&(H_{n1} - E_k'\Delta_{n1})\,c_1 + (H_{n2} - E_k'\Delta_{n2})\,c_2 + \dots + (H_{nn} - E_k'\Delta_{nn})\,c_n = 0
\end{aligned} \tag{33}$$

Das ist ein homogenes lineares Gleichungssystem für die c_i als Unbekannten. Dieses System hat nur dann eine von Null verschiedene Lösung, wenn die Determinante der Koeffizienten verschwindet

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E'_k\Delta_{11} & H_{12} - E'_k\Delta_{12} & \ldots\ldots & H_{1n} - E'_k\Delta_{1n} \\ H_{21} - E'_k\Delta_{21} & H_{22} - E'_k\Delta_{22} & \ldots\ldots & H_{2n} - E'_k\Delta_{2n} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ H_{n1} - E'_k\Delta_{n1} & H_{n2} - E'_k\Delta_{n2} & \ldots\ldots & H_{nn} - E'_k\Delta_{nn} \end{vmatrix} = 0 \tag{34}$$

Die Ausrechnung der Determinante liefert eine Gleichung n-ten Grades in E'_k. Die entsprechenden n Wurzeln

$$E'_{k1}, E'_{k2}, \ldots, E'_{kn} \tag{35}$$

sind die Werte für die Störung erster Ordnung des k-ten Eigenwertes. Diese sind reell in allen uns interessierenden Problemen.

Der k-te Eigenwert war ursprünglich entartet. Sind alle Wurzeln (35) verschieden voneinander, so wird die Entartung durch die Störung aufgehoben, weil jetzt n Eigenwerte vorhanden sind, nämlich

$$\begin{aligned} E_{k1} &= E^0_k + E'_{k1} \\ E_{k2} &= E^0_k + E'_{k2} \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ E_{kn} &= E^0_k + E'_{kn} \end{aligned} \tag{36}$$

Führen wir einen Wert (35) in das Gleichungssystem (33) ein, so können die c_i bestimmt werden. Dadurch sind die Koeffizienten der Eigenfunktion nullter Näherung (24) auch festgelegt. Wie man sieht, gehört zu jedem Wert (35) ein Koeffizientensystem c_i und dementsprechend eine Eigenfunktion nullter Näherung φ^0_k. Es sei schließlich darauf hingewiesen, daß man aus (33) nur die Verhältnisse der c_i bestimmen kann; ein Koeffizient ist noch verfügbar. Dieser kann aber durch die Normierung der Eigenfunktionen (24) festgelegt werden.

5. Austausch- und Spinentartung

Im Abschnitt 3 haben wir gesehen, daß die Schrödinger-Gleichung eines aus n Teilchen bestehenden Systems ohne Schwierigkeit lösbar ist, falls die Wechselwirkung zwischen den Teilchen vernachlässigt

wird, also falls die Teilchen ungekoppelt sind. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung eines Atoms, bestehend aus n ungekoppelten Elektronen, können wir also gemäß (9) in der Form

$$\psi_1 = \psi_a(1)\psi_b(2)\psi_c(3) \ldots \psi_r(n) \tag{37}$$

schreiben. Hier haben wir die drei Ortskoordinaten jedes Elektrons einfach mit der entsprechenden Zahl 1, 2, 3, ..., n bezeichnet. Ferner wurde der Quantenzustand der verschiedenen Elektronen mit a, b, c, ..., r repräsentiert, wobei diese Buchstaben an Stelle der drei Quantenzahlen n, l, m_l stehen.

Nun tritt aber bei diesem Problem wegen der Identität der Teilchen d. h. der Elektronen eine Entartung auf. Die Energie des Atoms ist nämlich symmetrisch in allen Elektronen, d. h. sie ist eine Funktion von 1, 2, ..., n, die sich nicht ändert, wenn man die Elektronen permutiert. Somit ist die Eigenfunktion (37) nicht die einzige, die zum selben Eigenwert gehört. Man erhält aus (37) noch weitere durch eine Permutation der Elektronen. Z. B. ist

$$\psi_2 = \psi_a(2)\psi_b(1)\psi_c(3) \ldots \psi_r(n) \tag{37a}$$

auch eine Eigenfunktion zum selben Eigenwert. Es gibt also mehrere Eigenfunktionen zum selben Eigenwert, weil die Elektronen voneinander nicht unterscheidbar sind. Man spricht in solchen Fällen von Austauschentartung.

Falls sich alle Elektronen in verschiedenen Quantenzuständen a, b, ... befinden, gehören zu einem Eigenwert des Atoms n! linear unabhängige Funktionen. Man sagt ferner, daß der betreffende Zustand des Atoms (n!–1)-fach entartet ist. Wenn sich zwei oder mehrere Elektronen im selben Quantenzustand befinden, so ist die Anzahl der Eigenfunktionen auch entsprechend kleiner. Falls alle Elektronen im selben Quantenzustand sind, z. B. im Zustand ψ_a, so ändert eine Permutation an der Funktion (37) überhaupt nichts. In diesem Fall gehört zu dem betreffenden Eigenwert nur eine Eigenfunktion.

Sind alle Elektronen in verschiedenen Quantenzuständen, so haben wir also im ganzen n! Eigenfunktionen zum selben Eigenwert. Die allgemeine Lösung erhält man durch Linearkombination aller Partialeigenfunktionen, nämlich

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + \ldots \tag{38}$$

Die Koeffizienten c_l können im Rahmen der Störungsrechnung entarteter Systeme festgelegt werden. Das führt zunächst auf verschiedene Kombinationen vom Typus (38) mit verschiedenen Koeffizientensätzen. Die Erfahrung zeigt, daß für ein System von n gleichen Teilchen unter allen Eigenfunktionen (38) nur zwei in Frage kommen können: eine in allen Elektronen symmetrische und eine in allen Elektronen antisymmetrische Eigenfunktion. Im ersten Fall sind alle Koeffizienten gleich 1, wir haben also

$$\psi_S = \sum_P P\, \psi_a(1)\psi_b(2)\psi_c(3) \ldots \tag{39}$$

wobei die Summe über alle Permutationen P zu erstrecken ist; beim zweiten ist der Koeffizient gleich + 1 für die geraden Permutationen und – 1 für die ungeraden. Dies läßt sich in die Determinantenform

$$\psi_A = \begin{vmatrix} \psi_a(1) & \psi_a(2) & \ldots & \psi_a(n) \\ \psi_b(1) & \psi_b(2) & \ldots & \psi_b(n) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \psi_r(1) & \psi_r(2) & \ldots & \psi_r(n) \end{vmatrix} \tag{40}$$

schreiben. Bei der Vertauschung zweier Elektronen, bleibt die symmetrische Funktion unverändert, während die antisymmetrische bloß ihr Vorzeichen wechselt. Die anderen Eigenfunktionen vom Typus (38) sind vom gemischten Symmetriecharakter, denn sie verhalten sich bei Vertauschung gewisser Elektronen symmetrisch, bei anderen antisymmetrisch. Diese kommen für uns nicht in Betracht.

Bei einem System von zwei Elektronen kommen also erfahrungsmäßig nur die symmetrische

$$\psi_S = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) \tag{39a}$$

und die antisymmetrische Funktion

$$\psi_A = \begin{vmatrix} \psi_a(1) & \psi_a(2) \\ \psi_b(1) & \psi_b(2) \end{vmatrix} = \psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1) \tag{40a}$$

in Betracht. Dies ist übrigens auch aus theoretischen Gründen zu fordern.

Nach der Quantenmechanik repräsentiert nämlich $\psi_2 d\tau = \psi_2 d\tau_1 d\tau_2$ im Fall zweier Elektronen die Wahrscheinlichkeit, daß man das Teilchen 1 im Volumelement $d\tau_1$ und das Teilchen 2 im Volumelement

$d\tau_2$ gleichzeitig antrifft. Da die zwei Elektronen sich nicht unterscheiden lassen, muß notwendigerweise die Wahrscheinlichkeit, daß man die Elektronen 1 und 2 respektive in $d\tau_1$ und $d\tau_2$ simultan antrifft, gleich der Wahrscheinlichkeit sein, die Elektronen 2 und 1 beziehungsweise in $d\tau_1$ und $d\tau_2$ gleichzeitig anzutreffen. Eine Messung ermöglicht nämlich nur die Wahrscheinlichkeit zu bestimmen, daß ein Elektron in $d\tau_1$ und das andere in $d\tau_2$ vorhanden ist; welches Elektron im ersten und welches im zweiten Volumelement sich befindet, kann aber physikalisch nicht festgestellt werden, weil ja die beiden Teilchen sich nicht unterscheiden lassen. Es muß also notwendigerweise

$$\psi^2(1,2) = \psi^2(2,1) \tag{41}$$

sein, d. h. das Quadrat des Betrages der Eigenfunktion muß invariant sein bei der Vertauschung der Elektronen. Diese Bedingung wird aber nur von einer symmetrischen oder antisymmetrischen Eigenfunktion erfüllt. Aus (41) folgt nämlich

$$\psi(1,2) = \psi(2,1)$$

oder (42)

$$\psi(1,2) = -\psi(2,1),$$

was im Einklang mit den Funktionen (39a) und (40a) steht. Dieses Ergebnis gilt auch allgemein: Wenn das System aus n Elektronen besteht, muß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Teilchen bei der Vertauschung zweier Elektronen invariant bleiben. Diese Bedingung wird aber auch im allgemeinen Fall nur von den symmetrischen und antisymmetrischen Eigenfunktionen erfüllt.

Von den n! Eigenfunktionen, die wir ursprünglich unserem System, aus n Elektronen bestehend, zugeordnet haben, bleiben also nur mehr zwei übrig. A priori ist es nicht möglich zu sagen, welche der beiden Funktionen (39) oder (40) dem Problem besser entspricht. Um das zu entscheiden, müssen wir auch den Spin des Elektrons berücksichtigen.

Es wurde bisher angenommen, daß der Zustand des Elektrons durch seine Koordinaten und die entsprechenden Impulse bzw. Quantenzahlen n, 1 und m_1 vollständig beschrieben ist, d. h. daß man das Elektron als einen Massenpunkt ansehen darf. Die Erfahrung zeigt aber, daß diese Vorstellung nicht zutreffend ist. Die Eigenschaften

eines Elektronensystems können nur dann ganz erfaßt werden, wenn man dem Elektron wie einem Kreisel eine Eigendrehung zuordnet. Sein Rotationszustand ist durch die einzige Quantenzahl $s = \frac{1}{2}$ festgelegt. Der Eigendrehimpuls oder Spin des Elektrons hat den einzigen Wert $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ $\left(\text{genauer } \sqrt{s(s+1)}\,\frac{h}{2\pi}\right)$. Beim Vorhandensein eines Feldes in der Richtung der z-Achse orientiert sich der Elektronenkreisel zu diesem Feld. Die entsprechende magnetische Quantenzahl hat allerdings nur die zwei Werte $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Die z-Komponente des Spindrehimpulses ist $\pm\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$. Diese entsprechen den zwei Drehungsmöglichkeiten um die Drehachse oder den zwei Einstellungsmöglichkeiten der Drehachse. Häufig bezeichnet man $s = +\frac{1}{2}$ und $m_s = \pm\frac{1}{2}$ selbst als Spindrehimpuls bzw. z-Komponente des Spindrehimpulses (in $\frac{h}{2\pi}$ Einheiten ausgedrückt).

Es ist oft nützlich, den Spin des Elektrons durch eine Eigenfunktion zu beschreiben. Einem Elektron kann man ja zwei Spinzustände zuordnen. Wir führen deshalb zwei Funktionen $\alpha(\omega)$ und $\beta(\omega)$ ein, die den Werten $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ der Spinkomponenten entsprechen. Man kann also sagen, daß jede Eigenfunktion durch den Spin in zwei Funktionen aufgespalten wird, nämlich

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \psi(x\,y\,z)\,.\,\alpha(\omega) \\ \psi_2 &= \psi(x\,y\,z)\,.\,\beta(\omega) \end{aligned} \tag{43}$$

Die Spinvariable ω kann die Orientierung des Elektrons repräsentieren, ihre Natur ist aber für unsere Zwecke belanglos. Wichtig ist für uns dagegen, daß die Spinfunktionen orthogonal zueinander sind, denn die beiden Zustände entsprechen ja in einem Magnetfeld verschiedenen Energien

$$\int \alpha(\omega)\beta(\omega)d\omega = 0 \tag{44}$$

Wir nehmen ferner an, daß sie normiert sind

$$\int \alpha^2(\omega)d\omega = 1 \qquad \int \beta^2(\omega)d\omega = 1 \tag{45}$$

Nun sind wir soweit zu entscheiden, welche der Eigenfunktionen (39) oder (40) für uns in Frage kommt. Wir wollen diese Auswahl am Beispiel von zwei Elektronen des Heliumatoms durchführen. In diesem

Fall erhält man die vollständigen Eigenfunktionen, die den Funktionen (43) entsprechen, durch Kombination von (39a) und (40a) mit den im nächsten Kapitel angegebenen Spinfunktionen, von denen (7d) antisymmetrisch, die übrigen symmetrisch sind. Durch das Auftreten des Spins bekommt man somit insgesamt die 8 Eigenfunktionen (46) statt zwei. Wir haben hier neben der gewöhnlichen Austauschentartung noch mit einer sogenannten Spinentartung zu tun.

$$
\begin{aligned}
&[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] \cdot \alpha(1)\alpha(2)\\
&[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] \cdot \beta(1)\beta(2)\\
&[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)]\,[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]\\
&[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)]\,[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad (46)\\
&[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)]\,[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]\\
&[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)]\,\alpha(1)\alpha(2)\\
&[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)]\,\beta(1)\beta(2)\\
&[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)]\,[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]
\end{aligned}
$$

Die ersten vier sind symmetrisch, die anderen antisymmetrisch.

Falls man die Wechselwirkung der Elektronen in Betracht zieht, gehören die Linearkombinationen (39a) und (40a) zu verschiedenen Eigenwerten. Wegen der Spinstörung sollten ferner zu den ψ_S und ψ_A je vier Einzelniveaus gehören. Experimentell findet man aber keine 4-fachen Terme. Es ist bekannt, daß das Termschema des Heliums in ein Singulettsystem mit einfachen und ein Triplettsystem mit dreifachen Termen auftritt. Diese Erfahrungstatsache läßt sich nur so deuten, daß in der Natur entweder nur die symmetrischen oder nur die antisymmetrischen Gesamteigenfunktionen (46) realisiert sind. Eine explizite Rechnung zeigt nun, daß der zu ψ_S gehörige Term höher liegt als derjenige von ψ_A (durch die Spinstörung bedingter Unterschied kann hier vernachlässigt werden). Nach der Erfahrung liegen aber die Singuletterme höher als die Tripletterme. Daraus folgt bei Beachtung von (46), daß in der Natur nur die antisymmetrische Gesamteigenfunktion realisiert ist.

Dieses wichtige Resultat läßt sich aber verallgemeinern. Die Erfahrung zeigt, daß bei einem System bestehend aus mehreren Elektronen nur solche Zustände in der Natur realisiert sind, für welche die Orts-Spin-Eigenfunktion in allen Elektronen antisymmetrisch ist. Das ist das bekannte Paulische Ausschließungsprinzip. Die entsprechenden

antisymmetrischen Eigenfunktionen können in der Form (40) geschrieben werden, falls man dort in den a, b, c, ... auch die Spinquantenzahl einschließt.

Von den ursprünglich vorhandenen n! Eigenfunktionen des n-Elektronensystems verbleibt eine einzige: die antisymmetrische Eigenfunktion (40).

II. Darstellung der Valenzformeln durch Eigenfunktionen

6. Atomeigenfunktionen

Wir sind nun soweit, die Konstruktion der Moleküleigenfunktionen, die den Ausgangspunkt für die Ermittlung der Energie und Elektronenverteilung chemischer Moleküle bilden, in Angriff zu nehmen. Charakteristisch für die Spinvalenzvariante der Mesomeriemethode ist, daß die Moleküle aus Atomen bzw. die Moleküleigenfunktionen aus Atomeigenfunktionen aufgebaut werden. Unsere nächste Aufgabe ist also, Atomeigenfunktionen zu konstruieren.

Wie wir gesehen haben, können die Eigenschaften eines Elektronensystems nur dann vollständig erfaßt werden, wenn man jedem Elektron einen Spin zuordnet. Somit werden die Eigenfunktionen eines Systems von n Elektronen außer den Koordinaten noch von den n Spinvariablen $\omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_n$ abhängig sein; d. h. die Eigenfunktion (9) ist in Wirklichkeit, falls die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen aufgehoben sind, von der allgemeineren Form

$$\psi(x_1\, y_1\, z_1\, \omega_1;\ \ldots\ x_n\, y_n\, z_n\, \omega_n) = \psi_a(x_1\, y_1\, z_1\, \omega_1) \cdot \psi_b(x_2\, y_2\, z_2\, \omega_2) \cdots\cdots \psi_r(x_n\, y_n\, z_n\, \omega_n) \tag{1}$$

wo die $\psi_k(x_i\, y_i\, z_i\, \omega_i)$ Funktionen der einzelnen Elektronen sind. Die Buchstaben a, b, c, ... sind jetzt als Abkürzungen für die vier Quantenzahlen n, l, m_1, m_s gedacht.

Für die Konstruktion der Eigenfunktionen eines Atoms, bestehend aus mehreren Elektronen, gibt es zwei Möglichkeiten. Bei der ersten werden die Atomeigenfunktionen wie in (1) aus den vollständigen Einelektroneneigenfunktionen aufgebaut. Diese kommt für uns nicht in Frage. Bei der zweiten Möglichkeit konstruiert man zunächst die nur von den Koordinaten der Elektronen abhängigen Atomeigen-

funktionen und ergänzt sie mit den Spinfunktionen zu Gesamteigenfunktionen, indem man beide Anteile miteinander multipliziert. Die Aufspaltung der Gesamteigenfunktion des Atoms in zwei Faktoren ist erlaubt, weil die entsprechenden magnetischen Wechselwirkungen, die meistens sehr klein sind, vernachlässigt werden können. In der Sprechweise des Bohrschen Modells bedeutet dies, daß die Koppelung zwischen der Bahn der Elektronen und dem Spin vernachlässigt wird. Man erhält also

$$\psi(x_1\, y_1\, z_1\, \omega_1;\, \ldots;\, x_n\, y_n\, z_n\, \omega_n) = u(x_1\, y_1\, z_1;\, x_2\, y_2\, z_2;\, \ldots;\, x_n\, y_n\, z_n)\, \varphi(\omega_1, \omega_2, \ldots \omega_n) \tag{2}$$

Wenn wir ferner von den magnetischen Wechselwirkungen, die die Elektronen infolge ihres Spins aufeinander ausüben, ebenfalls absehen, so ist die Gesamtspinfunktion darstellbar als ein Produkt

$$\varphi\,(\omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_n) = \varphi_1(\omega_1)\varphi_2(\omega_2)\, \ldots\, \varphi_n(\omega_n) \tag{3}$$

wo die $\varphi_i(\omega_i)$ den in (I. 43) eingeführten Spinfunktionen $\alpha(\omega_i)$ oder $\beta(\omega_i)$ entsprechen; für letztere werden wir auch die Bezeichnung $\alpha(i)$ und $\beta(i)$ verwenden, wobei $i = 1,2,3, \ldots, n$ die Elektronen repräsentieren.

Die Anzahl der Eigenfunktionen, die wir unserem n-Elektronensystem im Abschnitt 5 zugeordnet haben, wurde zunächst von n! auf zwei und bei der Berücksichtigung des Pauliprinzips auf die einzige antisymmetrische reduziert. Trotz dieser Vereinfachung kann man aber durch Berücksichtigung der verschiedenen Spinfunktionen des Atoms mehrere antisymmetrische Eigenfunktionen bilden. Betrachten wir als Beispiel ein Atom bestehend aus zwei Elektronen. Zur Bildung einer antisymmetrischen Eigenfunktion bieten sich zunächst zwei Möglichkeiten:

$$\begin{aligned} \psi_1(1,2) &= u_S(1,2)\ \varphi_A(1,2) \\ \psi_2(1,2) &= u_A(1,2)\ \varphi_S(1,2) \end{aligned} \tag{4}$$

Das Pauliprinzip fordert nämlich nur, daß die Gesamteigenfunktion des Atoms antisymmetrisch sein soll. Das kann aber hier auf zwei verschiedene Arten realisiert werden. Die Koordinateneigenfunktion $u_S\,(1,2)$ kann symmetrisch sein und die Spinfunktion $\varphi_A\,(1,2)$ antisymmetrisch oder umgekehrt; in beiden Fällen ist die Gesamteigenfunktion antisymmetrisch. Die Frage ist nur, welche der beiden Funktionen unserem Fall entspricht; für uns kommen nämlich nur solche

antisymmetrische Atomeigenfunktionen in Betracht, die nachträglich zum Aufbau von Moleküleigenfunktionen verwendet werden können. Um diese Frage zu beantworten, erinnern wir zunächst an die Veranschaulichung des Spins durch Vektoren und an die Vektoradditionsregeln.

Beim Vorhandensein von mehreren Elektronen in einem Atom kombiniert man die verschiedenen Spins zu einem Gesamtspin nach den Vektoradditionsregeln: Den Spin eines Elektrons repräsentiert man durch einen Vektor der Länge $^1/_2$ (in $\frac{h}{2\pi}$ Einheiten ausgedrückt). Die Spinvektoren zweier Elektronen sind dann so zu kombinieren, daß die Beträge der resultierenden Vektoren ganzzahlig werden. Diese Vektoren können dann mit dem Spinvektor eines dritten Elektrons so zusammengesetzt werden, daß die Beträge der resultierenden Vektoren halbzahlig werden, usw. Man erkennt, daß bei ungerader Anzahl von Elektronen die Spinwerte ein ungerades Vielfaches von $^1/_2$ sind, bei gerader Zahl von Elektronen erhält man dagegen 0 oder ein gerades Vielfaches von $^1/_2$, d. h. $S = {}^1/_2, {}^3/_2, {}^5/_2, \ldots$ bzw. 0, 1, 2, ... Zu jedem Wert des Gesamtspins S gehören ferner $2S+1$ verschiedene Spinzustände. Diese entsprechen den Werten der Gesamtspinkomponente in Richtung des Feldes

$$M_S = -S, -(S-1), -(S-2), \ldots, 0, \ldots, S-2, S-1, S \tag{5}$$

Diese Werte erhält man übrigens auch als Summe der Spinkomponenten der einzelnen Elektronen, d.h.

$$M_S = m_{s1} + m_{s2} + \ldots + m_{sn} \tag{5a}$$

Ein durch S charakterisierter Term spaltet also maximal in $2S+1$ Terme auf. Man bezeichnet Terme mit dem Spindrehimpuls oder Spinmoment $S = 0, {}^1/_2, 1, {}^3/_2, \ldots$ als Singulett-, Dublett-, Triplett- usw. Terme. Allgemein nennt man $2S+1$ die Multiplizität.

Im Fall des Heliumatoms können wir bei der Kombination der Spinvektoren zwei Fälle unterscheiden: entgegengesetzt gerichtete Spins und parallel gerichtete Spins. Im ersten Fall ist die Spinsumme $S = 0$, im zweiten Fall ist sie $S = 1$. Es frägt sich nur, wie die Zuordnung dieser Werte zu den Funktionen (4) vorzunehmen ist.

Beachten wir zu diesem Zweck, daß der Spinvektor mit dem Gesamtspin $S = 0$ gemäß der Vektoradditionsregeln nur eine Komponente

$M_S = 0$ hat, während zu dem Gesamtspin $S = 1$ drei Komponenten $M_S = +1, 0, -1$ gehören. Anderseits kommen aber für die Spinfunktionen eines Systems von zwei Elektronen die folgenden vier Möglichkeiten in Betracht

$$\begin{array}{c} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ \alpha(1)\beta(2) \\ \beta(1)\alpha(2) \end{array} \tag{6}$$

Da die vollständigen Eigenfunktionen antisymmetrisch sein müssen, dürfen nach (4) nur symmetrische und antisymmetrische Spinfunktionen auftreten. Die ersten zwei Funktionen (6) sind bereits symmetrisch bei der Vertauschung von α und β, die anderen dagegen nicht; man kann sie aber durch eine symmetrische und eine antisymmetrische Linearkombination ersetzen. Wir erhalten somit statt (6) die folgenden Ausdrücke:

$$\begin{array}{lll} \alpha(1)\alpha(2) & M_S = +1 & \text{(a)} \\ \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) & M_S = 0 & \text{(b)} \\ \beta(1)\beta(2) & M_S = -1 & \text{(c)} \\ \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) & M_S = 0 & \text{(d)} \end{array} \tag{7}$$

Bei der Einführung der Spinfunktionen (I. 43) haben wir gesehen, daß jedem α ein Spin mit der z-Komponente $m_s = {}^1/_2$ und jedem β ein Spin mit $m_s = -{}^1/_2$ entspricht. Zu jeder Spinfunktion (7) gehört also eine Gesamtspinkomponente M_S in der z-Richtung, die man nach (5a) durch Addition der einzelnen Komponenten erhält. Diese sind in (7) ebenfalls angegeben. Das sind aber die Werte, die wir schon oben als Komponenten des Gesamtspins $S = 0$ und $S = 1$ erhielten. Dementsprechend können wir auch die vier Spinfunktionen (7) zu den Werten des Gesamtspins $S = 0$ und $S = 1$ zuordnen.

Man sieht unmittelbar, daß die Funktionen (7a) und (7c) zu $S = 1$ gehören. Von den beiden anderen kann man zunächst nur sagen, daß die eine zu $S = 1$, die andere zu $S = 0$ gehört. Um eine definitive Zuordnung zu treffen, erinnern wir, daß die Funktionen, die zu $S = 1$ und $S = 0$ gehören, verschiedenen Energien entsprechen (Bei zwei Wasserstoffatomen z. B. entspricht $S = 1$ einer Abstoßung der Atome, während $S = 0$ die Molekülbildung charakterisiert). Die drei zu $S = 1$ gehörigen Funktionen sind also entartet und man kann sie auch linear

kombinieren, wobei alle Funktionen entweder symmetrisch oder antisymmetrisch in den beiden Elektronen sein müssen. Nun sind aber (7a) und (7c) bereits symmetrisch. Damit die Linearkombinationen symmetrisch bleiben, muß die dritte Funktion ebenfalls symmetrisch sein. Daraus folgt, daß die drei ersten Funktionen (7) zu dem Gesamtspin $S = 1$ und (7d) zu $S = 0$ gehören.

Nun sind wir in der Lage zu entscheiden, ob die Spinfunktion bei dem Aufbau der Atomeigenfunktionen in (4) symmetrisch oder antisymmetrisch gewählt werden muß. Die hier betrachtete Theorie der Spinvalenz beruht nämlich auf der Annahme, daß eine Bindung zwischen zwei Atomen dann erfolgt, wenn ein Elektron des einen Atoms mit einem Elektron des anderen Atoms ein Spinpaar bildet. Molekülbildung zwischen zwei Wasserstoffatomen z. B. tritt dementsprechend dann auf, wenn die Spins der beiden Elektronen sich absättigen, d. h. sich so kombinieren, daß der Gesamtspin dem Zustand $S = 0$ entspricht. Diese Paarbildung der Elektronen entspricht übrigens genau der Lewisschen Anschauung über die Bildung einer homöopolaren Bindung, was wiederum den engen Zusammenhang zwischen dem HRW-Verfahren und der in der organischen Chemie herrschenden Auffassung der Bindungsverhältnisse besonders deutlich zum Ausdruck bringt.

Es ist nun klar, welche Funktionen (4) für unsere Zwecke in Frage kommen. Wir brauchen Atomeigenfunktionen, deren Spins im freien Atom noch ungesättigt sind. Nach den oben gesagten kann das aber nur von parallel gerichteten Spins gewährleistet werden, das heißt von den symmetrischen Spinfunktionen.

Analoges gilt für Atome mit mehr als zwei Elektronen. Für die Bildung der antisymmetrischen Eigenfunktionen eines Atoms mit mehreren Elektronen kommen nur symmetrische Spinfunktionen, deren Spins parallel gerichtet sind, in Betracht. Elektronen deren Spins abgesättigt sind, wie z. B. im Kohlenstoffatom die Spins der beiden Elektronen der K-Schale, werden einfach weggelassen. Man berücksichtigt also nur die Valenzelektronen des Atoms. Die antisymmetrische Atomeigenfunktion eines Atoms mit mehreren Elektronen besteht also auch im allgemeineren Fall aus dem Produkt einer antisymmetrischen Koordinateneigenfunktion und einer symmetrischen Spinfunktion.

$$\psi(1,2, \ldots, n) = u_A(1,2, \ldots, n)\, \varphi_S\, (1,2, \ldots, n)$$

Die Anzahl der symmetrischen Spinfunktionen eines Systems von n Elektronen ist gleich n+1. Die Gesamtzahl der Spinfunktionen für n Elektronen ist zunächst nämlich gleich 2^n. Nun gehören aber diejenigen Kombinationen, die die gleiche Zahl von α und β Werte haben, zur selben Spinsumme. Wählt man von jeder einen Repräsentanten aus, so bleiben n+1 Funktionen übrig. Im Fall von drei Elektronen z. B. haben wir zunächst acht Spinfunktionen

$$\begin{array}{lll}
\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) & & \\
\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) & \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) & \beta(1)\alpha(2)\alpha(3) \\
\alpha(1)\beta(2)\beta(3) & \beta(1)\alpha(2)\beta(3) & \beta(1)\beta(2)\alpha(3) \\
\beta(1)\beta(2)\beta(3) & &
\end{array}$$

Wenn wir von diesen jeweils einen Repräsentanten mit der gleichen Anzahl von α und β Werten auswählen, bleiben bloß die n+1 Funktionen der ersten Kolonne übrig. Im allgemeinen Fall können wir also einem Atom mit n gleichgerichteten Spins n+1 symmetrische Spinfunktionen zuordnen. Allerdings sind diese teilweise Linearkombinationen von Spinfunktionen, die die gleiche Zahl von α und β Werte haben. Die endgültigen Ausdrücke der symmetrischen Spinfunktionen können in der Form

$$\begin{aligned}
\varphi_n &= \alpha(1)\alpha(2) \ldots \alpha(n) \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\varphi_r &= \mathrm{sym}\,\frac{1}{\sqrt{\binom{n}{r}}}\,\alpha(1) \ldots \alpha(r)\beta(r+1) \ldots \beta(n) \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\varphi_0 &= \beta(1)\beta(2) \ldots \beta(n)
\end{aligned} \tag{8}$$

geschrieben werden. Wie bereits bemerkt, beschreibt α einen Spin mit der z-Komponente $m_s = +{}^1/_2$ und β einen Spin mit der Komponente $m_s = -{}^1/_2$. Somit ist φ_n eine Funktion bestehend aus lauter positiven Spinwerten und φ_0 aus lauter negativen. Das Zeichen sym bedeutet, daß die Funktion symmetrisiert werden soll durch Vertauschung der Argumente und Bildung von Linearkombinationen der Spinfunktionen; $\frac{1}{\sqrt{\binom{n}{r}}}$ ist ein Normierungsfaktor.

Gemäß der Theorie der Spinvalenz wollen wir im folgenden annehmen, daß sich jedes Atom in einem sogenannten S-Zustand befindet, d. h. das Bahnmoment L = 0 ist. Damit wird gleich ange-

nommen, daß im Grundzustand des Atoms nur eine Eigenfunktion vorhanden ist. Bei den Zuständen P, D, ... die den Bahnmomenten L = 1, 2 ... entsprechen, würde noch eine weitere Entartung, die sogenannte Richtungsentartung, auftreten. Diese wollen wir, wie das in der ursprünglichen Form der HRW-Theorie geschehen ist, beiseite lassen. Die Berücksichtigung dieser Entartung würde nämlich das ganze Bindungsproblem vom rechnerischen Standpunkt nur noch komplizieren und den Zusammenhang der quantenmechanischen und klassischen Valenztheorie nur verwischen. Nun liegt aber, wie bereits erwähnt, einer der großen Vorteile des Spinvalenzverfahrens gegenüber der Molekülbahnmethode z. B. gerade darin, daß der Grundgedanke der klassischen Valenzchemie hier besonders gut zum Ausdruck kommt. Deshalb wird die vereinfachte Annahme gemacht, daß außer der Spinentartung keine anderen Entartungen vorliegen.

In Bezug auf das Kohlenstoffatom sei noch daran erinnert, daß sein Grundzustand ein P-Zustand ist mit vier s-Elektronen und zwei p-Elektronen, genauer gesagt $1s^2 2s^2 2p^2$. Die vier s-Elektronen bilden zwei Spinpaare mit abgesättigten Spins, während die zwei p-Elektronen noch ledig sind. Das Atom besitzt also nur zwei Elektronen mit freien Spins, d. h. das Kohlenstoffatom ist im Grundzustand nur zweiwertig. Da dieses Atom in den organischen Verbindungen fast durchwegs als vierwertig erscheint, wird man annehmen müssen, daß es in Verbindungen im angeregten Zustand auftritt. Eines der s-Elektronen geht dabei in ein p-Elektron über ($l = 0$ geht in $l = 1$) und ferner erfolgt eine Umklappung des Spins eines Elektrons, der Gesamtspin wächst dabei von $S = 1$ auf $S = 2$; das Atom ist nun im Zustand ^5S mit vier ledigen Elektronen. Die Anregungsenergie des ^5S-Zustands ist übrigens bekannt, $V = 96$ kcal/mol.

7. *Moleküleigenfunktionen*

Nun sind wir in der Lage, den Aufbau des Moleküls aus Atomen näher zu diskutieren. Um die Wechselwirkungsenergie mehrerer Atome in einem Molekül zu ermitteln, betrachten wir eine Reihe von Atomen, die wir mit A, B, C, ..., H bezeichnen wollen. Die Atomkerne sollen unendlich schwer angesehen, d. h. im Raum fixiert gedacht werden. Die Anzahl der Elektronen wird respektive durch n_a, n_b ... n_h

repräsentiert; ihre Gesamtzahl ist gleich $n_a + n_b + \ldots + n_h = n$. Die Elektronen der abgeschlossenen Schalen werden hier nicht berücksichtigt, ihre Spins sind ja abgesättigt. Die entsprechenden spinlosen Eigenfunktionen sind dann

$$\begin{array}{l} A:\ u_a(1,2,\ldots,n_a) \\ B:\ u_b(n_a+1,\ n_a+2,\ \ldots,\ n_a+n_b) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ H:\ u_h(n_a+n_b+\ldots+n_g+1,\ \ldots,\ n_a+n_b+\ldots+n_g+n_h) \end{array} \tag{9}$$

Die Elektronen sind hier durchgehend numeriert. Die Zahlen stehen als Abkürzungen für die drei Ortskoordinaten der betreffenden Elektronen.

Die Koordinatenfunktionen (9) müssen noch mit den symmetrischen Spinfunktionen (8) ergänzt werden. Die vollständige Eigenfunktion eines Atoms erscheint dann als Produkt der Koordinaten- und Spinfunktionen (die magnetischen Wechselwirkungen wurden ja vernachlässigt).

$$u_a(1,2,\ldots,n_a)\ \cdot\ \varphi_{r_a} \tag{10}$$

Es gibt natürlich im ganzen $n_a + 1$ solche Produkte, weil das Atom A ja $n_a + 1$ symmetrische Spinfunktionen besitzt; analoges gilt für die Eigenfunktionen der Atome B, C, ..., H, die Zahl ihrer Eigenfunktionen vom Typus (10) ist respektive $n_b + 1$, ..., $n_h + 1$.

Unser Zweck ist jetzt die Energie und die Eigenfunktionen des aus Atomen aufgebauten Moleküls zu ermitteln. Wir sollten also eigentlich die Schrödinger-Gleichung lösen, die diesem Molekül entspricht. Die exakte Berechnung ist natürlich undurchführbar. Im Abschnitt 3 haben wir gesehen, daß die Schrödinger-Gleichung eines Systems, bestehend aus mehreren Teilchen, lösbar ist, wenn die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen vernachlässigt werden. Die Eigenfunktion der so vereinfachten Gleichung ist dann gemäß (I. 9) gegeben durch das Produkt der Eigenfunktionen der einzelnen Teilchen und die Energie ist nach (I. 10) gleich der Summe der Energien der einzelnen Teilchen.

Im gegenwertigen Fall können aber die Atomeigenfunktionen als bekannt angesehen werden. Dann kann man die Gesamtheit A, B, ..., H als ein einziges System betrachten, deren Atome in solchen Abständen voneinander sind, daß sich die Elektronen der verschiedenen Atome praktisch nicht beeinflussen. Damit haben wir ein System vor

uns, dessen Schrödinger-Gleichung nach den im Abschnitt 3 gemachten Angaben lösbar ist oder besser gesagt, dessen Lösung bereits bekannt ist; nach Gleichung (I. 9) ist sie durch das Produkt der Atomeigenfunktionen (10) selbst gegeben

$$u_a \varphi_{r_a} \cdot u_b \varphi_{r_b} \cdots u_h \varphi_{r_h} \tag{11}$$

oder beispielsweise

$$\begin{aligned} &u_a(1,2, \ldots, n_a)\, \varphi_n(1,2, \ldots, n_a) \cdot u_b(n_a+1, \ldots, n_a+n_b)\, \varphi_n(n_a+1, \ldots, n_a+n_b) \\ &\ldots u_h(n_a+\ldots+n_g+1, \ldots, n_a+\ldots+n_h)\, \varphi_n(n_a+\ldots+n_g+1, \ldots, n_a+\ldots+n_h) \end{aligned} \tag{11a}$$

In (11a) haben wir der Einfachheit halber überall die Spinfunktionen mit lauter positiven Spinwerten eingesetzt. Da das Atom A aber n_a+1, das Atom B n_b+1 usw. das Atom H n_h+1 Spinfunktionen besitzt, gibt es mehrere Eigenfunktionen (11) des ungekoppelten Systems; insgesamt gibt es

$$g = (n_a + 1)\,(n_b + 1) \ldots (n_h+1) \tag{12}$$

Funktionen vom Typus (11).

Nun ist zwar (11) eine genäherte Funktion unseres Systems, bestehend aus ungekoppelten Atomen, doch genügt sie dem Pauliprinzip noch nicht, denn sie ist nicht antisymmetrisch in allen Elektronen. Sie ist zwar antisymmetrisch in Bezug auf die Vertauschung zweier Elektronen des Atoms A, ferner für die Elektronen des Atoms B usw. nicht aber bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen zwischen verschiedenen Atomen. Eine antisymmetrische Funktion in Bezug auf die Vertauschung aller Elektronen erhält man sehr leicht in folgender Weise:

Im Abschnitt 5 haben wir bei der Besprechung der Austauschentartung gesehen, daß die Eigenfunktion (I. 37) nicht die einzige Lösung des aus n ungekoppelten Elektronen bestehenden Systems ist. Wir erhielten durch Permutation mehrere Eigenfunktionen zum selben Eigenwert, insgesamt n! Eigenfunktionen. Durch eine Linearkombination aller dieser Partialeigenfunktionen, versehen mit den Koeffizienten +1 und –1, je nachdem ob die Permutation gerade oder ungerade ist, bekamen wir die antisymmetrische Gesamteigenfunktion.

Im Falle (11) entstehen die anderen Partialeigenfunktionen durch Permutation der Elektronen der verschiedenen Atome; diejenigen

Permutationen, die sich zwischen den Elektronen der einzelnen Atome abspielen, sind bereits durchgeführt. Die Permutationen, die nur Elektronen verschiedener Atome vertauschen, nennen wir Q. Ihre Zahl ist gegeben durch $\frac{n!}{n_a!\, n_b! \ldots n_h!}$ wo n die Gesamtzahl der Elektronen des ganzen Systems darstellt. η_Q ist gleich +1 wenn Q eine gerade Permutation ist, im anderen Fall –1.

Mit diesen Bezeichnungen kann die antisymmetrische Eigenfunktion, bestehend aus der Linearkombination aller Partialfunktionen (11) (mit einem bestimmten Produkt von Spinfunktionen), in der Form (13) geschrieben werden

$$\psi_{r_a, r_b, \ldots} = \sqrt{\frac{n_a!\, n_b! \ldots n_h!}{n!}} \sum \eta_Q\, Q\, u_a\, u_b \ldots u_h \cdot \varphi_{r_a} \varphi_{r_b} \ldots \varphi_{r_h} \tag{13}$$

Der Faktor vor der Summation ist der Normierungsfaktor. Im Fall eines Systems z. B. von zwei viervalentigen und zwei zweivalentigen Atomen, unter Heranziehung der symmetrischen Spinfunktionen φ_n für alle Atome, d. h. unter der Annahme, daß sämtliche Spins positive Werte haben, erhalten wir für (13) den Ausdruck

$$\psi_{4,4,2,2} = \sqrt{\frac{4!\,4!\,2!\,2!}{12!}} \sum \eta_Q\, Q\, u_a(1,2,3,4)\, u_b(5,6,7,8)\, u_c(9,10) \tag{14}$$
$$u_d(11,12)\, \varphi_4(1,2,3,4)\, \varphi_4(5,6,7,8)\, \varphi_2(9,10)\, \varphi_2(11,12)$$

Die Zahl der antisymmetrischen Eigenfunktionen (13) ist dieselbe wie diejenige der Funktionen (11), d. h. gleich (12). Damit sind die Lösungen der Schrödinger-Gleichung des ungekoppelten Atomsystems bekannt. Die Energie des ganzen Systems ist nach (I .10) gleich der Summe der Energien der einzelnen Atome.

Beim Heliumatom haben wir gesehen, daß die Energie in dieser Approximation noch viel zu grob ist. Das gleiche gilt selbstverständlich auch hier. Um eine Verbesserung des Energiewertes zu erzielen, wird man die Störungsrechnung des entarteten Falles auch hier anwenden müssen. Die Eigenfunktion nullter Näherung erhält man durch Linearkombination der g Funktionen (11). Die Säkulargleichung ist vom Grad g. Wie man sieht, wird man auf diese Weise auf ein ziemlich hochgradiges Problem geführt. Im Fall des Benzols z. B. hätte man gemäß (12) ein Gleichungssystem bestehend aus

$$g = (4+1)(4+1)(4+1)(4+1)(4+1)(4+1)(1+1)(1+1)(1+1)(1+1)(1+1)(1+1) = 10^6$$

linearen Gleichungen. Es ist selbstverständlich, daß die rechnerische Behandlung derartiger Probleme auch mit den modernsten Hilfsmitteln völlig ausgeschlossen ist. Zum Glück kann dieses Problem noch weitgehend reduziert werden. Es ist dabei bemerkenswert und von großer praktischer Wichtigkeit, daß die Ausreduktion des Problems vor der Aufstellung der Säkulargleichung erfolgen kann.

Um die Diskussion dieser Reduktion möglichst einfach zu gestalten, soll sie an Systemen von einvalentigen Atomen verfolgt werden. Die Verallgemeinerung auf mehrelektronige Atome bietet dann keine Schwierigkeiten mehr.

Es sei nochmals betont, daß vom Standpunkt des Koordinatenanteils in (13) ein System von n Atomen nur eine antisymmetrische Funktion besitzt, die Entartung in (13) stammt ausschließlich vom Spinanteil. Bereits für zwei einvalentige Atome haben wir die vier Möglichkeiten

$$\psi_{1,1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum \eta_Q \, Q \, u_a(1) \, u_b(2) \, \alpha(1) \, \alpha(2)$$

$$\psi_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum \eta_Q \, Q \, u_a(1) \, u_b(2) \, \alpha(1) \, \beta(2)$$

$$\psi_{0,1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum \eta_Q \, Q \, u_a(1) \, u_b(2) \, \beta(1) \alpha(2)$$

$$\psi_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum \eta_Q \, Q \, u_a(1) \, u_b(2) \, \beta(1) \, \beta(2)$$

Um die Energiestörung und die Eigenfunktion nullter Näherung zu ermitteln, muß hier eine 4-reihige Determinante (I. 34) berechnet werden. Bei einem System von vier einvalentigen Atomen haben wir schon 16 Funktionen vom Typus (13) und demnach eine 16-reihige Säkulardeterminante (I. 34). Die Zahl dieser Funktionen steigt auch bei einvalentigen Atomen sehr rapid an. Nach den Angaben der zweiten Kolonne in der Tabelle 2 kann man sich von der Größe dieses Anstieges Rechenschaft geben. Wie man sieht, ist das Problem bereits bei 8 Elektronen praktisch unlösbar.

Um weiter zu kommen, betrachten wir das System von vier Atomen mit je einem Elektron. Die Funktionen (13) sind von der Form

$$\psi_{1,1,1,1} = \frac{1}{\sqrt{4!}} \sum \eta_Q \, Q \, u_a(1) \, u_b(2) \, u_c(3) \, u_d(4) \; . \; \alpha(1) \, \alpha(2) \, \alpha(3) \, \alpha(4) \tag{15}$$

Die Spinanteile der 16 Funktionen sind in der Tabelle 1 angegeben, wobei A das erste Atom mit dem Elektron 1, B das zweite Atom mit dem Elektron 2 usw. repräsentieren. In der zweiten Kolonne findet man die Spinverteilungen, die den 16 Molekülfunktionen (13) entsprechen und in der letzten ist die zugehörige Summe der Spinkomponenten angegeben.

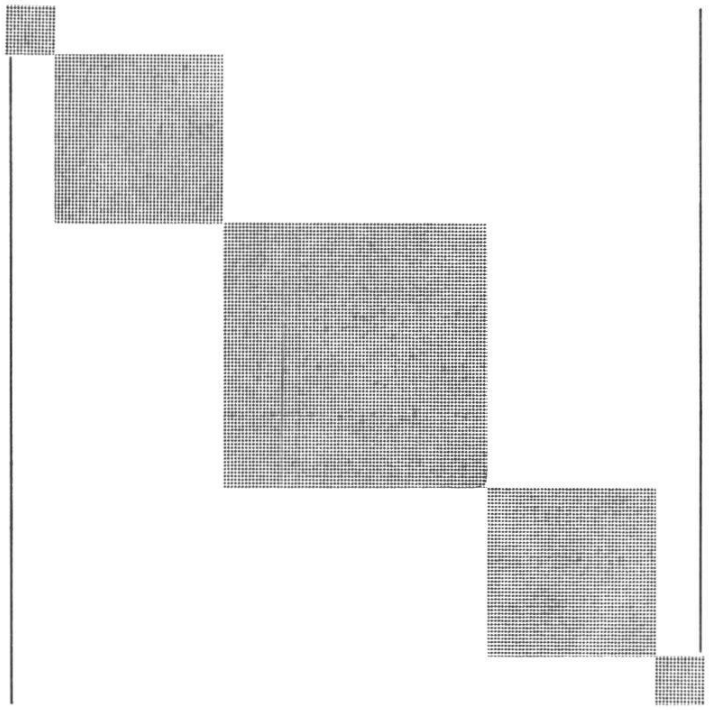
Die Säkulardeterminante dieses Systems ist nach (I. 34) von der Form

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E\Delta_{11} & H_{12} - E\Delta_{12} & \ldots\ldots & H_{1\,16} - E\Delta_{1\,16} \\ H_{21} - E\Delta_{21} & H_{22} - E\Delta_{22} & \ldots\ldots & H_{2\,16} - E\Delta_{2\,16} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ H_{16\,1} - E\Delta_{16\,1} & H_{16\,2} - E\Delta_{16\,2} & \ldots\ldots & H_{16\,16} - E\Delta_{16\,16} \end{vmatrix} = 0 \qquad (16)$$

In den H_{il} und Δ_{il} haben wir nach (I. 32) die Eigenfunktionen (15) mit den verschiedenen Spinanteilen der Tab. 1 einzuführen.

Jeder Wurzel von (16) entspricht nach der Störungsrechnung eine Eigenfunktion, die eine Linearkombination der 16 Funktionen (15) darstellt. Die Wurzeln von (16) entsprechen den Wechselwirkungsenergien zwischen den Atomen, die bis jetzt vernachlässigt wurden. Wenn die vier einvalentigen Atome ein gemeinsames System bilden, so unterscheiden sich die verschiedenen Zustände des Systems durch die Wechselwirkungsenergie und durch den resultierenden Spin. Zu jedem Spinwert S gehören im allgemeinen mehrere Wechselwirkungsenergien und mehrere Eigenfunktionen.

Bei der Berechnung der Determinante (16) tritt eine Vereinfachung wegen der Orthogonalität (I. 44) der Spinfunktionen ein. Dies läuft praktisch darauf hinaus, daß alle Elemente der Determinante (16) verschwinden, welche in H_{il} und Δ_{il} zwei Eigenfunktionen enthalten, deren Gesamtspinkomponenten M_S verschieden sind. Es entsteht somit aus (16) – bei Beachtung der Tab. 1 – die Determinante (17), wo alle Elemente außerhalb der Quadrate verschwinden. Es entstehen also zwei einreihige, zwei vierreihige Teildeterminanten und eine sechsreihige. Die ursprüngliche Gleichung (16) erhält man dann aus (17) durch Multiplikation der Teildeterminanten, die entlang der Diagonalen situiert sind. Um die Wurzeln von (16) zu berechnen, setzt man die einzelnen Teildeterminanten gleich Null. Durch diese Operation wird die Bestimmung der Energie der ursprünglichen Gleichung (16) auf



$$= 0 \qquad (17)$$

eine Reihe von Gleichungen niedrigeren Grades zurückgeführt, was natürlich eine wesentliche Vereinfachung der Rechnungen darstellt.

Aber noch eine weitere Vereinfachung kann erzielt werden. Wir wissen nämlich, daß eine Bindung zwischen zwei Atomen dann auf-

Tabelle 1. Spinfunktionen des Systems von 4 Atomen mit je einem Elektron

	A	B	C	D	M_S
φ_{1111}	α	α	α	α	+2
φ_{1110}	α	α	α	β	+1
φ_{1101}	α	α	β	α	+1
φ_{1011}	α	β	α	α	+1
φ_{0111}	β	α	α	α	+1
$\varphi_1 = \varphi_{1100}$	α	α	β	β	0
$\varphi_2 = \varphi_{1010}$	α	β	α	β	0
$\varphi_3 = \varphi_{0110}$	β	α	α	β	0
$\varphi_4 = \varphi_{1001}$	α	β	β	α	0
$\varphi_5 = \varphi_{0101}$	β	α	β	α	0
$\varphi_6 = \varphi_{0011}$	β	β	α	α	0
φ_{1000}	α	β	β	β	−1
φ_{0100}	β	α	β	β	−1
φ_{0010}	β	β	α	β	−1
φ_{0001}	β	β	β	α	−1
φ_{0000}	β	β	β	β	−2

tritt, wenn die Spins der Elektronen beider Atome verschieden sind und sich kompensieren um ein Spinpaar zu bilden. Dementsprechend kommen für die Bindungen nur die Funktionen (15) mit den Spinanteilen

$$\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \varphi_5, \varphi_6 \tag{18}$$

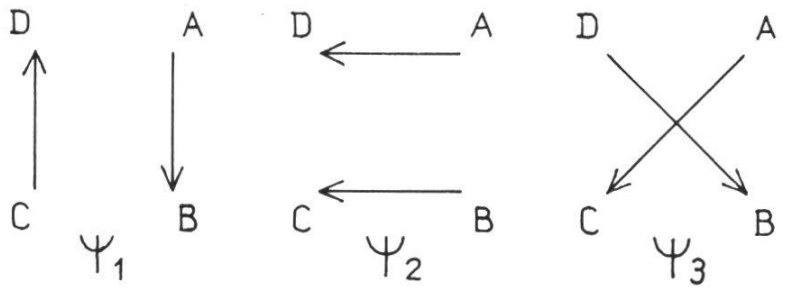
der Tab. 1 in Betracht, welche die gleiche Anzahl von Spinfunktionen α und β enthalten, d. h. für welche $M_S = 0$ ist. Für die Chemie ist dieser Fall der wichtigste, die anderen können zunächst ganz weggelassen werden. Bei der Energieberechnung unseres Systems genügt es also, die sechsreihige Teildeterminante von (17) zu verwenden. In der dritten Kolonne der Tab. 2 findet man die Zahl der Eigenfunktionen, die bei größeren einvalentigen Systemen nach dieser Reduktion noch übrig bleiben.

8. Die Spininvarianten

Obwohl die erzielte Vereinfachung im Abschnitt 7 beträchtlich ist, bleiben die Rechnungen doch sehr weitläufig; nach der Tab. 2 muß man für 8 Elektronen noch immer eine Determinante vom Grad 70 berechnen. Es wäre sehr vorteilhaft, wenn eine Reduktion noch vor der Aufstellung der Säkulardeterminante erzielt werden könnte. Dies ist nun tatsächlich möglich. Das Verfahren läuft im wesentlichen auf die Bildung von geeignet gewählten Linearkombinationen von Eigenfunktionen des Typus (18) aus, indem man eine Zuordnung zwischen Valenzdispositionen der Chemie und Eigenfunktionen errichtet. In der zusammenfassenden Darstellung (HRW) wird dieses Problem sowie die Frage der Reduktion der Zahl der Eigenfunktionen, die im Abschnitt 7 erzielt wurde, auf Grund von gruppen- und invariantentheoretischen Überlegungen durchgeführt. Die Kenntnis dieser Zweige der Algebra kann hier aber nicht vorausgesetzt werden. Wir wollen deshalb die Zuordnung auf elementare Weise vornehmen, und begnügen uns nachträglich, die Einführung des Begriffs der Spininvarianten nach der genaueren Theorie kurz anzudeuten.

Wir knüpfen wieder an das obige System von vier Atomen mit je einem Valenzelektron an. Die Verbindung der Atome durch Valenzstriche führt auf die drei Valenzverteilungen (19), wo jeder Valenzstrich aus später ersichtlichen Gründen mit einem Pfeil versehen ist.

Die Richtung des Pfeiles ist an und für sich willkürlich, vorausgesetzt, daß die einmal gewählten Richtungen für alle Operationen beibehalten werden.



(19)

Andere Valenzverteilungen gibt es hier selbstverständlich nicht. Wir haben also einerseits drei Valenzdispositionen und anderseits die sechs Eigenfunktionen vom Typus (18), zwischen denen eine eindeutige Zuordnung zu konstruieren ist.

Vergleichen wir zu diesem Zweck die Valenzdisposition ψ_1 mit den α und β Verteilungen der Funktionen (18) in Tab. 1 und insbesondere die Situation des Atompaars A und B. In ψ_1 sind die zwei Atome mit einem Valenzstrich verbunden. Nach dem Spinvalenzverfahren tritt eine Bindung dann auf, wenn die Spins der entsprechenden Elektronen verschieden sind. Von den sechs Funktionen erfüllen für das Atompaar A und B nur φ_2, φ_3, φ_4, φ_5 diese Bedingung. Nur bei diesen können sich dem Valenzstrich entsprechende Spinpaare bilden. Bei denselben Funktionen können auch die Elektronen der Atome C und D ein Spinpaar bilden, das dem Valenzstrich zwischen diesen Atomen entspricht. Einen algebraischen Repräsentanten der Valenzdisposition ψ_1 erhält man, wenn der Koordinatenanteil zunächst weggelassen wird, durch Kombination der vier Spinfunktionen φ_2, φ_3, φ_4, φ_5 mit geeignet gewählten Koeffizienten, d. h.

$$\varphi = a_2\varphi_2 + a_3\varphi_3 + a_4\varphi_4 + a_5\varphi_5 \tag{20}$$

Bei dem Zweielektronensystem in (7) gehören die drei symmetrischen Spinfunktionen zu dem Gesamtspin $S = 1$ und die antisymmetrische zu $S = 0$. Eine ähnliche Situation haben wir hier bei den Spinpaarbildungen zwischen A, B und C, D. Die Linearkombination (20) muß antisymmetrisch sein und ihr Vorzeichen ändern bei der Vertauschung der Spinfunktionen α und β. Vertauschen wir diese zunächst bei den Atomen A und B. Die Funktion φ_2 geht in φ_3 über und umgekehrt, ferner geht φ_4 in φ_5 über und umgekehrt. Man erhält also

$$\varphi = -a_2\varphi_3 - a_3\varphi_2 - a_4\varphi_5 - a_5\varphi_4$$

Vertauschen wir anderseits die Spinfunktionen der Atome C und D, so entsteht analog

$$\varphi = -a_2\varphi_4 - a_3\varphi_5 - a_4\varphi_2 - a_5\varphi_3$$

Aus den Ausdrücken folgt, daß $a_2 = a_5 = -a_3 = -a_4$ sein muß. Die Kombination (20) kann unter diesen Bedingungen auch in der Form (20a) geschrieben werden

$$\varphi = \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 \tag{20a}$$

Wir sind jetzt soweit, die vollständige Linearkombination der Funktionen ψ_{1010}, ψ_{0110}, ψ_{1001}, ψ_{0101} (mit dem Koordinatenanteil inbegriffen) und damit den mathematischen Repräsentanten (21) der Valenzdisposition ψ_1 anzugeben.

$$\begin{aligned}\psi_1 = \frac{1}{2}\Bigg[&\frac{1}{\sqrt{4!}}\sum \eta_Q\, Q\, u_a(1)\, u_b(2)\, u_c(3)\, u_d(4)\,.\,\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4)\\ &-\frac{1}{\sqrt{4!}}\sum \eta_Q\, Q\, u_a(1)\, u_b(2)\, u_c(3)\, u_d(4)\,.\,\beta(1)\,\alpha(2)\,\alpha(3)\,\beta(4)\\ &-\frac{1}{\sqrt{4!}}\sum \eta_Q\, Q\, u_a(1)\, u_b(2)\, u_c(3)\, u_d(4)\,.\,\alpha(1)\,\beta(2)\,\beta(3)\,\alpha(4)\\ &+\frac{1}{\sqrt{4!}}\sum \eta_Q\, Q\, u_a(1)\, u_b(2)\, u_c(3)\, u_d(4)\,.\,\beta(1)\,\alpha(2)\,\beta(3)\,\alpha(4)\Bigg]\end{aligned} \tag{21}$$

Durch analoge Überlegungen erhält man auch die Moleküleigenfunktionen, die den Valenzdispositionen ψ_2 und ψ_3 entsprechen. In (22) sind diese in einer einfacheren Form mit den ausführlich geschriebenen Indizes der $\psi_{r_a,\, r_b}$ ... angegeben.

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{2}[\psi_{1010} - \psi_{0110} - \psi_{1001} + \psi_{0101}]\\ \psi_2 &= \frac{1}{2}[\psi_{1100} - \psi_{1010} - \psi_{0101} + \psi_{0011}]\\ \psi_3 &= \frac{1}{2}[\psi_{1001} - \psi_{0011} - \psi_{1100} + \psi_{0110}]\end{aligned} \tag{22}$$

Nach Heitler-Rumer-Weyl wird aber noch eine andere, die Invarianten Schreibweise, verwendet. Auf Grund von (21) können wir auch diese ohne Schwierigkeit einführen. In den Spinfunktionen (21) sind die Elektronen durch Zahlen, die positiven und negativen Spin-

werte mit α und β bezeichnet. Statt der Nummern 1, 2, ... der Elektronen führt man jetzt für jedes Elektron das Symbol des entsprechenden Atoms ein, wobei die positiven und negativen Spinwerte mit den Indizes 1 und 2 bezeichnet werden. Wenn z. B. das Elektron 3 mit einem positiven Spinwert zum Atom A gehört, so wird man statt $\alpha(3)$ einfach A_1 schreiben; die Elektronennummer tritt also explizite gar nicht auf.

Mit dieser Bezeichnung lassen sich die sechs Spinfunktionen der Tab. 1 so schreiben

$$\begin{array}{ll} \varphi_1: A_1B_1C_2D_2 & \varphi_4: A_1B_2C_2D_1 \\ \varphi_2: A_1B_2C_1D_2 & \varphi_5: A_2B_1C_2D_1 \\ \varphi_3: A_2B_1C_1D_2 & \varphi_6: A_2B_2C_1D_1 \end{array}$$

Für die Moleküleigenfunktion (21) erhält man damit die einfachere Form

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{4!}} \sum \eta_Q \, Q \, u_a(1) u_b(2) \, u_c(3) \, u_d(4) . \frac{1}{2} (A_1B_2 - A_2B_1)(C_1D_2 - C_2D_1) \quad (23)$$

Wenn man schließlich die Abkürzungen

$$\begin{aligned} [AB] &= \frac{1}{\sqrt{2}} (A_1B_2 - A_2B_1) = -[BA] \\ [CD] &= \frac{1}{\sqrt{2}} (C_1D_2 - C_2D_1) = -[DC] \end{aligned} \quad (24)$$

einführt, so kann man die drei mathematischen Repräsentanten der Valenzformeln (19) in ihre definitive Form bringen

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{4!}} \sum \eta_Q \, Q \, u_a(1) \, u_b(2) \, u_c(3) \, u_d(4) . [AB] \, [CD] \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{4!}} \sum \eta_Q \, Q \, u_a(1) \, u_b(2) \, u_c(3) \, u_d(4) . [AD] \, [BC] \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{4!}} \sum \eta_Q \, Q \, u_a(1) \, u_b(2) \, u_c(3) \, u_d(4) . [AC] \, [DB] \end{aligned} \quad (25)$$

Wie man sieht, unterscheiden sich die drei Moleküleigenfunktionen (25) nur in ihren Spinanteilen. Man kann diese als die direkten Repräsentanten der Valenzbilder betrachten, wobei jedem Valenzstrich ein Klammerausdruck [AB], [BC] ... entspricht. [AB] bedeutet also einen Valenzstrich zwischen den Atomen A und B. Es sei aber darauf

hingewiesen, daß die Zuordnung hier nicht bloß formaler Natur ist, wie das etwa noch am Anfang dieses Jahrhunderts in ähnlich gerichteten Zuordnungen der Fall war. Nach (24) entspricht nämlich jedem mathematischen Repräsentanten des Valenzstriches zwischen den Atomen A und B ein Elektronenpaar mit verschiedenen Spins. Die rechte Seite (24) ist nämlich eine antisymmetrische Linearkombination von entgegengesetzt gerichteten Spins. Den Ausdruck [AB] oder das Produkt solcher Ausdrücke nennt man Spininvariante.

Dieses Ergebnis läßt sich auch auf den allgemeinen Fall übertragen, so daß man für die Moleküleigenfunktionen eines Systems von ein- und mehrelektronigen Atomen schreiben kann

$$\psi_{p_{ab},\, p_{bc},\, \ldots} = \sqrt{\frac{n_a!\, n_b! \ldots}{n!}} \sum \eta_Q\, Q\, u_a\, u_b \ldots [AB]^{p_{ab}} [BC]^{p_{bc}} \tag{26}$$

Hier repräsentieren p_{ab}, p_{bc}, ... die Anzahl Valenzstriche zwischen den Atomen A und B, B und C usw. Die Bedeutung der übrigen Symbole ist analog dem Ausdruck (13).

Zum Schluß soll die Zuordnung zwischen Valenzbild und Spinfunktion auch vom Standpunkt der ursprünglichen Entwicklung nach (HRW) wenigstens kurz angedeutet werden.

Betrachte man zu diesem Zweck zwei orthogonale Vektoren vom gleichen Betrag mit den Komponenten x, y, z und X, Y, Z, so daß

$$x^2 + y^2 + z^2 = X^2 + Y^2 + Z^2 = 1, \quad xX + yY + zZ = 0$$

ist. Bilde man anderseits einen komplexen Vektor mit den Komponenten

$$X' = x + iX, \quad Y' = y + iY, \quad Z' = z + iZ$$

die der Relation $X'^2 + Y'^2 + Z'^2 = 0$ genügt. Wenn man nun die Ausdrücke

$$A_1 = \sqrt{X' + iY'} \qquad A_2 = \sqrt{-X' + iY'}$$

konstruiert, so kann man zeigen, daß die zwei Größen A_1 und A_2 die Komponenten eines zweidimensionalen komplexen Vektors sind, die sich bei einer Drehung des Koordinatensystems linear transformieren nach

$$A_1' = a_{11}A_1 + a_{12}A_2$$
$$A_2' = a_{21}A_1 + a_{22}A_2$$

wo die Transformation orthogonal im komplexen Sinne ist mit der Determinante $a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} = 1$.

Anderseits kann man auch zeigen, daß die verwendeten Spinfunktionen α und β bei der Drehung des Koordinatensystems gerade derselben Transformation unterworfen sind. Es besteht somit folgende Zuordnung

$$\alpha \sim A_1 \quad \beta \sim A_2$$

d. h. α transformiert sich wie A_1 usw.

Betrachten wir unter diesen Voraussetzungen die symmetrischen Spinfunktionen (8). Wenn für jedes Elektron α und β sich wie A_1 und A_2 transformieren, so werden sich die Spinfunktionen wie die Produkte

$$\begin{array}{l} \varphi_n \sim A_1^{n_a} \\ \dots\dots\dots\dots \\ \varphi_{r_a} \sim A_1^{r_a} A_2^{n_a - r_a} \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \varphi_0 \sim A_2^{n_a} \end{array}$$

transformieren. Die Spinfunktionen können dann, insofern man ihr Verhalten bei der Rotation betrachtet, durch die Größen

$$\varphi_{r_a} = \sqrt{\binom{n_a}{r_a}}\, A_1^{r_a} A_2^{n_a - r_a}$$

ersetzt werden.

Wenn die Spinfunktion eines Atoms durch einen Vektor repräsentiert werden soll, so muß man nach (13) für jedes Atom einen Vektor einführen. Für das zweite Atom hat man dann B_1, B_2, die sich so transformieren wie A_1 und A_2. Die Spinfunktionen des Atoms B sind durch

$$\varphi_{r_b} = \sqrt{\binom{n_b}{r_b}}\, B_1^{r_b} B_2^{n_b - r_b}$$

zu ersetzen. Somit transformiert sich die ganze Funktion (13) wie das Produkt $\varphi_{r_a}\, \varphi_{r_b} \dots$, d. h.

$$\psi_{r_a, r_b, \dots} \sim A_1^{r_a} A_2^{n_a - r_a} . B_1^{r_b} B_2^{n_b - r_b} \dots$$

Die Eigenfunktionen (13) gehören, wie wir bereits wissen, zu verschiedenen Spinwerten. Für die Chemie sind die zu $S = 0$ gehörenden

am wichtigsten. Die Funktionen, die dem Gesamtspin $S = 0$ entsprechen, bleiben aber gegenüber Spindrehung unverändert, d. h. sie sind Invarianten der Rotation. Um Funktionen zu bilden, für welche $S = 0$ ist, muß man also Linearkombinationen von solchen Funktionen wählen, die invariant sind.

Welche sind aber die Invarianten der Rotation? Falls man zwei komplexe Vektoren A und B betrachtet, erhält man eine Invariante durch Bildung der Determinante $[AB] = A_1B_2 - A_2B_1 = -[BA]$. Dieser Ausdruck ist eine Invariante, weil die Determinante der Transformationsmatrix gleich 1 ist. Um Linearkombinationen zu erhalten, muß man mehrere Invarianten von diesem Typus miteinander multiplizieren. Damit kommt man wieder zum Ausdruck (26). Die Spininvarianten sind also Kombinationen von Spinfunktionen, die bei der Drehung des Koordinatensystems unverändert bleiben.

Nun sind wir soweit, daß wir jede chemische Formel oder Valenzverteilung durch eine Eigenfunktion charakterisieren können, wobei jedem Valenzstrich zwischen zwei Atomen A und B ein Klammerausdruck [AB] zugeordnet ist. Sind mehrere Valenzstriche zwischen zwei Atomen, so wird dies durch den Wert des Exponenten p_{ab}, ... zum Ausdruck gebracht $[AB]^{p_{ab}}$. Die Exponenten in (26) müssen natürlich die Bedingungen

$$\begin{aligned} p_{ab} + p_{ac} + p_{ad} + \dots &= n_a \\ p_{ab} + p_{bc} + p_{bd} + \dots &= n_b \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \end{aligned} \tag{27}$$

erfüllen.

Im allgemeinen gibt es für jedes System bestehend aus mehreren Atomen eine Reihe von Moleküleigenfunktionen (26). Aus den vorhergehenden Diskussionen folgt eindeutig, daß ihre Zahl gleich der Zahl der Valenzformeln ist, die man erhält, wenn die Valenzstriche auf allen möglichen Arten zwischen den Atomen des Moleküls verteilt werden. Natürlich werden hier auch Valenzformeln vorkommen, die für den Chemiker zunächst fremd erscheinen. Es sind grundsätzlich aber zunächst alle Valenzdispositionen des Moleküls in Betracht zu ziehen.

Die Eigenfunktionen (26) beziehen sich noch immer auf ein System von ungekoppelten Atomen. Sie sollten also den Ausgangspunkt für die Störungsrechnung bilden, um die Wechselwirkungsenergien zwischen den Atomen des Moleküls zu berechnen. Bei vier einvalen-

tigen Atomen, wo nur die drei Valenzverteilungen (19) möglich sind, wird man auf ein Säkularproblem (I. 33) dritten Grades geführt. Gegenüber (18), wo eine sechsreihige Determinante zu berechnen war, bedeutet die Einführung der Valenzdispositionen eine interessante Vereinfachung. Geht man aber zu größeren Systemen über, so stellt man fest, daß die erzielte Reduktion zunächst aufgehoben wird und schon bei 8 Elektronensystem ist der Grad der Säkulardeterminante größer als vor der Einführung der Valenzdispositionen.

Mit dem Übergang von (18) zu (26) haben wir somit das chemisch wichtige Ergebnis der Repräsentierbarkeit von Valenzformeln durch mathematische Ausdrücke zwar realisiert, eine Vereinfachung der Rechnungen konnte aber dabei nicht erzielt werden, sie sind im Gegenteil noch komplizierter geworden. Die Tabelle 2 illustriert diese Situation. In der vierten Kolonne findet man die Anzahl der Valenzdispositionen bzw. der Eigenfunktionen (26) eines Systems von einvalentigen Atomen. Zum Glück bietet hier die Invariantentheorie einen Ausweg, um das Problem rechnerisch weiter zu vereinfachen.

Bereits im einfachsten Fall von vier einelektronigen Atomen kann man zeigen, daß die drei Eigenfunktionen (25) nicht linear unabhängig sind. Zwischen den entsprechenden Spininvarianten besteht nämlich die lineare Beziehung

$$[AB]\,[CD] + [AC]\,[DB] + [AD]\,[BC] = 0 \tag{28}$$

Man überzeugt sich leicht von der Richtigkeit dieser Relation durch Einführen aller Ausdrücke vom Typus (24) in (28) und Multiplikation. Von den drei Spininvarianten (28) sind nur zwei unabhängig. Ein Fundamentalsatz der Invariantentheorie besagt ferner, daß alle linearen Abhängigkeiten der Invarianten sich auf die einzige Gleichung (28) zurückführen lassen. Somit kann man auf Grund dieser einzigen Gleichung aus der Gesamtheit aller Valenzdispositionen eines Systems diejenigen auswählen, die linear unabhängig sind.

Die letzte Kolonne der Tab. 2 gibt die Anzahl von linear unabhängigen Eigenfunktionen bzw. Valenzdispositionen für den Fall von einvalentigen Atomen an. Wie man sieht, erreicht man auf diese Weise eine sehr weitgehende Reduktion der Anzahl Funktionen, die für die Rechnungen in Frage kommen müssen. Bei 8 Elektronen z. B. kann man insgesamt 105 Valenzdispositionen konstruieren, von denen aber für die Rechnungen nur 14 notwendig sind.

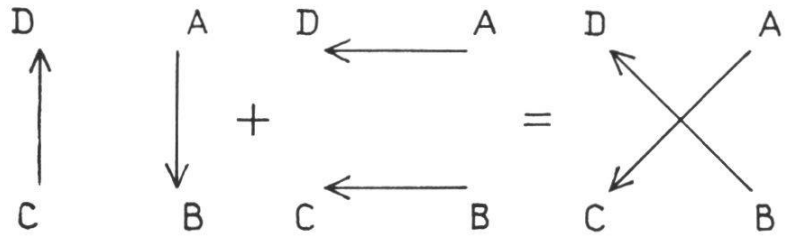
Tabelle 2. Anzahl der Moleküleigenfunktionen eines Systems von n Atomen mit je einem Elektron

Elektronenzahl	Von der Form (13)	Vom Typus (18)	Zahl der Valenzdispositionen	Linear unabhängige Valenzdispositionen
2	4	2	1	1
4	16	6	3	2
6	64	20	15	5
8	256	70	105	14
10	1 024	252	945	42
12	4 096	924	10 395	132
14	16 384	3 432	135 135	429
16	65 536	12 870	2 027 025	1 430
18	262 144	48 620	34 459 425	4 862

Die Gesamtheit der linear unabhängigen Funktionen nennt man eine unabhängige Basis von Eigenfunktionen oder einfach unabhängige Basis. Wir werden auch von einer unabhängigen Basis von Valenzdispositionen sprechen, obwohl diese Ausdrucksweise nicht ganz richtig ist. Algebraisch betrachtet besteht nämlich nach (28) eine Abhängigkeit zwischen den drei Invarianten. Man kann also auch schreiben

$$[AB]\,[CD] + [AD]\,[BC] = [AC]\,[BD] \tag{29}$$

Die entsprechende Gleichung in Valenzformeln ausgedrückt lautet



(29a)

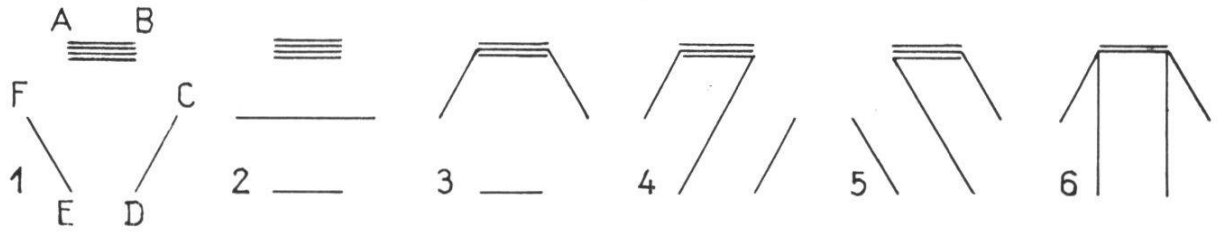
Diese Gleichung kann nur dahin interpretiert werden, daß eine gekreuzte Disposition in zwei kreuzungslosen aufgelöst werden kann. Zwischen den Atomen A und B z. B. tritt aber auf der linken Seite ein Valenzstrich auf, rechts dagegen überhaupt keiner. In diesem Sinne sind die drei Valenzdispositionen linear gar nicht abhängig. Diese Bemerkung ist notwendig, weil man in der Mesomeriemethode bei der Berechnung der Elektronenverteilung die beiden Ausdrücke (29) häufig als völlig gleichwertig behandelt hat.

Die Auswahl einer unabhängigen Basis auf Grund der Gleichung (28) ist im Prinzip immer möglich. Ihre praktische Anwendung auf Systeme

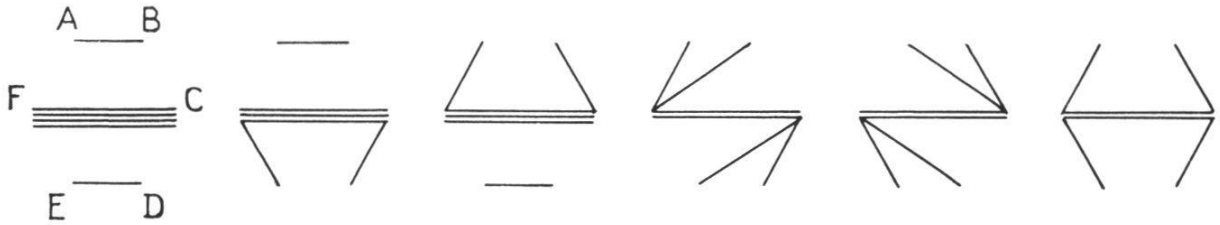
von mehr als 6 einvalentigen Atomen führt aber zu äußerst weitläufigen, um nicht zu sagen, undurchführbaren Operationen. Zum Glück existiert eine auf die Relation (28) axierte Regel von Rumer, die in sehr einfacher Weise die Auswahl einer unabhängigen Basis gestattet. Man bringe zu diesem Zweck die Atome des Moleküls in einer willkürlichen Reihenfolge auf einem Kreis und bilde alle Valenzdispositionen, bei denen sich keine Valenzstriche kreuzen. Die so erhaltene Gesamtheit von Valenzdispositionen entspricht einer unabhängigen Basis von Spininvarianten oder Eigenfunktionen (26).

Bezüglich der Auswahl einer unabhängigen Basis sei ausdrücklich bemerkt, daß die Reihenfolge der Atome auf dem Kreis tatsächlich belanglos ist; die Atome müssen also nicht in der natürlichen Anordnun disponiert werden. Daraus folgt aber, daß die verschiedenen Reihenfolgen der Atome auf dem Kreis zu verschiedenen unabhängigen Basen führen. Wenn wir die zwei Kohlenstoffatome A und B und die vier Wasserstoffatome C, D, E, F z. B. in zwei verschiedenen Reihenfolgen auf einen Kreis bringen, so bekommt man die zwei unabhängigen Basen (30) des Äthylens. Es muß aber betont werden, daß die so erhaltenen zwei Basen wie übrigens alle anderen unab-

(30a)



(30b)



hängigen Basen gleichwertig sind in dem Sinne, daß die Berechnung der Energie auf Grund jeder unabhängigen Basis zum selben Resultat führen muß. Dasselbe muß auch für die Berechnung der Elektronenverteilung gelten.

9. *Anzahl der Valenzdispositionen einer unabhängigen Basis*

Der Ausgangspunkt für die Berechnung der Energie im Rahmen der Störungsrechnung ist also nach obiger Reduktion durch die Eigenfunktionen bzw. Valenzdispositionen der unabhängigen Basis gegeben. Natürlich kann die Zahl der Valenzdispositionen der Basis immer durch direkte Konstruktion festgelegt werden. Für die Beurteilung der Komplexität des Problems ist es aber von Vorteil, die Anzahl der Dispositionen im Voraus zu kennen, abgesehen davon, daß man bei der praktischen Durchführung der Konstruktion der Dispositionen eines größeren Systems immer zweifeln kann, ob die Basis vollständig ist oder nicht. Wir wollen deshalb einen Weg angeben, der erlaubt, diese Zahl für ein beliebiges Molekül festzulegen.

Wir gehen von folgender Bemerkung Heitlers (HRW) aus: die Zahl der unabhängigen Invarianten (also auch der Valenzdispositionen) stimmt mit der Zahl der Terme überein, die nach dem Vektormodell mit einem Gesamtspin $S = 0$ entstehen.

Um das zu verstehen, nehmen wir an, die Atome A und B haben respektive n_a und n_b parallele Spins. Das Gesamtspinmoment des Atoms A ist dann $S_a = n_a/2$ und dasjenige von B ist $S_b = n_b/2$. Wenn die zwei Atome reagieren, so findet eine Koppelung der beiden Spins S_a und S_b statt. Das Vektoradditionsmodell zeigt uns, wie die Kopplung im einzelnen erfolgen wird.

Wir wissen bereits (Abschnitt 6), daß der Spin eines Elektrons durch einen Vektor der Länge 1/2 repräsentiert werden kann und daß der Gesamtspin eines Systems von mehreren Elektronen durch Kombination der zu den verschiedenen Elektronen gehörenden Vektoren ermittelt werden kann. Es ist also in unserem Fall zunächst möglich, daß der Vektor S_a der verschiedenen Elektronen des Atoms A und der Vektor S_b der Elektronen des Atoms B die gleiche Richtung haben, dann wird die Spinresultante der beiden Atome $S = S_a + S_b$ sein. Der Vektor S_b kann aber auch andere erlaubte Richtungen annehmen und zwar solche, für die die Resultante $S_a + S_b$ einen um eine oder mehrere Einheiten kleineren Wert annimmt, bis der Vektor S_b eine zum Vektor S_a entgegengesetzte Richtung aufweist. Falls $S_a > S_b$ ist, wird das Gesamtspinmoment also folgende Werte annehmen

$$S = S_a + S_b,\ S_a + S_b - 1,\ S_a + S_b - 2,\ \ldots,\ S_a - S_b \tag{31}$$

Diese Sachlage kann man auch so interpretieren: wenn p die Anzahl Elektronenpaare mit antiparallelen Spins repräsentiert, ist der resultierende Spin $S = S_a + S_b - p$, wo p die Werte $p = 0, 1, 2, \ldots, n_b$ annimmt

Sind mehr als zwei Atome zusammenzusetzen, so kann man zunächst zwei Atome kombinieren und dann das Resultat mit dem dritten Atom zusammensetzen. Die resultierenden Terme sind unabhängig von der Reihenfolge der Zusammensetzung. Hierbei kommt häufig vor, daß mehr als ein Term die gleiche Multiplizität hat.

Zwei Beispiele sollen zur Illustrierung dieser Sachlage dienen. Statt des resultierenden Spins wollen wir aber in diesem Abschnitt die Anzahl der Elektronen mit nicht kompensiertem Spin verwenden, d. h. $n_a = 2S_a$, $n_b = 2S_b, \ldots$

Als erstes Beispiel betrachten wir ein Atom A mit drei Valenzelektronen, also $n_a = 3$ und ein Atom B mit zwei Valenzelektronen $n_b = 2$. Man hat dann drei Kombinationsmöglichkeiten: Die Elektronen beider Atome haben alle parallelen Spins, somit ist $n_a + n_b = 3 + 2 = 5$. Ein Elektron von A und ein Elektron von B sind antiparallel, die Zahl der parallelen Spins sinkt um zwei Einheiten und hat den Wert 3. Im dritten Fall stellen sich zwei Elektronen von A und zwei Elektronen von B antiparallel, die Zahl der Elektronen mit nicht kompensiertem Spin ist gleich 1. Man kann auch sagen, daß die drei Fälle durch vektorielle Addition entstehen.

Erweitern wir das obige System von zwei Atomen mit einem dritten einvalentigen, so erhält man durch Kombination der Werte 5, 3, 1 mit dem dritten Atom:

aus dem Wert 5 bekommt man 6, 4
aus dem Wert 3 bekommt man 4, 2
aus dem Wert 1 bekommt man 2, 0.

Die Anzahl der Elektronen mit nicht kompensiertem Spin sind also 6, 4, 2 und 0. Diese Werte treten hier aber mit verschiedenen Häufigkeiten auf, die respektive 1, 2, 2, 1 sind. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß der Wert 0 nur einmal auftritt und daß die Anzahl der Valenzdispositionen mit nicht gekreuzten Valenzstrichen ebenfalls gleich eins ist: C—A=B.

Als zweites Beispiel nehmen wir den Fall von vier Atomen mit den Wertigkeiten 2,2,2,2. Durch Zusammensetzung der beiden ersten Atome erhalten wir für die Anzahl der Elektronen mit parallelen Spins

	4, 2, 0	(I)
mit den Häufigkeiten	1, 1. 1	

Tabelle 3. Linear unabhängige Valenzdispositionen bei Γ_1^n

$$\Gamma_1^2 = \Gamma_2+\Gamma_0$$
$$\Gamma_1^3 = \Gamma_3+2\Gamma_1$$
$$\Gamma_1^4 = \Gamma_4+3\Gamma_2+2\Gamma_0$$
$$\Gamma_1^5 = \Gamma_5+4\Gamma_3+5\Gamma_1$$
$$\Gamma_1^6 = \Gamma_6+5\Gamma_4+9\Gamma_2+5\Gamma_0$$
$$\Gamma_1^7 = \Gamma_7+6\Gamma_5+14\Gamma_3+14\Gamma_1$$
$$\Gamma_1^8 = \Gamma_8+7\Gamma_6+20\Gamma_4+28\Gamma_2+14\Gamma_0$$
$$\Gamma_1^9 = \Gamma_9+8\Gamma_7+27\Gamma_5+48\Gamma_3+42\Gamma_1$$
$$\Gamma_1^{10} = \Gamma_{10}+9\Gamma_8+35\Gamma_6+75\Gamma_4+90\Gamma_2+42\Gamma_0$$
$$\Gamma_1^{11} = \Gamma_{11}+10\Gamma_9+44\Gamma_7+110\Gamma_5+165\Gamma_3+132\Gamma_1$$
$$\Gamma_1^{12} = \Gamma_{12}+11\Gamma_{10}+54\Gamma_8+154\Gamma_6+275\Gamma_4+297\Gamma_2+132\Gamma_0$$
$$\Gamma_1^{13} = \Gamma_{13}+12\Gamma_{11}+65\Gamma_9+208\Gamma_7+429\Gamma_5+572\Gamma_3+429\Gamma_1$$
$$\Gamma_1^{14} = \Gamma_{14}+13\Gamma_{12}+77\Gamma_{10}+273\Gamma_8+637\Gamma_6+1001\Gamma_4+1001\Gamma_2+429\Gamma_0$$
$$\Gamma_1^{15} = \Gamma_{15}+14\Gamma_{13}+90\Gamma_{11}+350\Gamma_9+910\Gamma_7+1638\Gamma_5+2002\Gamma_3+1430\Gamma_1$$
$$\Gamma_1^{16} = \Gamma_{16}+15\Gamma_{14}+104\Gamma_{12}+440\Gamma_{10}+1260\Gamma_8+2548\Gamma_6+3640\Gamma_4+ +3432\Gamma_2+1430\Gamma_0$$

Durch Addition des dritten Atoms zu (I) bekommt man

aus 4	6, 4, 2			
aus 2		4, 2, 0		
aus 0			2	(II)
Das Ergebnis ist also			6, 4, 2, 0	
mit den Häufigkeiten			1, 2, 3, 1.	

Schließlich ergibt die Addition des vierten Atoms zu (II):

6 ergibt	8, 6, 4				
4 ergibt		6, 4, 2			
4 ergibt		6, 4, 2			
2 ergibt			4, 2, 0		
2 ergibt			4, 2, 0		(III)
2 ergibt			4, 2, 0		
0 ergibt				2.	
Die Kombinationsmöglichkeiten sind also				8, 6, 4, 2, 0	
mit den Häufigkeiten				1, 3, 6, 6, 3	

Dieses Beispiel, absichtlich so ausführlich dargestellt, führt uns zu einem Ausdruck, der die Anzahl der unabhängigen Spininvarianten zu berechnen gestattet. Bezeichnen wir nämlich ein Atom mit zwei parallelen Spins mit Γ_2 und die vektorielle Addition zweier derartiger Systeme mit $\Gamma_2 \times \Gamma_2$, so kann das Ergebnis (I) auch so formuliert werden

$$\Gamma_2 \times \Gamma_2 = 1\Gamma_4+1\Gamma_2+1\Gamma_0$$

Tabelle 4. Linear unabhängige Valenzdispositionen bei Γ_2^n

$$\Gamma_2^2 = \Gamma_4+\Gamma_2+\Gamma_0$$
$$\Gamma_2^3 = \Gamma_6+2\Gamma_4+3\Gamma_2+\Gamma_0$$
$$\Gamma_2^4 = \Gamma_8+3\Gamma_6+6\Gamma_4+6\Gamma_2+3\Gamma_0$$
$$\Gamma_2^5 = \Gamma_{10}+4\Gamma_8+10\Gamma_6+15\Gamma_4+15\Gamma_2+6\Gamma_0$$
$$\Gamma_2^6 = \Gamma_{12}+5\Gamma_{10}+15\Gamma_8+29\Gamma_6+40\Gamma_4+36\Gamma_2+15\Gamma_0$$
$$\Gamma_2^7 = \Gamma_{14}+6\Gamma_{12}+21\Gamma_{10}+49\Gamma_8+84\Gamma_6+105\Gamma_4+91\Gamma_2+36\Gamma_0$$
$$\Gamma_2^8 = \Gamma_{16}+7\Gamma_{14}+28\Gamma_{12}+76\Gamma_{10}+154\Gamma_8+238\Gamma_6+280\Gamma_4+232\Gamma_2+91\Gamma_0$$
$$\Gamma_2^9 = \Gamma_{18}+8\Gamma_{16}+36\Gamma_{14}+111\Gamma_{12}+258\Gamma_{10}+468\Gamma_8+672\Gamma_6+750\Gamma_4+603\Gamma_2+ +232\Gamma_0$$
$$\Gamma_2^{10} = \Gamma_{20}+9\Gamma_{18}+45\Gamma_{16}+155\Gamma_{14}+405\Gamma_{12}+837\Gamma_{10}+1398\Gamma_8+1890\Gamma_6+ +2025\Gamma_4+1585\Gamma_2+603\Gamma_0$$
$$\Gamma_2^{11} = \Gamma_{22}+10\Gamma_{20}+55\Gamma_{18}+209\Gamma_{16}+605\Gamma_{14}+1397\Gamma_{12}+2640\Gamma_{10}+ +4215\Gamma_8+5313\Gamma_6+5500\Gamma_4+4213\Gamma_2+1585\Gamma_0$$
$$\Gamma_2^{12} = \Gamma_{24}+11\Gamma_{22}+66\Gamma_{20}+274\Gamma_{18}+869\Gamma_{16}+2211\Gamma_{14}+4642\Gamma_{12}+8162\Gamma_{10}+ +12078\Gamma_8+14938\Gamma_6+15026\Gamma_4+11298\Gamma_2+4213\Gamma_0$$

d. h. durch Kombination von zwei Atomen mit je zwei parallelen Spins (linke Seite) entstehen drei Zusammensetzungen: mit vier (Γ_4), zwei (Γ_2) und null (Γ_0) parallelen Spins, deren Häufigkeiten durch die Koeffizienten zum Ausdruck kommen. Analog können wir das Ergebnis (II) durch folgende Beziehung zum Ausdruck bringen

$$\Gamma_2\times\Gamma_2\times\Gamma_2 = 1\Gamma_6+2\Gamma_4+1\Gamma_2+1\Gamma_0$$

und schließlich bekommt man für (III)

$$\Gamma_2\times\Gamma_2\times\Gamma_2\times\Gamma_2 = 1\Gamma_8+3\Gamma_6+6\Gamma_4+6\Gamma_2+3\Gamma_0$$

D. h., wenn man vier zweielektronige Atome kombiniert, so bekommt man eine Zusammensetzung mit 8 parallelen Spins, drei Zusammensetzungen mit 6 parallelen Spins usw. und schließlich drei Zusammensetzungen mit durchwegs gesättigten Spins. Das letzte Glied gibt gleichzeitig die Anzahl der unabhängigen Spininvarianten oder der entsprechenden Valenzdispositionen der unabhängigen Basis an.

Das, was hier durch Vektoraddition in einem Spezialfall erreicht wurde, kann verallgemeinert werden. Der entsprechende allgemeine Ausdruck lautet

$$\Gamma_a \times \Gamma_b = \Gamma_{a+b} + \Gamma_{a+b-2} + \Gamma_{a+b-4} + \ldots + \Gamma_{|a-b|} \tag{32}$$

Tabelle 5. Linear unabhängige Valenzdispositionen bei $\Gamma_3{}^n$

$$\Gamma_3{}^2 = \Gamma_6+\Gamma_4+\Gamma_2+\Gamma_0$$
$$\Gamma_3{}^3 = \Gamma_9+2\Gamma_7+3\Gamma_5+4\Gamma_3+2\Gamma_1$$
$$\Gamma_3{}^4 = \Gamma_{12}+3\Gamma_{10}+6\Gamma_8+10\Gamma_6+11\Gamma_4+9\Gamma_2+4\Gamma_0$$
$$\Gamma_3{}^5 = \Gamma_{15}+4\Gamma_{13}+10\Gamma_{11}+20\Gamma_9+30\Gamma_7+36\Gamma_5+34\Gamma_3+20\Gamma_1$$
$$\Gamma_3{}^6 = \Gamma_{18}+5\Gamma_{16}+15\Gamma_{14}+35\Gamma_{12}+64\Gamma_{10}+96\Gamma_8+120\Gamma_6+120\Gamma_4+90\Gamma_2+34\Gamma_0$$
$$\Gamma_3{}^7 = \Gamma_{21}+6\Gamma_{19}+21\Gamma_{17}+56\Gamma_{15}+119\Gamma_{13}+210\Gamma_{11}+315\Gamma_9+400\Gamma_7+426\Gamma_5+ +364\Gamma_3+210\Gamma_1$$
$$\Gamma_3{}^8 = \Gamma_{24}+7\Gamma_{22}+28\Gamma_{20}+84\Gamma_{18}+202\Gamma_{16}+406\Gamma_{14}+700\Gamma_{12}+1044\Gamma_{10}+1351\Gamma_8+ +1505\Gamma_6+1400\Gamma_4+1000\Gamma_2+364\Gamma_0$$
$$\Gamma_3{}^9 = \Gamma_{27}+8\Gamma_{25}+36\Gamma_{23}+120\Gamma_{21}+321\Gamma_{19}+720\Gamma_{17}+1392\Gamma_{15}+2352\Gamma_{13}+ +3501\Gamma_{11}+4600\Gamma_9+5300\Gamma_7+5256\Gamma_5+4269\Gamma_3+2400\Gamma_1$$
$$\Gamma_3{}^{10} = \Gamma_{30}+9\Gamma_{28}+45\Gamma_{26}+165\Gamma_{24}+485\Gamma_{22}+1197\Gamma_{20}+2553\Gamma_{18}+4785\Gamma_{16}+ +7965\Gamma_{14}+11845\Gamma_{12}+15753\Gamma_{10}+18657\Gamma_8+19425\Gamma_6+17225\Gamma_4+ +11925\Gamma_2+4269\Gamma_0$$

Diese Formel, die in der Gruppentheorie für die Ausreduzierung von Produktdarstellungen der Drehgruppe Verwendung findet, ist die sogenannte Clebsch-Gordansche Formel.

Als Beispiel für die Anwendung dieser Formel nehmen wir ein System von vier einvalentigen Atomen. Die Kombination der beiden ersten Atome gibt

$$\Gamma_1\times\Gamma_1 = \Gamma_2+\Gamma_0$$

Die Zusammensetzung von drei Atomen führt auf

$$\Gamma_1\times\Gamma_1\times\Gamma_1 = (\Gamma_2+\Gamma_0)\times\Gamma_1 = \Gamma_2\times\Gamma_1+\Gamma_0\times\Gamma_1 = \Gamma_3+2\Gamma_1$$

Schließlich ergibt die Gesamtheit aller vier Atome

$$\Gamma_1\times\Gamma_1\times\Gamma_1\times\Gamma_1 = (\Gamma_3+2\Gamma_1)\times\Gamma_1 = (\Gamma_3\times\Gamma_1)+2(\Gamma_1\times\Gamma_1)$$
$$= (\Gamma_4+\Gamma_2)+2\,(\Gamma_2+\Gamma_0) = \Gamma_4+3\Gamma_2+2\Gamma_0$$

Den vier einvalentigen Atomen entsprechen somit zwei unabhängige Valenzdispositionen, was wir in (28) bereits festgestellt haben.

Für die praktische Berechnung der Anzahl von Spininvarianten bzw. Valenzdispositionen der unabhängigen Basis eines beliebigen Moleküls stellt man am besten Tabellen auf für Partialsysteme bestehend aus lauter Atomen mit 1, 2, 3 und 4 parallelen Spins; diese sind in den Tabellen 3, 4, 5 und 6 angegeben. Zur Abkürzung der Schreibweise haben wir dort die Anzahl der Atome mit der gleichen

Tabelle 6. Linear unabhängige Valenzdispositionen bei Γ_4^n

$$\Gamma_4^2 = \Gamma_8+\Gamma_6+\Gamma_4+\Gamma_2+\Gamma_0$$
$$\Gamma_4^3 = \Gamma_{12}+2\Gamma_{10}+3\Gamma_8+4\Gamma_6+5\Gamma_4+3\Gamma_2+\Gamma_0$$
$$\Gamma_4^4 = \Gamma_{16}+3\Gamma_{14}+6\Gamma_{12}+10\Gamma_{10}+15\Gamma_8+17\Gamma_6+16\Gamma_4+12\Gamma_2+5\Gamma_0$$
$$\Gamma_4^5 = \Gamma_{20}+4\Gamma_{18}+10\Gamma_{16}+20\Gamma_{14}+35\Gamma_{12}+51\Gamma_{10}+64\Gamma_8+70\Gamma_6+65\Gamma_4+45\Gamma_2+ +16\Gamma_0$$
$$\Gamma_4^6 = \Gamma_{24}+5\Gamma_{22}+15\Gamma_{20}+35\Gamma_{18}+70\Gamma_{16}+120\Gamma_{14}+180\Gamma_{12}+240\Gamma_{10}+285\Gamma_8+ +295\Gamma_6+260\Gamma_4+180\Gamma_2+65\Gamma_0$$
$$\Gamma_4^7 = \Gamma_{28}+6\Gamma_{26}+21\Gamma_{24}+56\Gamma_{22}+126\Gamma_{20}+245\Gamma_{18}+420\Gamma_{16}+645\Gamma_{14}+895\Gamma_{12}+ +1120\Gamma_{10}+1260\Gamma_8+1260\Gamma_6+1085\Gamma_4+735\Gamma_2+260\Gamma_0$$
$$\Gamma_4^8 = \Gamma_{32}+7\Gamma_{30}+28\Gamma_{28}+84\Gamma_{26}+210\Gamma_{24}+454\Gamma_{22}+868\Gamma_{20}+1492\Gamma_{18}+ +2331\Gamma_{16}+3325\Gamma_{14}+4340\Gamma_{12}+5180\Gamma_{10}+5620\Gamma_8+5460\Gamma_6+4600\Gamma_4+ +3080\Gamma_2+1085\Gamma_0$$

Zahl nicht kompensierter Spins im Exponent zum Ausdruck gebracht, also z. B. statt $\Gamma_1 \times \Gamma_1 \times \Gamma_1 \times \Gamma_1 \times \Gamma_1$ einfach Γ_1^5 oder statt $\Gamma_3 \times \Gamma_3 \times \Gamma_3 \times \Gamma_3$, Γ_3^4 geschrieben.

Aus der Tabelle 3 entnimmt man beispielsweise, daß ein System, bestehend aus 14 Atomen mit je einem Elektron, 429 unabhängige Valenzdispositionen hat; das ist der Koeffizient von Γ_0 in Γ_1^{14}. Anderseits entnimmt man aus Tabelle 6, daß die Zahl der Valenzdispositionen eines aus 6 vierwertigen Atomen bestehenden Systems 65 ist.

Die Tabellen können selbstverständlich, wenn nötig, sehr leicht noch erweitert werden auf Grund der allgemeinen Gleichung (32) bei gleichzeitiger Beachtung der bereits bekannten Ausdrücke.

Im allgemeinen Fall, d. h. für ein Molekül bestehend aus a_1 einwertigen, a_2 zweiwertigen, a_3 dreiwertigen und a_4 vierwertigen Atomen, erhält man den Koeffizienten von Γ_0 durch schrittweise Ausrechnung von

$$\Gamma_1^{a_1} \times \Gamma_2^{a_2} \times \Gamma_3^{a_3} \times \Gamma_4^{a_4} \tag{33}$$

auf Grund von (32). Man ermittelt also z. B. zunächst $\Gamma_1^{a_1} \times \Gamma_2^{a_2}$ dann $(\Gamma_1^{a_1} \times \Gamma_2^{a_2}) \times \Gamma_3^{a_3}$ und schließlich (33) unter Verwendung der Angaben der vier Tabellen.

Als Beispiel betrachte man die Berechnung der Anzahl Valenzbilder des Äthylens, das aus zwei Kohlenstoffatomen und vier Wasserstoffatomen besteht. Die Zusammensetzung von Γ_1^4 und Γ_1^2, deren einzelne Ausdrücke aus den Tabellen 6 und 3 zu entnehmen sind, ergibt

$$
\begin{aligned}
\Gamma_4^2 \times \Gamma_1^4 &= (\Gamma_8+\Gamma_6+\Gamma_4+\Gamma_2+\Gamma_0) \times (\Gamma_4+3\Gamma_2+2\Gamma_0) \\
&= \Gamma_{12} +\Gamma_{10} +\Gamma_8 +\Gamma_6 +\Gamma_4 \\
&\qquad +\Gamma_{10} +\Gamma_8 +\Gamma_6 +\Gamma_4 +\Gamma_2 \\
&\qquad\qquad +\Gamma_8 +\Gamma_6 +\Gamma_4 +\Gamma_2 +\Gamma_0 \\
&\qquad\qquad\qquad +\Gamma_6 +\Gamma_4 +\Gamma_2 \\
&\qquad\qquad\qquad\qquad +\Gamma_4 \\
&\qquad +3\Gamma_{10} +3\Gamma_8 +3\Gamma_6 \\
&\qquad\qquad +3\Gamma_8 +3\Gamma_6 +3\Gamma_4 \\
&\qquad\qquad\qquad +3\Gamma_6 +3\Gamma_4 +3\Gamma_2 \\
&\qquad\qquad\qquad\qquad +3\Gamma_4 +3\Gamma_2+3\Gamma_0 \\
&\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad +3\Gamma_2 \\
&\qquad\qquad +2\Gamma_8 +2\Gamma_6 +2\Gamma_4 +2\Gamma_2+2\Gamma_0 \\
\hline
\Gamma_4^2 \times \Gamma_1^4 &= \Gamma_{12}+5\Gamma_{10}+11\Gamma_8+15\Gamma_6+16\Gamma_4+14\Gamma_2+6\Gamma_0
\end{aligned}
\tag{34}
$$

Die unabhängige Basis des Äthylens besteht also aus 6 Valenzbildern, was wir in (30) bereits durch die direkte Konstruktion festgestellt haben. Die weitere Ergänzung (33) durch zwei und dreiwertige Atome erfolgt ganz analog.

Man kann aber noch einen Schritt weiter gehen, um die Rechnungen zu vereinfachen. Liegen nämlich zwei Teilausdrücke vor, wie z. B. die oben verwendeten Γ_4^2 und Γ_1^4, so ist der Koeffizient Γ_0 in der Komposition (33) gegeben durch die Summe

$$\sum \alpha_\nu \beta_\nu \tag{35}$$

wo α_ν und β_ν die Koeffizienten von demselben Γ_ν in den beiden Teilausdrücken bedeutet. Denn eine Zusammensetzung $\Gamma_a \times \Gamma_b$ enthält dann – und nur dann – ein Glied Γ_0, wenn $a = b$ ist. Man hat also bei der Bildung der Kompositionen $\Gamma_a \times \Gamma_b$ alle Γ_ν zu beachten, die in beiden Teilausdrücken auftreten. Bildet man die Produkte aller solchen Koeffizienten und summiert sie, so erhält man die Summe (35), die den Koeffizienten von Γ_0 repräsentiert.

Im obigen Beispiel des Äthylens sind nur Γ_4, Γ_2, Γ_0 beiden Klammerausdrücken (34) gemeinsam. Multiplizieren wir die entsprechenden Koeffizienten, so erhält man

$$\sum \alpha_\nu \beta_\nu = 1+3+2 = 6$$

Betrachte man noch das Beispiel des Benzols. In den Tabellen 3 und 6 findet man unter Γ_1^6 und Γ_4^6, daß Γ_6, Γ_4, Γ_2, Γ_0 gemeinsam sind.

$$\sum \alpha_\nu \beta_\nu = 1.295 + 5.260 + 9.180 + 5.65 = 3540$$

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 Spinmoment $S = 0$ 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)

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

mit

$$H_{ik} = \int \psi_i H \psi_k \, d\tau \qquad \Delta_{ik} = \int \psi_i \psi_k \, d\tau \tag{1}$$

und die Ermittlung der Eigenfunktion nullter Näherung

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \ldots + c_f\psi_f \tag{2}$$

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

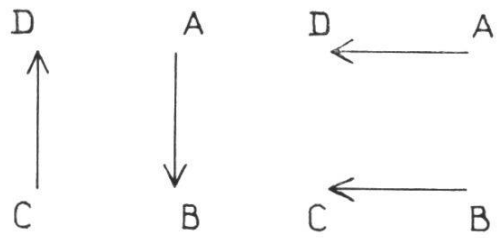
10. Säkulargleichung eines Systems von Atomen mit je einem Elektron

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



(3)

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 Zweckmäßigkeitsgründen 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

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

Die Eigenfunktion nullter Näherung ist dann

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \tag{5}$$

wo die Koeffizienten c_1 und c_2 noch zu bestimmen sind.

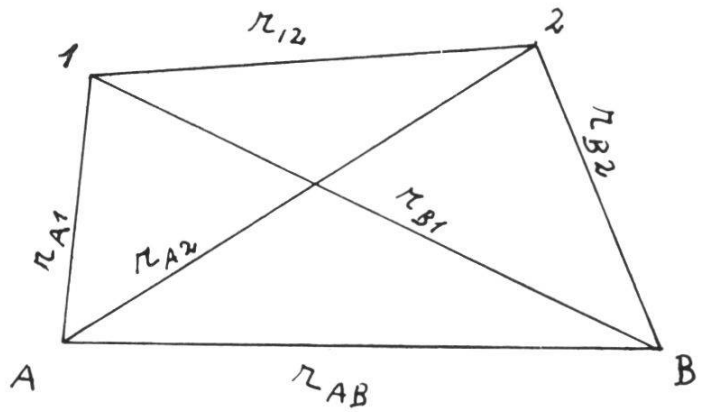
Das homogene Gleichungssystem (1) besteht hier aus den zwei Gleichungen

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

und die entsprechende Säkulardeterminante ist

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

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

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

und das Störungsglied der potentiellen Energie ist

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

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

$$H_{11} = \int \psi_1 H \psi_1 \, d\tau \tag{10}$$

Die Spininvariante der Eigenfunktion ψ_1

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

kann durch die entsprechende Spinfunktion ersetzt werden

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

Bezeichnen wir ferner das Produkt des Koordinatenanteils der Funktion ψ_1 mit den vier Spinprodukten der Reihe nach mit ψ_A, ψ_B, ψ_C, ψ_D also z. B.

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

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

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

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

$$H_{AA} = \int \psi_A H \psi_A d\tau = \int \frac{1}{\sqrt{4!}} \sum \eta_{Q'} Q' u_a(1) u_b(2) u_c(3) u_d(4) \alpha(1) \beta(2) \alpha(3) \beta(4) . \tag{14}$$

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

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)

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

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

$$\begin{aligned} = \frac{1}{2!} \Big[& \int \Phi_a(1) \Phi_b(2) \, H \, \Phi_a(1) \Phi_b(2) d\tau + \int \Phi_a(2) \Phi_b(1) \, H \, \Phi_a(2) \Phi_b(1) d\tau \\ & - \int \Phi_a(2) \Phi_b(1) \, H \, \Phi_a(1) \Phi_b(2) d\tau - \int \Phi_a(1) \Phi_b(2) \, H \, \Phi_a(2) \Phi_b(1) d\tau \Big] \end{aligned} \tag{15c}$$

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)

$$\frac{1}{2}\Big[\int \Phi_a(1)\Phi_b(2)\,H\,\Phi_a(1)\Phi_b(2)d\tau + \int \Phi_a(1)\Phi_b(2)H\Phi_a(1)\Phi_b(2)d\tau$$

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

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

$$\begin{aligned} H_{AA} = \int \psi_A H \psi_A d\tau = \int & u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4) \\ & .H\sum \eta_Q Q\, u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4)d\tau \end{aligned} \tag{16}$$

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

$$\begin{aligned} & \int u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)\;H\;u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)d\tau \\ & .\int \alpha(1)\alpha(1)d\omega \int \beta(2)\beta(2)d\omega \int \alpha(3)\alpha(3)d\omega \int \beta(4)\beta(4)d\omega \\ & -\int u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)\;H\;u_a(1)u_b(2)u_c(4)u_d(3)d\tau \\ & .\int \alpha(1)\alpha(1)d\omega \int \beta(2)\beta(2)d\omega \int \alpha(3)\beta(3)d\omega \int \alpha(4)\beta(4)d\omega \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned} \tag{17}$$

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.

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

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:

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

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.

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

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 Säkulardeterminante 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.

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

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

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

$$
\begin{aligned}
C: \quad & \frac{1}{4}(A_1^2B_2^2C_1^2D_2^2 - A_1A_2B_1B_2C_1^2D_2^2 - A_1^2B_2^2C_1C_2D_1D_2 + A_1A_2B_1B_2C_1C_2D_1D_2 \\
& - A_1A_2B_1B_2C_1^2D_2^2 + A_2^2B_1^2C_1^2D_2^2 + A_1A_2B_1B_2C_1C_2D_1D_2 - A_2^2B_1^2C_1C_2D_1D_2 \\
& - A_1^2B_2^2C_1C_2D_1D_2 + A_1A_2B_1B_2C_1C_2D_1D_2 + A_2^2B_2^2C_2^2D_1^2 - A_1A_2B_1B_2C_2^2D_1^2 \\
& + A_1A_2B_1B_2C_1C_2D_1D_2 - A_2^2B_1^2C_1C_2D_1D_2 - A_1A_2B_1B_2C_2^2D_1^2 + A_2^2B_1^2C_2^2D_1^2)
\end{aligned}
$$

Dies kann man aber einfacher auch so schreiben

$$
\begin{aligned}
C: \quad & \frac{1}{2}(A_1B_2C_1D_2 - A_2B_1C_1D_2 - A_1B_2C_2D_1 + A_2B_1C_2D_1)\,. \\
& \cdot\,\frac{1}{2}(A_1B_2C_1D_2 - A_2B_1C_1D_2 - A_1B_2C_2D_1 + A_2B_1C_2D_1)
\end{aligned}
$$

oder auch in der Form

$$
\begin{aligned}
C: \quad & \frac{1}{\sqrt{2}}(A_1B_2 - A_2B_1) \;.\; \frac{1}{\sqrt{2}}(C_1D_2 - C_2D_1) \\
& \cdot\,\frac{1}{\sqrt{2}}(A_1B_2 - A_2B_1) \;.\; \frac{1}{\sqrt{2}}(C_1D_2 - C_2D_1)
\end{aligned}
$$

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.

$$C: \quad [AB]\,[CD] \;.\; [AB]\,[CD]$$

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

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

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

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

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:

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

Rechts von den Austauschoperatoren bekommt man also dieselbe Spininvariante, 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

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

Das ist aber noch nicht das vollständige Element M_{11} der Säkulardeterminante. 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

$$\begin{aligned} \Delta_{ab} &= \int u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)\,.\,u_a(2)u_b(1)u_c(3)u_d(4)d\tau \\ \Delta_{bc} &= \int u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)\,.\,u_a(1)u_b(3)u_c(2)u_d(4)d\tau \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned} \tag{21}$$

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

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

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

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

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

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

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

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 Säkulardeterminante 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:

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

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

Die sechs Funktionen unterscheiden sich also nur in den Spininvarianten.

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

$$
\begin{vmatrix}
\int \psi_1 H \psi_1 d\tau - \varepsilon \int \psi_1 \psi_1 d\tau \ldots\ldots \int \psi_1 H \psi_6 d\tau - \varepsilon \int \psi_1 \psi_6 d\tau \\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\int \psi_6 H \psi_1 d\tau - \varepsilon \int \psi_6 \psi_1 d\tau \ldots\ldots \int \psi_6 H \psi_6 d\tau - \varepsilon \int \psi_6 \psi_6 d\tau
\end{vmatrix} = 0
\tag{26}
$$

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

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

das man etwas einfacher auch so schreiben kann:

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

wo die Spininvariante, 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.

$$\int \psi_1 H \psi_1 d\tau = \int \sum \eta_Q \, (u_a u_b u_c u_d u_e u_f H \, Q \, u_a u_b u_c u_d u_e u_f) \, (\varphi_1 Q \varphi_1) \, d\tau \tag{29}$$

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

$$\begin{aligned}
\varphi_1 &= [AB]^4[CD][EF] \\
&= \frac{1}{8} \, (A_1B_2 - A_2B_1)^4 (C_1D_2 - C_2D_1) \, (E_1 F_2 - E_2F_1) \\
&= \frac{1}{8} (A_1^4B_2^4 - 4A_1^3B_2^3A_2B_1 + 6A_1^2B_2^2A_2^2B_1^2 - 4A_1B_2A_2^3B_1^3 + A_2^4B_1^4) \\
&\quad (C_1D_2E_1F_2 - C_2D_1E_1F_2 - C_1D_2E_2F_1 + C_2D_1E_2F_1)
\end{aligned} \tag{30}$$

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 Gesamtelektronenzahl.

Betrachten wir eines der 400 Integrale

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

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

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

Für $\underset{\sim}{Q} = E$ 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

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

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

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

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

$$A_1^4 B_2^4 C_1 D_2 E_1 F_2 . T_{ab} A_1^4 B_2^4 C_1 D_2 E_1 F_2 = A_1^4 B_2^4 C_1 D_2 E_1 F_2 . A_1^3 A_2 B_1 B_2^3 C_1 D_2 E_1 F_2 \tag{35}$$

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 $Q = T_{ac}, T_{ad}, \ldots, T_{bc}, \ldots$ 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

$$C\,(\varphi_1\ \varphi_1) \tag{36}$$

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

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

$T_{ab}\ \varphi_1$ 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

$$(\varphi_1 T_{1,\, n_a+1} \varphi_1) + (\varphi_1 T_{2,\, n_a+1} \varphi_1) + \ldots + (\varphi_1 T_{n_a,\, n_a+n_b} \varphi_1) = \sum_{T_{ab}} (\varphi_1 T_{ab} \varphi_1) \tag{38}$$

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

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

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

$$t_{ab} = \sum_{T_{ab}} T_{ab} \tag{40}$$

setzen. Statt (39) kann man auch

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

schreiben.

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

$$-[(AB)\,(\varphi_1 t_{ab} \varphi_1) + (AC)\,(\varphi_1 t_{ac} \varphi_1) + \ldots + (EF)\,(\varphi_1 t_{ef} \varphi_1)] = -\sum_{a,b} (AB)\,(\varphi_1 t_{ab} \varphi_1) \tag{42}$$

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)

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

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

$$\Delta_{ab} = \int u_a u_b u_c u_d u_e u_f . T_{ab} u_a u_b u_c u_d u_e u_f d\tau, \tag{44}$$

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

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

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

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

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 $t_{ab} = \Sigma T_{ab}$ 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

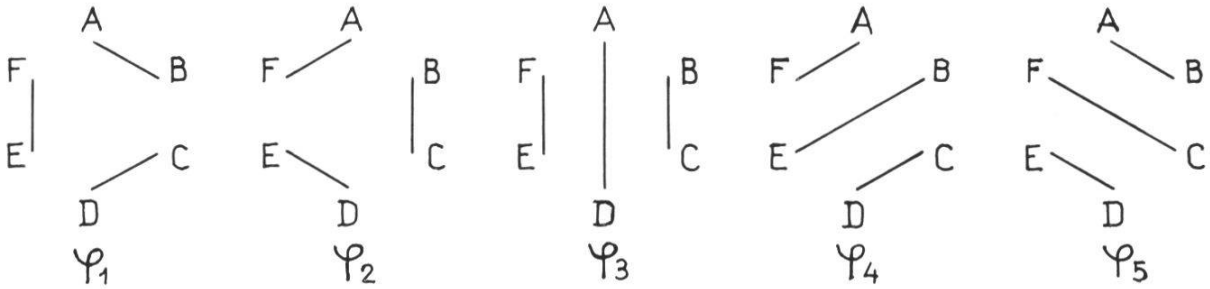
$$t_{ab}\varphi = -p_{ab}\varphi + \sum_{X,Y} p_{ax}p_{by}\varphi \cdot \frac{[AY]\,[BX]}{[AX]\,[BY]} \tag{47}$$

Hier ist φ eine der Spininvarianten, auf die der Operator t_{ab} wirken soll. p_{ab} ist die Anzahl Valensztriche 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

(48)



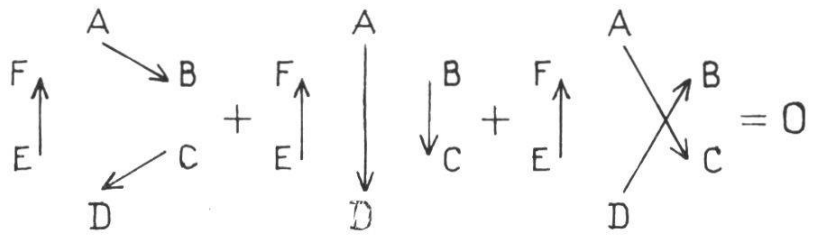
Die Valenzstriche sind lexikographisch geordnet. Im ganzen sind 15 Wechselwirkungsintegrale und dementsprechend ebensoviele Austauschoperatoren zu berücksichtigen. Doch sollen hier nur die Wechselwirkungen zwischen Nachbaratomen (als Approximation des Benzols gedacht) berücksichtigt werden. Dann bleiben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

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

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



(50a)

$$[AB][CD][EF] + [AD][BC][EF] + [AC][DB][EF] = 0 \tag{50b}$$

$$\varphi_1 + \varphi_3 - \varphi_{10} = 0 \tag{50c}$$

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.

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

$$
\begin{aligned}
t_{ab}\varphi_4 &= \varphi_1 - 2\varphi_4 & t_{ab}\varphi_5 &= \varphi_1 - 2\varphi_5 & t_{ab}\varphi_6 &= \varphi_1 + 4\varphi_3 + 2\varphi_4 + 2\varphi_5 + 2\varphi_6 \\
t_{ae}\varphi_4 &= -\varphi_1 + 3\varphi_4 & t_{ae}\varphi_5 &= -4\varphi_3 - 3\varphi_6 & t_{ae}\varphi_6 &= -\varphi_6 \\
t_{af}\varphi_4 &= -\varphi_4 & t_{af}\varphi_5 &= 4\varphi_3 + 4\varphi_5 + 3\varphi_6 & t_{af}\varphi_6 &= -\varphi_6 \\
t_{bc}\varphi_4 &= 4\varphi_3 + 4\varphi_4 + 3\varphi_6 & t_{bc}\varphi_5 &= -\varphi_5 & t_{bc}\varphi_6 &= -\varphi_6 \\
t_{bd}\varphi_4 &= -4\varphi_3 - 3\varphi_6 & t_{bd}\varphi_5 &= -\varphi_1 + 3\varphi_5 & t_{bd}\varphi_6 &= -\varphi_6 \\
t_{cd}\varphi_4 &= -\varphi_4 & t_{cd}\varphi_5 &= \varphi_1 + \varphi_5 & t_{cd}\varphi_6 &= +\varphi_6 \\
t_{ef}\varphi_4 &= \varphi_1 + \varphi_4 & t_{ef}\varphi_5 &= -\varphi_5 & t_{ef}\varphi_6 &= +\varphi_6
\end{aligned}
$$

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 φ_1, φ_2, φ_3, φ_4, φ_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

$$
\begin{aligned}
\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{8}}\,[&A_1B_2C_1D_2E_1F_2 - A_2B_1C_1D_2E_1F_2 - A_1B_2C_2D_1E_1F_2 + A_2B_1C_2D_1E_1F_2 \\
&-A_1B_2C_1D_2E_2F_1 + A_2B_1C_1D_2E_2F_1 + A_1B_2C_2D_1E_2F_1 - A_2B_1C_2D_1E_2F_1] \\
\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{8}}\,[&A_1B_1C_2D_1E_2F_2 - A_2B_1C_2D_1E_2F_1 - A_1B_2C_1D_1E_2F_2 + A_2B_2C_1D_1E_2F_1 \\
&-A_1B_1C_2D_2E_1F_2 + A_2B_1C_2D_2E_1F_1 + A_1B_2C_1D_2E_1F_2 - A_2B_2C_1D_2E_1F_1]
\end{aligned}
\tag{54}
$$

$$\varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{8}}[A_1B_1C_2D_2E_1F_2 - A_2B_1C_2D_1E_1F_2 - A_1B_2C_1D_2E_1F_2 + A_2B_2C_1D_1E_1F_2$$
$$- A_1B_1C_2D_2E_2F_1 + A_2B_1C_2D_1E_2F_1 + A_1B_2C_1D_2E_2F_1 - A_2B_2C_1D_1E_2F_1]$$

$$\varphi_4 = \frac{1}{\sqrt{8}}[A_1B_1C_1D_2E_2F_2 - A_2B_1C_1D_2E_2F_1 - A_1B_2C_1D_2E_1F_2 + A_2B_2C_1D_2E_1F_1$$
$$- A_1B_1C_2D_1E_2F_2 + A_2B_1C_2D_1E_2F_1 + A_1B_2C_2D_1E_1F_2 - A_2B_2C_2D_1E_1F_1]$$

$$\varphi_5 = \frac{1}{\sqrt{8}}[A_1B_2C_1D_1E_2F_2 - A_2B_1C_1D_1E_2F_2 - A_1B_2C_2D_1E_2F_1 + A_2B_1C_2D_1E_2F_1$$
$$- A_1B_2C_1D_2E_1F_2 + A_2B_1C_1D_2E_1F_2 + A_1B_2C_2D_2E_1F_1 - A_2B_1C_2D_2E_1F_1]$$

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

$$\varphi_1 = [AB][CD][EF] = \frac{1}{\sqrt{2}}(A_1B_2 - A_2B_1) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(C_1D_2 - C_2D_1) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(E_1F_2 - E_2F_1)$$

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 φ_2^2, φ_3^2, φ_4^2, φ_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 $A_2^2\, B_1^2\, C_2^2\, D_1^2\, E_2^2\, F_1^2$; 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 φ_1, φ_3, φ_{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

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

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:

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

$$(\varphi_3 t_{af}\varphi_2) = (\varphi_2 t_{af}\varphi_3): \quad 4(\varphi_3\varphi_2) + 4(\varphi_3\varphi_3) = -(\varphi_2\varphi_3), \quad (\varphi_3\varphi_3) = \frac{5}{8}$$

$$(\varphi_2 t_{cd}\varphi_1) = (\varphi_1 t_{cd}\varphi_2): \quad -2(\varphi_2\varphi_1) = (\varphi_1\varphi_1) + (\varphi_1\varphi_2), \quad (\varphi_1\varphi_2) = -\frac{1}{2}$$

$$(\varphi_3 t_{cd}\varphi_1) = (\varphi_1 t_{cd}\varphi_3): \quad -(\varphi_3\varphi_1) = (\varphi_1\varphi_3) + (\varphi_1\varphi_4), \quad (\varphi_1\varphi_3) = \frac{1}{4}$$

$$(\varphi_3 t_{cd}\varphi_2) = (\varphi_2 t_{cd}\varphi_3): \quad (\varphi_3\varphi_1) + (\varphi_3\varphi_2) = (\varphi_2\varphi_3) + (\varphi_2\varphi_4), \quad (\varphi_2\varphi_4) = \frac{1}{4} = (\varphi_2\varphi_5)$$

$$(\varphi_4 t_{cd}\varphi_3) = (\varphi_3 t_{cd}\varphi_4): \quad (\varphi_4\varphi_3) + (\varphi_4\varphi_4) = -(\varphi_3\varphi_4), \quad (\varphi_3\varphi_4) = -\frac{5}{6} = (\varphi_3\varphi_5)$$

$$(\varphi_5 t_{cd}\varphi_4) = (\varphi_4 t_{cd}\varphi_5): \quad -(\varphi_5\varphi_4) = (\varphi_4\varphi_1) + (\varphi_4\varphi_5), \quad (\varphi_4\varphi_5) = \frac{1}{4}$$

$$(\varphi_4 t_{bd}\varphi_1) = (\varphi_1 t_{bd}\varphi_4): \quad -4(\varphi_4\varphi_5) = -4(\varphi_1\varphi_3) - 3(\varphi_1\varphi_6), \quad (\varphi_1\varphi_6) = 0$$

$$(\varphi_6 t_{ae}\varphi_1) = (\varphi_1 t_{ae}\varphi_6): \quad -4(\varphi_6\varphi_4) = -(\varphi_1\varphi_6), \quad (\varphi_4\varphi_6) = 0 = (\varphi_5\varphi_6)$$

$$(\varphi_6 t_{ab}\varphi_2) = (\varphi_2 t_{ab}\varphi_6): \quad -4(\varphi_6\varphi_2) = (\varphi_2\varphi_1) + 4(\varphi_2\varphi_3) + 2(\varphi_2\varphi_4) + 2(\varphi_2\varphi_5) + 2(\varphi_2\varphi_6), \quad (\varphi_2\varphi_6) = \frac{1}{4}$$

$$(\varphi_5 t_{af}\varphi_3) = (\varphi_3 t_{af}\varphi_5): \quad -(\varphi_5\varphi_3) = 4(\varphi_3\varphi_3) + 4(\varphi_3\varphi_5) + 3(\varphi_3\varphi_6), \quad (\varphi_3\varphi_6) = -\frac{5}{16}$$

$$(\varphi_6 t_{bd}\varphi_4) = (\varphi_4 t_{bd}\varphi_6): \quad -4(\varphi_6\varphi_3) - 3(\varphi_6\varphi_6) = -(\varphi_4\varphi_6), \quad (\varphi_6\varphi_6) = \frac{5}{12}$$

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 Heitler[1] 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 Säkulardeterminante 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:

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

Die entsprechende Säkulardeterminante lautet

$$\begin{vmatrix} M_{11} & M_{12} & \dots\dots & M_{15} \\ M_{21} & M_{22} & \dots\dots & M_{25} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ M_{51} & M_{52} & \dots\dots & M_{55} \end{vmatrix} = 0 \tag{60}$$

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

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

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

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

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) - \tfrac{1}{2}(BC) + (CD) - \tfrac{1}{2}(DE) + (EF) - \tfrac{1}{2}(FA) - \varepsilon \\
M_{12} &= \tfrac{1}{4}C + \tfrac{1}{4}(AB) + \tfrac{1}{4}(BC) + \tfrac{1}{4}(CD) + \tfrac{1}{4}(DE) + \tfrac{1}{4}(EF) + \tfrac{1}{4}(FA) - \tfrac{1}{4}\varepsilon \\
M_{13} &= -\tfrac{1}{2}C - \tfrac{1}{2}(AB) - \tfrac{1}{2}(BC) - \tfrac{1}{2}(CD) + \tfrac{1}{4}(DE) - \tfrac{1}{2}(EF) + \tfrac{1}{4}(FA) + \tfrac{1}{2}\varepsilon \\
M_{14} &= -\tfrac{1}{2}C - \tfrac{1}{2}(AB) + \tfrac{1}{4}(BC) - \tfrac{1}{2}(CD) + \tfrac{1}{4}(DE) - \tfrac{1}{2}(EF) - \tfrac{1}{2}(FA) + \tfrac{1}{2}\varepsilon \\
M_{15} &= -\tfrac{1}{2}C - \tfrac{1}{2}(AB) + \tfrac{1}{4}(BC) - \tfrac{1}{2}(CD) - \tfrac{1}{2}(DE) - \tfrac{1}{2}(EF) + \tfrac{1}{4}(FA) + \tfrac{1}{2}\varepsilon \\
M_{22} &= C - \tfrac{1}{2}(AB) + (BC) - \tfrac{1}{2}(CD) + (DE) - \tfrac{1}{2}(EF) + (FA) - \varepsilon \\
M_{23} &= -\tfrac{1}{2}C + \tfrac{1}{4}(AB) - \tfrac{1}{2}(BC) + \tfrac{1}{4}(CD) - \tfrac{1}{2}(DE) - \tfrac{1}{2}(EF) - \tfrac{1}{2}(FA) + \tfrac{1}{2}\varepsilon \\
M_{24} &= -\tfrac{1}{2}C + \tfrac{1}{4}(AB) - \tfrac{1}{2}(BC) - \tfrac{1}{2}(CD) - \tfrac{1}{2}(DE) + \tfrac{1}{4}(EF) - \tfrac{1}{2}(FA) + \tfrac{1}{2}\varepsilon \\
M_{25} &= -\tfrac{1}{2}C - \tfrac{1}{2}(AB) - \tfrac{1}{2}(BC) + \tfrac{1}{4}(CD) - \tfrac{1}{2}(DE) + \tfrac{1}{4}(EF) - \tfrac{1}{2}(FA) + \tfrac{1}{2}\varepsilon \\
M_{33} &= C - \tfrac{1}{2}(AB) + (BC) - \tfrac{1}{2}(CD) - \tfrac{1}{2}(DE) + (EF) - \tfrac{1}{2}(FA) - \varepsilon \\
M_{34} &= \tfrac{1}{4}C + \tfrac{1}{4}(AB) + \tfrac{1}{4}(BC) + \tfrac{1}{4}(CD) + \tfrac{1}{4}(DE) + \tfrac{1}{4}(EF) + \tfrac{1}{4}(FA) - \tfrac{1}{4}\varepsilon \\
M_{35} &= \tfrac{1}{4}C + \tfrac{1}{4}(AB) + \tfrac{1}{4}(BC) + \tfrac{1}{4}(CD) + \tfrac{1}{4}(DE) + \tfrac{1}{4}(EF) + \tfrac{1}{4}(FA) - \tfrac{1}{4}\varepsilon \\
M_{44} &= C - \tfrac{1}{2}(AB) - \tfrac{1}{2}(BC) + (CD) - \tfrac{1}{2}(DE) - \tfrac{1}{2}(EF) + (FA) - \varepsilon \\
M_{45} &= \tfrac{1}{4}C + \tfrac{1}{4}(AB) + \tfrac{1}{4}(BC) + \tfrac{1}{4}(CD) + \tfrac{1}{4}(DE) + \tfrac{1}{4}(EF) + \tfrac{1}{4}(FA) - \tfrac{1}{4}\varepsilon \\
M_{55} &= C + (AB) - \tfrac{1}{2}(BC) - \tfrac{1}{2}(CD) + (DE) - \tfrac{1}{2}(EF) - \tfrac{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 $X = \frac{C - \varepsilon}{A}$, so kann die Determinante (60) in der Form (60a) geschrieben werden.

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

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 Säkulardeterminante 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 zu ersetzen, 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 Säkulardeterminante 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

$$\int \psi_1 \, H \, \psi_1 \, d\tau \tag{10}$$

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

$$u_a(1) \, u_b(2) \, u_c(3) \, u_d(4) \tag{64}$$

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 Pauliprinzip, was hier aber bereits erfüllt ist, so daß eine Multiplikation mit der Spinlosen Funktion erlaubt wird. Statt (13) erhält man somit den Ausdruck

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

oder vier Integrale vom Typus

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

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

$$\varphi_1 C - [(AB)t_{ab}\varphi_1 + (AC)t_{ac}\varphi_1 + (AD)t_{ad}\varphi_1 + (BC)t_{bc}\varphi_1 + (BD)t_{bd}\varphi_1 + (CD)t_{cd}\varphi_1] - \varepsilon[\varphi_1 - \{\Delta_{ab}t_{ab}\varphi_1 + \Delta_{ac}t_{ac}\varphi_1 + \Delta_{ad}t_{ad}\varphi_1 + \Delta_{bc}t_{bc}\varphi_1 + \Delta_{bd}t_{bd}\varphi_1 + \Delta_{cd}t_{cd}\varphi_1\}] \tag{65}$$

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

$$\varphi_2 C - [(AB)t_{ab}\varphi_2 + (AC)t_{ac}\varphi_2 + (AD)t_{ad}\varphi_2 + (BC)t_{bc}\varphi_2 + (BD)t_{bd}\varphi_2 + (CD)t_{cd}\varphi_2] - \varepsilon[\varphi_2 - \{\Delta_{ab}t_{ab}\varphi_2 + \Delta_{ac}t_{ac}\varphi_2 + \Delta_{ad}t_{ad}\varphi_2 + \Delta_{bc}t_{bc}\varphi_2 + \Delta_{bd}t_{bd}\varphi_2 + \Delta_{cd}t_{cd}\varphi_2\}] \tag{66}$$

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

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

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

$$\{[(C - \varepsilon) + (AB) - (BC) + (CD) - (DA)]c_1 + [-(AB) - (CD)]c_2\}\varphi_1 + \{[-(BC) - (DA)]c_1 + [(C - \varepsilon) - (AB) + (BC) - (CD) + (DA)]c_2\}\varphi_2 = 0 \tag{68}$$

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.

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

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.

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

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

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

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 illustrieren [1]. 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

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

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).

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

Die entsprechende Bindungsdeterminante ist durch (74) gegeben

$$
\begin{vmatrix}
X & 0 & -1 & -1 & -1 \\
0 & X & -1 & -1 & -1 \\
-2 & -2 & X-2 & 0 & 0 \\
-2 & -2 & 0 & X-2 & 0 \\
-2 & -2 & 0 & 0 & X-2
\end{vmatrix} = 0 \tag{74}
$$

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).

$$
(75) \quad
\begin{vmatrix}
X & -X & 0 & 0 & 0 \\
0 & X & -1 & -1 & -1 \\
-2 & -2 & X-2 & 0 & 0 \\
-2 & -2 & 0 & X-2 & 0 \\
-2 & -2 & 0 & 0 & X-2
\end{vmatrix}
=
\begin{vmatrix}
X & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & X & -1 & -1 & -1 \\
-2 & -4 & X-2 & 0 & 0 \\
-2 & -4 & 0 & X-2 & 0 \\
-2 & -4 & 0 & 0 & X-2
\end{vmatrix} = 0 \quad (76)
$$

Durch analoge Umformungen erhält man schließlich die fünf Wurzeln

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

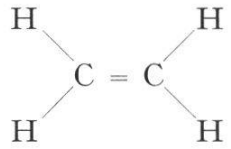
oder die fünf gesuchten Energiewerte (I. 35) (hier mit ε_i bezeichnet) für die Störung erster Ordnung.

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

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)

(78a)



$$D = A = B = C \tag{78b}$$

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

$$\begin{vmatrix} X+4C-8B & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -8B & X+4C-16B & -16B & -8B & -8B & 0 \\ 0 & -C & X+2C-4B & B & B & -6B \\ B-C & 0 & 0 & X+2C-6B & 0 & 0 \\ B-C & 0 & 0 & 0 & X+2C-6B & 0 \\ -C & 0 & -4C & -2C & -2C & X-2C+4B \end{vmatrix} = 0 \tag{79}$$

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

$$\psi\psi^* \, d\tau \tag{1}$$

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

$$\psi\psi d\tau = \psi\psi d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \ \ldots \tag{2}$$

[1] O. Klement, Helv. Chim. Acta, *34*, 1368, 2230 (1951).

schreiben. Das ergibt die Wahrscheinlichkeit, daß sich das erste Teilchen im Volumelement $d\tau_1$, das zweite im Volumelement $d\tau_2$ usw. befindet. Bildet man das Integral

$$d\tau_1 \int \psi^2 d\tau_2 d\tau_3 \ldots d\tau_n \tag{3}$$

so summiert man alle Wahrscheinlichkeiten, daß das erste Teilchen im Volumelement $d\tau_1$ ist, gleichgültig, wo die anderen liegen. Ähnliches gilt für alle anderen Teilchen. Summiert man alle Wahrscheinlichkeiten, so muß die Einheit entstehen, da alle Teilchen des Systems irgendwo im Raum mit Bestimmtheit vorzufinden sind. Es gilt also folgende Normierung

$$\int \psi^2 d\tau_1 \, d\tau_2 \ldots d\tau_n = 1 \tag{4}$$

Auf Grund der Beziehung (2) war es möglich, die Elektronendichteverteilung des Wasserstoffatoms und des Wasserstoffmoleküls in befriedigender Weise zu ermitteln. Deshalb soll auch hier die Elektronenverteilung organischer Moleküle nach der Gleichung (2) berechnet werden.

Um die Überlegungen konkreter zu gestalten, sollen sie an Hand eines Beispieles durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wählen wir wiederum das System von sechs Elektronen, das wir bei der Energieberechnung zur Approximation des Benzols verwendet haben.

Wählen wir aus der Gesamtheit der 15 möglichen Valenzdispositionen (Einleitung (3)) eine unabhängige Basis aus, z. B. die Basis (III. 48). Den fünf Valenzverteilungen entsprechende vollständige Moleküleigenfunktionen sind

$$\begin{aligned}
\psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6!}} \sum \eta_Q \mathcal{Q}\, u_a(1) u_b(2) u_c(3) u_d(4) u_e(5) u_f(6) \,.\, [AB][CD][EF] \\
\psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{6!}} \sum \eta_Q \mathcal{Q}\, u_a(1) u_b(2) u_c(3) u_d(4) u_e(5) u_f(6) \,.\, [AF][BC][DE] \\
\psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6!}} \sum \eta_Q \mathcal{Q}\, u_a(1) u_b(2) u_c(3) u_d(4) u_e(5) u_f(6) \;\; [AD][BC][EF] \\
\psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{6!}} \sum \eta_Q \mathcal{Q}\, u_a(1) u_b(2) u_c(3) u_d(4) u_e(5) u_f(6) \;\; [AF][BE][CD] \\
\psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{6!}} \sum \eta_Q \mathcal{Q}\, u_a(1) u_b(2) u_c(3) u_d(4) u_e(5) u_f(6) \;\; [AB][CF][DE]
\end{aligned} \tag{5}$$

Die Linearkombination der fünf Funktionen gibt die Eigenfunktion nullter Näherung

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4 + c_5\psi_5 \tag{6}$$

Zur Bestimmung der Koeffizienten c_i wird man in der Störungsrechnung auf das System von fünf homogenen Gleichungen (I. 33) mit den c_1, c_2, c_3, c_4, c_5 als Unbekannten geführt. Ist die Energie bekannt, so wird man die c_i durch Auflösung des homogenen Gleichungssystems berechnen können.

Dem Gleichungssystem (III. 59) entsprechende Säkulardeterminante (III. 60a) ergibt für die kleinste Wurzel den Wert $X = -2{,}6055$. Sie ist in (III. 77) auf Grund eines der Säkulargleichung äquivalenten Gleichungssystems explizite berechnet. Führen wir diesen Wert in (III. 60a) bzw. in (III. 59) ein, so erhält man dem Grundzustand entsprechende Koeffizienten der Linearkombination (6) mit den numerischen Werten $c_1 = c_2 = 1$ und $c_3 = c_4 = c_5 = -0{,}4343$. Hierbei wurden die ursprünglich erhaltenen c_i durch c_1 dividiert, was bei einem homogenen Gleichungssystem erlaubt ist. Man erhält also für die Eigenfunktion nullter Näherung den Ausdruck

$$\psi = \psi_1 + \psi_2 - 0{,}4343\,(\psi_3 + \psi_4 + \psi_5) \tag{7}$$

Zur Berechnung der Elektronenverteilung bildet man gemäß (2) das Quadrat der Eigenfunktion nullter Näherung (7). Da die Eigenfunktionen ψ_1, ψ_2, ψ_3, ψ_4, ψ_5 nicht orthogonal sind, werden auch die gemischten Produkte von Null verschieden sein, d. h.

$$\begin{aligned}\psi_2 = {} & \psi_1^2 + \psi_2^2 + 0{,}1886\,(\psi_3^2+\psi_4^2 + \psi_5^2) + 2\psi_1\psi_2 \\ & - 0{,}8686\,(\psi_1\psi_3 + \psi_1\psi_4 + \psi_1\psi_5 + \psi_2\psi_3 + \psi_2\psi_4 + \psi_2\psi_5) \\ & + 0{,}3772\,(\psi_3\psi_4 + \psi_3\psi_5 + \psi_4\psi_5)\end{aligned} \tag{8}$$

Für die weitere Rechnung sollen zunächst die einzelnen Glieder $\psi_i\,\psi_k$ auf eine handlichere Form gebracht werden. Betrachten wir zu diesem Zweck ausführlicher das Produkt $\psi_1\,\psi_1$

$$\begin{aligned}\psi_1\psi_1 = {} & \frac{1}{\sqrt{6!}} \sum \eta_{Q'}\, Q'\, u_a u_b u_c u_d u_e u_f\, [AB][CD][EF] \\ & \cdot \frac{1}{\sqrt{6!}} \sum \eta_Q\, Q\, u_a u_b u_c u_d u_e u_f . [AB][CD][EF]\end{aligned} \tag{9}$$

das man einfacher auch so schreiben kann

$$\psi_1\psi_1 = \frac{1}{6!}\sum \eta_{Q'}\,\eta_Q (Q'\,u_a u_b u_c u_d u_e u_f \,.\, Q\,u_a u_b u_c u_d u_e u_f)\,(Q'\varphi_1\, Q\varphi_1) \tag{10}$$

Genau wie bei der Energieberechnung in (III. 15) kann die doppelte Summation durch eine einfachere ersetzt werden und gleichzeitig hebt sich der Fakultätsfaktor weg, so daß man (10) in der einfacheren Form

$$\psi_1\psi_1 = \Sigma\, \eta_Q\, (u_a u_b u_c u_d u_e u_f\, Q\, u_a u_b u_c u_d u_e u_f)\, (\varphi_1\, Q\, \varphi_1) \tag{11}$$

schreiben kann.

Von der Gesamtheit aller Permutationen sind bei der Energieberechnung nur die identische Permutation und die Transpositionen, d. h. die einfachen Permutationen, die nur zwei Elektronen zwischen zwei Atomen vertauschen, betrachtet worden. Alle höheren Permutationen wurden vernachlässigt. Die gleiche Vereinfachung soll auch hier verwendet werden. Somit bleiben von (11) nur die folgenden übrig

$$\begin{aligned}\psi_1^2 = {} & u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)u_e(5)u_f(6)\,.\,u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)u_e(5)u_f(6)\,(\varphi_1\varphi_1)\\ & - u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)u_e(5)u_f(6)\,.\,u_a(2)u_b(1)u_c(3)u_d(4)u_e(5)u_f(6)\,(\varphi_1 t_{ab}\varphi_1)\\ & - u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)u_e(5)u_f(6)\,.\,u_a(3)u_b(2)u_c(1)u_d(4)u_e(5)u_f(6)\,(\varphi_1 t_{ac}\varphi_1)\\ & \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\end{aligned} \tag{12}$$

Es folgen noch 13 analoge Summanden mit den übrigen Transpositionen. Der erste Summand in (12) ist positiv, weil η_Q der identischen Permutation entspricht, für alle anderen Permutationen ist die Anzahl von Inversionen ungerade und somit $\eta_T = -1$.

Bezeichnen wir den Koordinatenanteil im ersten Summanden mit

$$K = u_a^2(1)u_b^2(2)u_c^2(3)u_d^2(4)u_e^2(5)u_f^2(6) \tag{13}$$

Ferner soll der Koordinatenanteil des zweiten Summanden, wo ein Elektron des Atoms A mit einem Elektron des Atoms B vertauscht ist, mit δ_{ab}, im dritten Summanden, wo die Elektronen der Atome A und C vertauscht sind, mit δ_{ac} usw. bezeichnet werden, d. h.

$$\begin{aligned}\delta_{ab} &= u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)u_e(5)u_f(6)\,.\,u_a(2)u_b(1)u_c(3)u_d(4)u_e(5)u_f(6)\\ \delta_{ac} &= u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)u_e(5)u_f(6)\,.\,u_a(3)u_b(2)u_c(1)u_d(4)u_e(5)u_f(6)\\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\ \delta_{ef} &= u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)u_e(5)u_f(6)\,.\,u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)u_e(6)u_f(5)\end{aligned} \tag{14}$$

Damit nimmt (12) die Form (15)

$$\psi_1^2 = (\varphi_1\varphi_1)K - [(\varphi_1 t_{ab}\varphi_1)\delta_{ab} + (\varphi_1 t_{ac}\varphi_1)\delta_{ac} + (\varphi_1 t_{ad}\varphi_1)\delta_{ad} + (\varphi_1 t_{ae}\varphi_1)\delta_{ae} + (\varphi_1 t_{af}\varphi_1)\delta_{af} + (\varphi_1 t_{bc}\varphi_1)\delta_{bc} + (\varphi_1 t_{bd}\varphi_1)\delta_{bd} + (\varphi_1 t_{be}\varphi_1)\delta_{be} + (\varphi_1 t_{bf}\varphi_1)\delta_{bf} + (\varphi_1 t_{cd}\varphi_1)\delta_{cd} + (\varphi_1 t_{ce}\varphi_1)\delta_{ce} + (\varphi_1 t_{cf}\varphi_1)\delta_{cf} + (\varphi_1 t_{de}\varphi_1)\delta_{de} + (\varphi_1 t_{df}\varphi_1)\delta_{df} + (\varphi_1 t_{ef}\varphi_1)\delta_{ef}] \tag{15}$$

oder (16) an.

$$\psi_1^2 = (\varphi_1\varphi_1)\ K - \sum_{a,b} (\varphi_1 t_{ab}\varphi_1)\delta_{ab} \tag{16}$$

Die Summation ist hier über alle Atompaare zu erstrecken.

Genau dieselben Überlegungen können aber mit allen anderen Produkten (8) durchgeführt werden. Bei allen wird zunächst die doppelte Summation durch eine einfache ersetzt und von den Permutationen sind nur die identische und die Transpositionen zu berücksichtigen. In jedem Produkt bleibt eine Koordinatenfunktion K und 15 Austauschfunktionen δ_{ab}, δ_{ac}, ..., δ_{ef} übrig. Für jedes Produkt erhält man also einen Ausdruck der Form (16), den man somit in der allgemeineren für alle $\psi_i\ \psi_k$ gültigen Form (17)

$$\psi_i\psi_k = (\varphi_i\varphi_k)\ K - \sum_{a,b} (\varphi_i t_{ab}\varphi_k)\delta_{ab} \tag{17}$$

schreiben kann.

Im weiteren wollen wir zur Vereinfachung, – wie das bereits bei der Energieberechnung geschehen ist –, nur die Wechselwirkungen zwischen Nachbaratomen berücksichtigen, indem wir voraussetzen, daß die sechs Elektronen des betrachteten Systems zur Approximation der Elektronenverteilung des Benzols dienen soll. Von (17), wo die Summation sich auf alle Atompaare erstreckt, bleibt (18) übrig.

$$\psi_i\psi_k = (\varphi_i\varphi_k)\ K - [(\varphi_i t_{ab}\varphi_k)\delta_{ab} + (\varphi_i t_{bc}\varphi_k)\delta_{bc} + (\varphi_i t_{cd}\varphi_k)\delta_{cd} + (\varphi_i t_{de}\varphi_k)\delta_{de} + (\varphi_i t_{ef}\varphi_k)\delta_{ef} + (\varphi_i t_{fa}\varphi_k)\delta_{fa}] \tag{18}$$

Einführen von (18) in (8) ergibt nun

$$\begin{aligned}\psi^2 = {} & \{(\varphi_1\varphi_1)\ K - [(\varphi_1 t_{ab}\varphi_1)\delta_{ab} + (\varphi_1 t_{bc}\varphi_1)\delta_{bc} + (\varphi_1 t_{cd}\varphi_1)\delta_{cd} + (\varphi_1 t_{de}\varphi_1)\delta_{de} + (\varphi_1 t_{ef}\varphi_1)\delta_{ef} + (\varphi_1 t_{fa}\varphi_1)\delta_{fa}]\} \\ & + \{(\varphi_2\varphi_2)\ K - [(\varphi_2 t_{ab}\varphi_2)\delta_{ab} + (\varphi_2 t_{bc}\varphi_2)\delta_{bc} + (\varphi_2 t_{cd}\varphi_2)\delta_{cd} + (\varphi_2 t_{de}\varphi_2)\delta_{de} + (\varphi_2 t_{ef}\varphi_2)\delta_{ef} + (\varphi_2 t_{fa}\varphi_2)\delta_{fa}]\} \\ & + 0{,}1886\ \{(\varphi_3\varphi_3)\ K - [(\varphi_3 t_{ab}\varphi_3)\delta_{ab} + (\varphi_3 t_{bc}\varphi_3)\delta_{bc} + (\varphi_3 t_{cd}\varphi_3)\delta_{cd} + (\varphi_3 t_{de}\varphi_3)\delta_{de} + (\varphi_3 t_{ef}\varphi_3)\delta_{ef} + (\varphi_3 t_{fa}\varphi_3)\delta_{fa}]\} \\ & \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\end{aligned} \tag{19}$$

Die Austauschoperationen sind aber schon von der Energieberechnung (III. 51) her bekannt; dasselbe gilt für die Skalarprodukte (III. 55).

Man kennt somit alle in (19) vorkommenden Koeffizienten, deren numerische Werte aus (III. 63) abgelesen werden können.

Bezeichnen wir allgemein die Summe der Koeffizienten von K mit a_0, die Summe der Koeffizienten von δ_{ab} mit a_1 usw., so erhält man

$$\psi^2 = a_0\, K + a_1\, \delta_{ab} + a_2\, \delta_{bc} + \ldots + a_j\, \delta_{ik} + \ldots \tag{20}$$

oder in unserem Fall

$$\psi^2 = 5{,}9535\ K + 2{,}5854\ (\delta_{ab} + \delta_{bc} + \delta_{cd} + \delta_{de} + \delta_{ef} + \delta_{fa}) \tag{21}$$

Die Verteilung des i-ten Elektrons des Systems (20) erhält man nun, indem man die Koordinaten des fraglichen Teilchens festhält und über die Koordinaten aller übrigen Elektronen integriert. Auf Grund von (21) erhalten wir also die Verteilung des ursprünglich zum Atom A gehörenden ersten Elektrons $\rho(1)$, indem wir in Gleichung (21) die Koordinaten des ersten Elektrons festhalten und über die Koordinaten des zweiten, dritten, ..., sechsten Elektrons integrieren.

$$\begin{aligned}
\rho(1) = {} & 5{,}9535 \Big[u_a^2(1) \int u_b^2(2) d\tau_2 \int u_c^2(3)\, d\tau_3 \int u_d^2(4) d\tau_4 \int u_e^2(5)\, d\tau_5 \int u_f^2(6)\, d\tau_6 \Big] \\
& + 2{,}5854 \Big[u_a(1) u_b(1) \int u_a(2) u_b(2) d\tau_2 \int u_c^2(3)\, d\tau_3 \int u_d^2(4) d\tau_4 \int u_e^2(5)\, d\tau_5 \int u_f^2(6)\, d\tau_6 \\
& \quad + u_a^2(1) \int u_b(2) u_c(2)\, d\tau_2 \int u_b(3) u_c(3)\, d\tau_3 \int u_d^2(4) d\tau_4 \int u_e^2(5)\, d\tau_5 \int u_f^2(6)\, d\tau_6 \\
& \quad + u_a^2(1) \int u_b^2(2) d\tau_2 \int u_c(3) u_d(3)\, d\tau_3 \int u_c(4) u_d(4)\, d\tau_4 \int u_e^2(5)\, d\tau_5 \int u_f^2(6)\, d\tau_6 \\
& \quad + u_a^2(1) \int u_b^2(2) d\tau_2 \int u_c^2(3)\, d\tau_3 \int u_d(4) u_e(4)\, d\tau_4 \int u_d(5) u_e(5)\, d\tau_5 \int u_f^2(6)\, d\tau_6 \\
& \quad + u_a^2(1) \int u_b^2(2) d\tau_2 \int u_c^2(3)\, d\tau_3 \int u_d^2(4) d\tau_4 \int u_e(5) u_f(5)\, d\tau_5 \int u_e(6) u_f(6) d\tau_6 \\
& \quad + u_f(1) u_a(1) \int u_b^2(2) d\tau_2 \int u_c^2(3)\, d\tau_3 \int u_d^2(4) d\tau_4 \int u_e^2(5)\, d\tau_5 \int u_f(6) u_a(6) d\tau_6 \Big]
\end{aligned} \tag{22}$$

Auf analoge Weise bekommt man die Verteilung des ursprünglich zum Atom B gehörenden zweiten Elektrons, indem man in (20) die Koordinaten des zweiten Elektrons festhält und über alle übrigen Elektronen integriert.

$$\begin{aligned}
\rho(2) = {} & 5{,}9535 \Big[\int u_a^2(1) d\tau_1 \,.\, u_b^2(2) \int u_c^2(3)\, d\tau_3 \int u_d^2(4) d\tau_4 \int u_e^2(5)\, d\tau_5 \int u_f^2(6)\, d\tau_6 \Big] \\
& + 2{,}5854 \Big[\int u_a(1) u_b(1) d\tau_1 \,.\, u_a(2) u_b(2) \int u_c^2(3)\, d\tau_3 \int u_d^2(4) d\tau_4 \int u_e^2(5)\, d\tau_5 \int u_f^2(6)\, d\tau_6 \\
& \quad + \int u_a^2(1) d\tau_1 \,.\, u_b(2) u_c(2) \int u_b(3) u_c(3)\, d\tau_3 \int u_d^2(4) d\tau_4 \int u_e^2(5)\, d\tau_5 \int u_f^2(6)\, d\tau_6 \\
& \quad + \int u_a^2(1) d\tau_1 \,.\, u_b^2(2) \int u_c(3) u_d(3)\, d\tau_3 \int u_c(4) u_d(4)\, d\tau_4 \int u_e^2(5)\, d\tau_5 \int u_f^2(6)\, d\tau_6
\end{aligned} \tag{23}$$

$$+ \int u_a^2(1)d\tau_1 \,.\, u_b^2(2) \int u_c^2(3)\,d\tau_3 \int u_d(4)u_e(4)d\tau_4 \int u_d(5)u_e(5)\,d\tau_5 \int u_f^2(6)\,d\tau_6$$

$$+ \int u_a^2(1)d\tau_1 \,.\, u_b^2(2) \int u_c^2(3)\,d\tau_3 \int u_d^2(4)d\tau_4 \int u_e(5)u_f(5)\,d\tau_5 \int u_e(6)u_f(6)\,d\tau_6$$

$$+ \int u_a(1)u_f(1)d\tau_1 \,.\, u_b^2(2) \int u_c^2(3)\,d\tau_3 \int u_d^2(4)d\tau_4 \int u_e^2(5)\,d\tau_5 \int u_a(6)u_f(6)\,d\tau_6 \Big]$$

Entsprechend müssen die Integrationen der anderen vier Elektronen, die ursprünglich zu den Atomen C, D, E und F gehören, durchgeführt werden. Wie man ohne weiteres feststellen kann, erhält man die erste Zeile von (22) durch Integration des ersten Summanden in (21), die zweite Zeile von (22) durch Integration des zweiten Summanden in (21) usw.; dieselbe Bemerkung gilt auch für (23).

Die einvalentigen Atomeigenfunktionen $u_a(1)$, $u_b(2)$, $u_c(3)$, $u_d(4)$, $u_e(5)$, $u_f(6)$ können als normiert vorausgesetzt werden, dann sind alle Integrale vom Typus $\int u_i^2(k)d\tau_k$ gleich der Einheit. Die übrigen Integrale sollen wie bei der Energieberechnung mit

$$\begin{aligned} \Delta_{ab} &= \int u_a(1)u_b(1)d\tau_1 \int u_a(2)u_b(2)d\tau_2 \\ \Delta_{bc} &= \int u_b(2)u_c(2)\,d\tau_2 \int u_b(3)u_c(3)d\tau_3 \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \Delta_{fa} &= \int u_f(6)u_a(6)d\tau_6 \int u_f(1)u_a(1)d\tau_1 \end{aligned} \tag{24}$$

bezeichnet werden. Damit bekommt man aus (22), (23) und gemäß den entsprechenden Ergebnissen der Elektronen 3, 4, 5, 6 einen Ausdruck $\bar{\rho}(r)$, der die Elektronenverteilung unseres Benzolmodells repräsentiert, wobei die Numerierung der Elektronen weggelassen ist.

$$\begin{aligned} \bar{\rho}(r) = {} & 5{,}9535(u_a^2 + u_b^2 + u_c^2 + u_d^2 + u_e^2 + u_f^2) \\ & + 2{,}5854\,(2u_au_b\sqrt{\Delta_{ab}} + u_c^2\Delta_{ab} + u_d^2\Delta_{ab} + u_e^2\Delta_{ab} + u_f^2\Delta_{ab} \\ & \quad + u_a^2\Delta_{bc} + 2u_bu_c\sqrt{\Delta_{bc}} + u_d^2\Delta_{bc} + u_e^2\Delta_{bc} + u_f^2\Delta_{bc} \\ & \quad + u_a^2\Delta_{cd} + u_b^2\Delta_{cd} + 2u_cu_d\sqrt{\Delta_{cd}} + u_e^2\Delta_{cd} + u_f^2\Delta_{cd} \\ & \quad + u_a^2\Delta_{de} + u_b^2\Delta_{de} + u_c^2\Delta_{de} + 2u_du_e\sqrt{\Delta_{de}} + u_f^2\Delta_{de} \\ & \quad + u_a^2\Delta_{ef} + u_b^2\Delta_{ef} + u_c^2\Delta_{ef} + u_d^2\Delta_{ef} + 2u_eu_f\sqrt{\Delta_{ef}} \\ & \quad + 2u_au_f\sqrt{\Delta_{af}} + u_b^2\Delta_{af} + u_c^2\Delta_{af} + u_d^2\Delta_{af} + u_e^2\Delta_{af}) \end{aligned} \tag{25}$$

Um die endgültige Elektronenverteilung $\rho(r)$ zu erhalten, muß $\bar{\rho}(r)$ allerdings noch mit dem Normierungsfaktor $1/N$ und der Anzahl Elektronen 6 multipliziert werden, d. h.

$$\rho(r) = \frac{6}{N}\,\bar{\rho}(r) \tag{26}$$

Zur Ermittlung von $N = \int \bar{\rho}(r)\,dr$, ist noch eine Integration von $\bar{\rho}(r)$ über den Raum erforderlich, indem man gleichzeitig die Normierung der u_a^2, u_b^2, ... und die Ausdrücke (24) berücksichtigt. Für N erhält man

$$N = 6[5{,}9535 + 2{,}5854\,(\Delta_{ab} + \Delta_{bc} + \Delta_{cd} + \Delta_{de} + \Delta_{ef} + \Delta_{fa})] \tag{27}$$

Die auf diese Weise erhaltene Elektronendichte $\rho(r)$ repräsentiert die kontinuierliche Elektronenverteilung des auf sechs einvalentige Atome reduzierten Benzols. Man könnte damit ein dem Röntgendiagramm ähnliches Höhenschichtlinienbild aufstellen. Doch ist die numerische Berechnung der kontinuierlichen Verteilung angesichts der zahlreichen Vernachlässigungen, die gemacht worden sind, nicht von großem Interesse. Nützlicher erscheint vom Standpunkt der Chemie die Berechnung einer diskreten Elektronenformel.

Diese kann aus der kontinuierlichen Verteilung (26) respektive (25) erhalten werden. In (25) ist u_a nämlich im wesentlichen nur an der Stelle vom Atom A von Null verschieden, u_b ist ebenfalls hauptsächlich an der Stelle des Atoms B von Null verschieden usw. Anderseits stellt $u_a u_b$ eine Austauschladung zwischen den Atomen A und B dar, $u_b u_c$ eine Austauschladung zwischen den Atomen B und C usw., die für die Bindung dieser Atome verantwortlich sind. Wir können somit grob eine Elektronenverteilung angeben, indem wir (26) bzw. (25) über den Raum integrieren und die dabei von u_a^2 herrührenden Anteile mit $\rho(A)$ bezeichnen und die Elektronenzahl am Atom A nennen. Analog erhält man die Elektronenzahlen $\rho(B)$, $\rho(C)$ ... der anderen Atome B, C, ... aus u_b^2, u_c^2, ... Der von u_a u_b herrührende Teil $\rho(AB)$ wird die Austauschladung zwischen A und B sein, dementsprechend man aus u_b u_c die Austauschladung $\rho(BC)$ zwischen B und C usw. erhält. Auf diese Weise entstehen zwei Arten von Indizes: der Atomindex $\rho(I)$ und der Bindungsindex $\rho(IK)$. Aus (26) erhält man somit für das Benzol als Sechselektronensystem betrachtet

$$\begin{aligned}
\rho\,(A) &= \frac{6}{N}\,[5{,}9535 + 2{,}5854\,(\Delta_{bc} + \Delta_{cd} + \Delta_{de} + \Delta_{ef})] \\
\rho\,(B) &= \frac{6}{N}\,[5{,}9535 + 2{,}5854\,(\Delta_{cd} + \Delta_{de} + \Delta_{ef} + \Delta_{fa})] \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\rho\,(AB) &= \frac{6}{N}\cdot 2\,.\,2{,}5854\,\Delta_{ab} \\
\rho\,(BC) &= \frac{6}{N}\cdot 2\,.\,2{,}5854\,\Delta_{bc}
\end{aligned} \tag{28}$$

Nun sind aber die Integrale Δ_{ik} Funktionen der Atomabstände, die in unserem Benzolmodell gleich groß sind. Dementsprechend haben wir

$$\Delta_{ab} = \Delta_{bc} = \Delta_{cd} = \Delta_{de} = \Delta_{ef} = \Delta_{fa} \tag{29}$$

Mit (29) kann (27) jetzt einfacher auch so geschrieben werden

$$N = 6\,[5{,}9535 + 15{,}5124\,\Delta] \tag{27a}$$

Die Atom- und Bindungsindizes des Benzols (28) nehmen dann ebenfalls die einfachere Form (28a) an.

$$\begin{aligned}
\rho\,(A) &= \frac{5{,}9535 + 10{,}3416\,\Delta}{5{,}9535 + 15{,}5124\,\Delta} = \frac{1 + 1{,}737\,\Delta}{1 + 2{,}606\,\Delta} = 0{,}854 \\
\rho\,(B) &= \frac{5{,}9535 + 10{,}3416\,\Delta}{5{,}9535 + 15{,}5124\,\Delta} = \frac{1 + 1{,}737\,\Delta}{1 + 2{,}606\,\Delta} = 0{,}854 \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\rho\,(AB) &= \frac{5{,}1708\,\Delta}{5{,}9535 + 15{,}5124\,\Delta} = \frac{0{,}869\,\Delta}{1 + 2{,}606\,\Delta} = 0{,}146 \\
\rho\,(BC) &= \frac{5{,}1708\,\Delta}{5{,}9535 + 15{,}5124\,\Delta} = \frac{0{,}869\,\Delta}{1 + 2{,}606\,\Delta} = 0{,}146 \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned} \tag{28a}$$

Selbstverständlich sind alle Atomindizes einerseits und alle Bindungsindizes anderseits gleich groß. Ferner muß die Summe der Bindungs- und Atomindizes gleich der Gesamtzahl der Elektronen des betrachteten Systems sein, d. h.

$$\begin{aligned}
&\rho\,(A) + \rho(B) + \rho(C) + \rho(D) + \rho(E) + \rho(F) \\
&+ \rho(AB) + \rho(BC) + \rho(CD) + \rho(DE) + \rho(EF) + \rho(FA) = 6
\end{aligned} \tag{30}$$

Das ist in (28a) tatsächlich der Fall.

Es sei ferner bemerkt, daß das in den Ausdrücken (28a) vorkommende Δ unbekannt ist. Sein Wert liegt zwischen 0 und 1. Falls man Δ unbedingt numerisch ausdrücken will, so kann z. B. $\Delta = 0{,}3$ gesetzt werden, was uns ein vernünftiger Wert erscheint. Doch spielt diese Unbestimmtheit weiter gar keine große Rolle, weil Δ nur auf den Absolutwert, nicht aber auf die Relativwerte der Indizes einen Einfluß hat. Für die Chemie sind aber die Relativwerte von Wichtigkeit, wie z. B. bei der inneren Energie in der Thermodynamik.

Aus der obigen Ermittlung der Elektronenverteilung des Sechs-

elektronensystems sieht man ohne weiteres, wie die Rechnungen im allgemeineren Fall eines Systems von n einvalentigen Atomen geführt werden müssen. Die Verallgemeinerung bei den Relationen (9) bis (20) bietet nichts Neues, falls man in (19) die entsprechende Zahl der Valenzdispositionen der unabhängigen Basis berücksichtigt. In (20) müssen natürlich alle Wechselwirkungen eingeführt werden, die für das betreffende System von Interesse sind. Man wird hier natürlich nur Wechselwirkungen zwischen Nachbaratomen berücksichtigen, denn die Approximation eines Moleküls durch einvalentige Atome ist eine sehr rohe Approximation. Die a_0, a_1, a_2, ... repräsentieren in (20) respektive die Summe aller Koeffizienten von K, δ_{ab}, δ_{bc}, ...

Aus (20) erhält man die Verteilung des ersten Elektrons des Systems durch eine der (22) analogen Integration über alle Elektronen mit Ausnahme des Elektrons 1, dessen Koordinaten festgehalten werden. Ähnlich verfährt man mit allen anderen Elektronen. Die Summe aller dieser Partialergebnisse gibt die Elektronenverteilung des Systems

$$\begin{aligned}
\rho(r) = \frac{n}{N} [&a_0 (u_a^2 + u_b^2 + \ldots + u_n^2) \\
&+ a_1 (2u_a u_b \sqrt{\Delta_{ab}} + u_c^2 \Delta_{ab} + u_d^2 \Delta_{ab} + \ldots + u_n^2 \Delta_{ab} \\
&+ a_2 (u_a^2 \Delta_{bc} + 2u_b u_c \sqrt{\Delta_{bc}} + u_d^2 \Delta_{bc} + \ldots + u_n^2 \Delta_{bc} \\
&+ a_3 (u_a^2 \Delta_{cd} + u_b^2 \Delta_{cd} + 2u_c u_d \sqrt{\Delta_{cd}} + \ldots + u_n^2 \Delta_{cd}) \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
&+ a_l (u_a^2 \Delta_{ln} + u_b^2 \Delta_{ln} + u_c^2 \Delta_{ln} + \ldots + 2u_l u_n \sqrt{\Delta_{ln}})]
\end{aligned} \tag{31}$$

n ist hier gleich der Anzahl aller Elektronen. Ferner ist

$$N = n (a_0 + a_1 \Delta_{ab} + a_2 \Delta_{bc} + \ldots + a_l \Delta_{ln}) \tag{32}$$

Die verschiedenen Δ_{ik} sind die in (24) angegebenen Δ-Integrale. Aus (31) erhält man durch Integration die allgemeinen Ausdrücke für Atom- und Bindungsindizes.

$$\begin{aligned}
\rho(A) &= \frac{n}{N} (a_0 + a_2 \Delta_{bc} + a_3 \Delta_{cd} + \ldots + a_l \Delta_{ln}) \\
\rho(B) &= \frac{n}{N} (a_0 + a_3 \Delta_{cd} + a_4 \Delta_{de} + \ldots + a_l \Delta_{ln}) \\
\rho(C) &= \frac{n}{N} (a_0 + a_1 \Delta_{ab} + a_4 \Delta_{de} + \ldots + a_l \Delta_{ln}) \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned} \tag{33}$$

$$\rho\,(AB) = \frac{2n\,a_1\,\Delta_{ab}}{N}$$

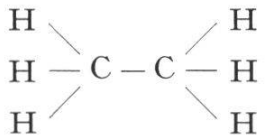
$$\rho\,(BC) = \frac{2n\,a_2.\Delta_{bc}}{N}$$

. . . . . .

15. Elektronenverteilung eines Systems von Atomen mit einem und mehreren Elektronen [1]

Die im vorigen Abschnitt erhaltene Elektronenverteilung auf Grund eines Systems von einvalentigen Atomen kann selbstverständlich nur als eine erste Approximation der wirklichen Elektronendichte betrachtet werden. Die vollständige Berechnung mit allen Elektronen ist allerdings meistens recht kompliziert. Will man aber eine Elektronendichte erhalten, die als Grundlage für die Interpretation der Eigenschaften chemischer Moleküle dienen soll, so ist man gezwungen, trotz rechnerischer Komplikationen die Verteilung auf Grund aller Valenzelektronen zu ermitteln. Wir wollen deshalb die Berechnung der Elektronenverteilung auch für den allgemeinen Fall, also für den Fall von Systemen, bestehend aus ein- und mehrelektronigen Atomen, entwickeln.

Die Überlegungen sollen auch hier an Hand eines Beispiels, nämlich des Äthans, durchgeführt werden. Dieses Molekül, bestehend aus sechs Wasserstoffatomen und zwei Kohlenstoffatomen, kann wie das Äthylen im Abschnitt 14 durch das einfachere System von zwei viervalentigen Atomen A,B und zwei dreivalentigen Atomen C,D (34) ersetzt werden.



$$D \equiv A - B \equiv C \qquad (34)$$

Die Rechnungen werden dadurch wesentlich einfacher. Während nämlich die ursprüngliche Basis des Äthans aus 20 Valenzdispositionen besteht, enthält die neue Basis nur 4 Valenzdispositionen.

Die den vier Atomen A,B,C,D entsprechenden Koordinateneigenfunktionen bezeichnen wir mit

[1] O. Klement, Helv. Chim. Acta, *36*, 691 (1953), *42*, 1332 (1959).

$$\begin{aligned} A &: u_a(1,2,3,4) \\ B &: u_b(5,6,7,8) \\ C &: u_c(9,10,11) \\ D &: u_d(12,13,14) \end{aligned} \tag{35}$$

Die Zahlen sind Abkürzungen für die drei Ortskoordinaten der betreffenden Elektronen.

Die Atomeigenfunktionen (35) sind antisymmetrisch in allen ihren Elektronen. Aus Zweckmäßigkeitsgründen wollen wir sie in der bekannten Determinantenform (I. 40) schreiben.

$$u_a(1,2,3,4) = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} v_1(1) & v_1(2) & v_1(3) & v_1(4) \\ v_2(1) & v_2(2) & v_2(3) & v_2(4) \\ v_3(1) & v_3(2) & v_3(3) & v_3(4) \\ v_4(1) & v_4(2) & v_4(3) & v_4(4) \end{vmatrix} \tag{36}$$

Die Atomeigenfunktion u_a (1,2,3,4) wurde hier aus Einelektroneigenfunktionen $v_i(i)$ aufgebaut. Diese seien orthogonal und normiert. Die Zahlen in den Klammern bedeuten wiederum die drei Ortskoordinaten, während die Indizes 1, 2, 3, 4 als Abkürzungen für die drei Quantenzahlen des betreffenden Quantenzustandes zu betrachten sind. $\frac{1}{\sqrt{4!}}$ ist der Normierungsfaktor. Entsprechende Determinantenausdrücke gelten für die anderen Atomeigenfunktionen (35).

Die Moleküleigenfunktionen (37), die den vier Valenzdispositionen entsprechen, werden aus diesen antisymmetrischen Atomeigenfunktionen aufgebaut, indem man sie mit den entsprechenden Spinfunktionen ergänzt, ihr Produkt bildet und das Ganze in die vom Pauliprinzip geforderte antisymmetrische Form (II. 26) bringt.

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \sqrt{\frac{4!\,4!\,3!\,3!}{14!}} \sum \eta_Q Q\, u_a(1,2,3,4) u_b(5,6,7,8) u_c(9,10,11) u_d(12,13,14) \\ &\quad . [AB]\,[AD]^3 [CB]^3 \\ \psi_2 &= \sqrt{\frac{4!\,4!\,3!\,3!}{14!}} \sum \eta_Q Q\, u_a(1,2,3,4) u_b(5,6,7,8) u_c(9,10,11) u_d(12,13,14) \\ &\quad . [AB]^2 [AD]^2 [CB]^2 [CD] \\ \psi_3 &= \sqrt{\frac{4!\,4!\,3!\,3!}{14!}} \sum \eta_Q Q\, u_a(1,2,3,4) u_b(5,6,7,8) u_c(9,10,11) u_d(12,13,14) \\ &\quad . [AB]^3 [AD]\,[CB]\,[CD]^2 \\ \psi_4 &= \sqrt{\frac{4!\,4!\,3!\,3!}{14!}} \sum \eta_Q Q\, u_a(1,2,3,4) u_b(5,6,7,8) u_c(9,10,11) u_d(12,13,14) \\ &\quad . [AB]^4 [CD]^3 \end{aligned} \tag{37}$$

Die entsprechende Eigenfunktion nullter Näherung lautet

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4 \tag{38}$$

Wie bei einvalentigen Atomen bildet man dann

$$\psi^2 = c_1^2\psi_1^2 + 2c_1c_2\psi_1\psi_2 + \ldots \tag{39}$$

Betrachten wir im einzelnen eines dieser Produkte, z. B. ψ_1^2. Man erhält hier zunächst einen dem (9) analogen Ausdruck, wo die doppelte Summation durch eine einfache ersetzt wird und gleichzeitig sich der Fakultätsfaktor weg hebt. Es bleibt somit eine Beziehung übrig, die formell der Relation (11) entspricht, nämlich

$$\psi_1\psi_1 = \Sigma\, \eta_Q (u_a u_b u_c u_d \,.\, Q\, u_a u_b u_c u_d)\, (\varphi_1 Q \varphi_1) \tag{40}$$

Von den Permutationen sollen auch hier nur die Identität und die Transpositionen berücksichtigt werden. Dann bleiben von (40) folgende Anteile übrig:

$$\begin{aligned}
K &= u_a(1,2,3,4)u_b(5,6,7,8)u_c(9,10,11)u_d(12,13,14)\ . \\
&\quad\ u_a(1,2,3,4)u_b(5,6,7,8)u_c(9,10,11)u_d(12,13,14) \\
\delta_{ab} &= u_a(1,2,3,4)u_b(5,6,7,8)u_c(9,10,11)u_d(12,13,14) \\
&\quad\ T_{ab}\, u_a(1,2,3,4)u_b(5,6,7,8)u_c(9,10,11)u_d(12,13,14) \\
\delta_{ad} &= u_a(1,2,3,4)u_b(5,6,7,8)u_c(9,10,11)u_d(12,13,14) \\
&\quad\ T_{ad}\, u_a(1,2,3,4)u_b(5,6,7,8)u_c(9,10,11)u_d(12,13,14) \\
\delta_{bc} &= u_a(1,2,3,4)u_b(5,6,7,8)u_c(9,10,11)u_d(12,13,14) \\
&\quad\ T_{bc}\, u_a(1,2,3,4)u_b(5,6,7,8)u_c(9,10,11)u_d(12,13,14)
\end{aligned} \tag{41}$$

Die T_{ab}, T_{ad}, T_{bc} repräsentieren hier Transpositionen von nur zwei Elektronen zwischen den Atomen A und B, A und D, B und C. Im ganzen gibt es 4.4 Transpositionen, die ein Elektron des Atoms A mit einem Elektron des Atoms B vertauschen, ferner sind 3.4 Transpositionen zwischen A und D und ebensoviele zwischen den Atomen B und C möglich. Wie bei der Energieberechnung ist es auch hier gleichgültig, welche Transposition für ein bestimmtes Atompaar gewählt wird. Deshalb kann der Koordinatenanteil, der sich in (40) auf die Vertauschung zweier Elektronen zwischen den Atomen A und B bezieht, wie bei einvalentigen Atomen (14) einfach mit δ_{ab} bezeichnet werden. Analoges gilt für die anderen Koordinatenanteile. Der der identischen Permutation entsprechende Koordinatenanteil ist auch hier mit K bezeichnet.

Die Produkte der zweiten Klammer in (40), d. h. die Koeffizienten von K, δ_{ab}, δ_{ad}, δ_{bc} müssen noch auf mehrvalentige Atome erweitert werden. Für die Identität, d. h. für $Q = I$, erhält man einfach ein Produkt der Spinfunktionen $(\varphi_1\varphi_1)$.

Für die Vertauschung eines Elektrons des Atoms A mit einem Elektron des Atoms B, also für $Q = T_{ab}$, können wir $(\varphi_1\, T_{ab}\, \varphi_1)$ schreiben. Im Fall des Atompaars A und B sind aber 4.4 solche Koeffizienten zu berücksichtigen, nämlich

$$\begin{aligned}&(\varphi_1 T_{15}\varphi_1) + (\varphi_1 T_{16}\varphi_1) + (\varphi_1 T_{17}\varphi_1) + (\varphi_1 T_{18}\varphi_1) + \ldots \\ &\ldots + (\varphi_1\, T_{45}\varphi_1) + (\varphi_1 T_{46}\varphi_1) + (\varphi_1 T_{47}\varphi_1) + (\varphi_1 T_{48}\varphi_1) = \sum_{T_{ab}} (\varphi_1 T_{ab}\varphi_1)\end{aligned} \tag{42}$$

wobei das erste Glied die Vertauschung des ersten Elektrons des Atoms A mit dem Elektron 5 des Atoms B zum Ausdruck bringt. Das letzte Glied repräsentiert die Vertauschung des Elektrons 4 vom Atom A mit dem Elektron 8 vom Atom B.

Da die Vertauschungen zweier Elektronen zwischen zwei Atomen wiederum gleichwertig sind, kann man zur Vereinfachung von (42) die Summe aller dieser Vertauschungen mit t_{ab} bezeichnen, also $t_{ab} = \Sigma\, T_{ab}$ setzen. Dann wird der Koeffizient von δ_{ab} einfach $(\varphi_1\, t_{ab}\, \varphi_1)$ sein. Entsprechendes gilt natürlich auch für die Atompaare A und D, B und C.

Fassen wir nun alle Teilergebnisse zusammen, so erhält man für (40) den Ausdruck

$$\psi_1\psi_1 = (\varphi_1\varphi_1)\, K - [(\varphi_1 t_{ab}\varphi_1)\, \delta_{ab} + (\varphi_1 t_{ad}\varphi_1)\, \delta_{ad} + (\varphi_1 t_{bc}\varphi_1)\, \delta_{bc}] \tag{43}$$

Die hier vorkommenden $(\varphi_1\varphi_1)$, $(\varphi_1\, t_{ab}\, \varphi_1)$. ... sind identisch mit denjenigen, welche bei der Energieberechnung auftreten. Sie werden somit nach dem dort angegebenen Verfahren berechnet. Ganz ähnlich erfolgt die Berechnung der anderen Produkte $\psi_i\, \psi_k$ in (39).

Führt man die so erhaltenen Ergebnisse in (39) ein, so erhält man

$$\begin{aligned}\psi^2 = c_1^2\, [K\, (\varphi_1\varphi_1) - \{\delta_{ab}\, (\varphi_1 t_{ab}\varphi_1) + \delta_{ad}\, (\varphi_1 t_{ad}\varphi_1) + \delta_{bc}\, (\varphi_1 t_{bc}\varphi_1)\}] \\ + 2c_1c_2\, [K\, (\varphi_1\varphi_2) - \{\delta_{ab}\, (\varphi_1 t_{ab}\varphi_2) + \delta_{ad}\, (\varphi_1 t_{ad}\varphi_2) + \delta_{bc}\, (\varphi_1 t_{bc}\varphi_2)\}] \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\end{aligned} \tag{44}$$

bzw.

$$\psi^2 = a_0 K + a_1\delta_{ab} + a_2\delta_{bc} + a_3\delta_{ad} \tag{45}$$

Der Koeffizient a_0 umfaßt somit alle Skalarprodukte von K, multipliziert mit den entsprechenden Koeffizienten (39), und ähnlich enthält a_1 alle $(\varphi_i\, t_{ab}\, \varphi_k)$, multipliziert mit den zugehörigen Koeffizienten (39) usw.

Wenden wir nun auf ψ^2 die in (1) – (4) angegebenen Beziehungen der Quantenmechanik an, so müssen Ausdrücke vom folgenden Typus berechnet werden:

$$
\begin{aligned}
K: \int & u_a^2(1,2,3,4)u_b^2(5,6,7,8)u_c^2(9,10,11)u_d^2(12,13,14)\, d\tau_2 d\tau_3 \ldots d\tau_{14} \\
\int & u_a^2(1,2,3,4)u_b^2(5,6,7,8)u_c^2(9,10,11)u_d^2(12,13,14)\, d\tau_1 d\tau_3 \ldots d\tau_{14} \\
& \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\int & u_a^2(1,2,3,4)u_b^2(5,6,7,8)u_c^2(9,10,11)u_d^2(12,13,14)\, d\tau_1 d\tau_2 \ldots d\tau_{13}
\end{aligned}
\tag{46}
$$

d. h. im ersten Integral soll das erste Elektron festgehalten und über alle anderen Elektronen integriert, im zweiten Integral ist das zweite Elektron festgehalten, im letzten das Elektron 14, während man über alle anderen Elektronen integriert.

Für den Austausch zweier Elektronen zwischen den Atomen A und B erhalten wir

$$
\delta_{ab}: \int u_a(1,2,3,4)u_b(5,6,7,8)u_a(5,2,3,4)u_b(1,6,7,8)\, u_c^2(9,10,11)u_d^2(12,13,14)\, d\tau_2 d\tau_3 \ldots d\tau_{14} \tag{47a}
$$

$$
\begin{aligned}
& \int u_a(1,2,3,4)u_b(5,6,7,8)u_a(5,2,3,4)u_b(1,6,7,8)\, u_c^2(9,10,11)u_d^2(12,13,14)\, d\tau_1 d\tau_3 d\tau_4 \ldots d\tau_{14} \\
& \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
& \int u_a(1,2,3,4)u_b(5,6,7,8)u_a(5,2,3,4)u_b(1,6,7,8)\, u_c^2(9,10,11)u_d^2(12,13,14)\, d\tau_1 d\tau_2 \ldots d\tau_{12} d\tau_{13}
\end{aligned}
\tag{47b}
$$

Im ersten Integral wird das Elektron 1 festgehalten, im zweiten das Elektron 2 und im letzten Integral das Elektron 14, während man über die anderen integriert. Analog verfährt man mit δ_{ad} und δ_{bc}.

$$
\begin{aligned}
\delta_{ad}: & \int u_a(1,2,3,4)u_d(12,13,14)u_a(12,2,3,4)u_d(1,13,14)\, u_b^2(5,6,7,8)u_c^2(9,10,11)\, d\tau_2 d\tau_3 \ldots d\tau_{14} \\
& \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
& \int u_a(1,2,3,4)u_d(12,13,14)u_a(12,2,3,4)u_d(1,13,14)\, u_b^2(5,6,7,8)u_c^2(9,10,11)\, d\tau_1 d\tau_2 \ldots d\tau_{13}
\end{aligned}
\tag{48}
$$

$$
\begin{aligned}
\delta_{bc}: & \int u_b(5,6,7,8)u_c(9,10,11)u_b(9,6,7,8)u_c(5,10,11)\, u_a^2(1,2,3,4)u_d^2(12,13,14)\, d\tau_2 d\tau_3 \ldots d\tau_{14} \\
& \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
& \int u_b(5,6,7,8)u_c(9,10,11)u_b(9,6,7,8)u_c(5,10,11)\, u_a^2(1,2,3,4)u_d^2(12,13,14)\, d\tau_1 d\tau_2 \ldots d\tau_{13}
\end{aligned}
\tag{49}
$$

Zur Berechnung dieser Integrale empfiehlt es sich, die Atomeigenfunktionen in die Determinantenform zu schreiben. Auf diese Weise werden die u_a (1,2,3,4), ... auf Einelektroneigenfunktionen $v_1(1)$, $v_2(2)$, ... zurückgeführt, die man leicht integrieren kann. Der Determinantenausdruck des Atoms A ist in (36) schon angegeben.

$$u_b(5,6,7,8) = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} v_5(5) & v_5(6) & v_5(7) & v_5(8) \\ v_6(5) & v_6(6) & v_6(7) & v_6(8) \\ v_7(5) & v_7(6) & v_7(7) & v_7(8) \\ v_8(5) & v_8(6) & v_8(7) & v_8(8) \end{vmatrix} \tag{50}$$

$$u_c(9,10,11) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} v_9(9) & v_9(10) & v_9(11) \\ v_{10}(9) & v_{10}(10) & v_{10}(11) \\ v_{11}(9) & v_{11}(10) & v_{11}(11) \end{vmatrix} \tag{51}$$

$$u_d(12,13,14) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} v_{12}(12) & v_{12}(13) & v_{12}(14) \\ v_{13}(12) & v_{13}(13) & v_{13}(14) \\ v_{14}(12) & v_{14}(13) & v_{14}(14) \end{vmatrix} \tag{52}$$

Hier sind nicht bloß die Elektronen, sondern auch die Elektronenzustände durchgehend numeriert.

Wir verwenden nun folgenden Determinantensatz: Wenn man einen Minor dritter Ordnung von (36) mit sich selbst multipliziert und über alle seine Elektronen integriert, so erhält man 3!. Falls man aber diesen Minor mit einem anderen multipliziert und integriert, so erhält man Null. Es handelt sich hier natürlich um Minoren, die aus derselben Kolonne von (36) gebildet sind. Dieser Satz gilt hier wegen der Orthogonalität der Einelektroneigenfunktionen v_i.

Auf Grund von (36) und (50) - (52) schreiben wir nun (46) in der Form (53):

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{4!}\int [v_1(1)A_{1,1} - v_2(1)A_{2,1} + v_3(1)A_{3,1} - v_4(1)A_{4,1}]^2\, u_b^2(5,6,7,8) \\
&\qquad u_c^2(9,10,11)u_d^2(12,13,14)\, d\tau_2 d\tau_3 \ldots d\tau_{14} \\
&+\frac{1}{4!}\int [-v_1(2)A_{1,2} + v_2(2)A_{2,2} - v_3(2)A_{3,2} + v_4(2)A_{4,2}]^2\, u_b^2(5,6,7,8) \\
&\qquad u_c^2(9,10,11)u_d^2(12,13,14)\, d\tau_1 d\tau_3 \ldots d\tau_{14} \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
&+\frac{1}{4!}\int [v_5(5)A_{5,5} - v_6(5)A_{6,5} + v_7(5)A_{7,5} - v_8(5)A_{8,5}]^2\, u_a^2(1,2,3,4) \\
&\qquad u_c^2(9,10,11)u_d^2(12,13,14) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4 d\tau_6 \ldots d\tau_{14} \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
&+\frac{1}{3!}\int [v_9(9)A_{9,9} - v_{10}(9)A_{10,9} + v_{11}(9)A_{11,9}]^2\, u_a^2(1,2,3,4) \\
&\qquad u_b^2(5,6,7,8)u_d^2(12,13,14) d\tau_1 \ldots d\tau_8 d\tau_{10} \ldots d\tau_{14} \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned} \tag{53}$$

$$+\frac{1}{3!}\int [v_{12}(12)A_{12,12} - v_{13}(12)A_{13,12} + v_{14}(12)A_{14,12}]^2 \quad u_a^2(1,2,3,4)$$
$$u_b^2(5,6,7,8)u_c^2(9,10,11)\, d\tau_1 \ldots d\tau_{11} d\tau_{13} d\tau_{14}$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Im ersten Integral, wo das Elektron 1 festgehalten ist, wurde die Determinante (36) der Atomeigenfunktion u_a nach der ersten Kolonne entwickelt. Auf diese Weise enthalten die Adjunkten A_{ik} das erste Elektron überhaupt nicht, und man kann über ihre Elektronen integrieren. So ergibt sich nach dem oben angegebenen Determinantensatz der Faktor 3!. Die übrigen Funktionen u_b^2, u_c^2, u_d^2 werden als normiert vorausgesetzt und ergeben die Einheit. Das Ergebnis der Integrationen über die Elektronen 2 bis 14 ist der erste Klammerausdruck in (54). Im zweiten Integral (52) wird das Elektron 2 festgehalten und dementsprechend ist die Determinante (36) von u_a nach der zweiten Kolonne entwickelt worden. Die Integration über die Elektronen 1,3,4 ergibt den Faktor 3!. Das Ergebnis beim Festhalten des Elektrons 2 ist in (54) durch den zweiten Klammerausdruck gegeben. Analoge Überlegungen gelten beim Festhalten der anderen Elektronen.

Somit erhält man für K als Resultat der verschiedenen Integrationen beim Festhalten der einzelnen Elektronen 1,2, ...,14

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{4}[v_1^2(1) + v_2^2(1) + v_3^2(1) + v_4^2(1)] + \frac{1}{4}[v_1^2(2) + v_2^2(2) + v_3^2(2) + v_4^2(2)] \\
&+\frac{1}{4}[v_1^2(3) + v_2^2(3) + v_3^2(3) + v_4^2(3)] + \frac{1}{4}[v_1^2(4) + v_2^2(4) + v_3^2(4) + v_4^2(4)] \\
&+\frac{1}{4}[v_5^2(5) + v_6^2(5) + v_7^2(5) + v_8^2(5)] + \frac{1}{4}[v_5^2(6) + v_6^2(6) + v_7^2(6) + v_8^2(6)] \\
&+\frac{1}{4}[v_5^2(7) + v_6^2(7) + v_7^2(7) + v_8^2(7)] + \frac{1}{4}[v_5^2(8) + v_6^2(8) + v_7^2(8) + v_8^2(8)] \qquad (54) \\
&+\frac{1}{3}[v_9^2(9) + v_{10}^2(9) + v_{11}^2(9)] \qquad + \frac{1}{3}[v_9^2(10) + v_{10}^2(10) + v_{11}^2(10)] \\
&+\frac{1}{3}[v_9^2(11) + v_{10}^2(11) + v_{11}^2(11)] \quad + \frac{1}{3}[v_{12}^2(12) + v_{13}^2(12) + v_{14}^2(12)] \\
&+\frac{1}{3}[v_{12}^2(13) + v_{13}^2(13) + v_{14}^2(13)] \quad + \frac{1}{3}[v_{12}^2(14) + v_{13}^2(14) + v_{14}^2(14)]
\end{aligned}$$

Mit Hilfe des obigen Determinantensatzes soll jetzt noch die Berechnung des Austausches δ_{ab} durchgeführt werden. Zu diesem Zweck verwenden wir die vier ersten Faktoren von (47a) in der Determinantenform, indem man gleichzeitig jeden nach der ersten Kolonne entwickelt.

$$\frac{1}{4!\,4!}\int [v_1(1)A_{1,1} - v_2(1)A_{2,1} + v_3(1)A_{3,1} - v_4(1)A_{4,1}]$$
$$[v_1(5)A_{1,5} - v_2(5)A_{2,5} + v_3(5)A_{3,5} - v_4(5)A_{4,5}]$$
$$[v_5(5)A_{5,5} - v_6(5)A_{6,5} + v_7(5)A_{7,5} - v_8(5)A_{8,5}] \tag{55}$$
$$[v_5(1)A_{5,1} - v_6(1)A_{6,1} + v_7(1)A_{7,1} - v_8(1)A_{8,1}]$$
$$.\ u_c^2(9,10,11)u_d^2(12,13,14)\ d\tau_2 d\tau_3 \ldots d\tau_{14}$$

Die Integrationen über die Elektronen 9 bis 14 sind ohne weiteres durchführbar, da u_c^2 und u_d^2 ja die Einheit ergeben. Mit Ausnahme des ersten, das wir ja festhalten müssen, und des fünften Elektrons können wir ohne Schwierigkeit auch über die übrigen integrieren, falls man beachtet, daß die Adjunkten der ersten und zweiten Klammer einerseits und diejenigen der dritten und vierten anderseits Funktionen derselben Koordinaten sind. In beiden Fällen erhält man als Resultat 3!. Somit läßt sich (55) folgendermaßen umformen:

$$\frac{3!\,3!}{4!\,4!}\int [v_1(1)v_1(5) + v_2(1)v_2(5) + v_3(1)v_3(5) + v_4(1)v_4(5)]$$
$$[v_5(5)v_5(1) + v_6(5)v_6(1) + v_7(5)v_7(1) + v_8(5)v_8(1)]\,d\tau_5 \tag{56}$$

Wenn wir nun das Integral über das Elektron 5 in (56) mit

$$\sqrt{\Delta_{ik}} = \int v_i(5)v_k(5)d\tau_5$$

bezeichnen, so entsteht für den Austausch des ersten und fünften Elektrons zwischen den Atomen A und B beim Festhalten des ersten Elektrons der Ausdruck

$$\frac{1}{4\,.\,4}[v_1v_5\sqrt{\Delta_{15}} + v_2v_5\sqrt{\Delta_{25}} + v_3v_5\sqrt{\Delta_{35}} + v_4v_5\sqrt{\Delta_{45}}$$
$$+ v_1v_6\sqrt{\Delta_{16}} + v_2v_6\sqrt{\Delta_{26}} + v_3v_6\sqrt{\Delta_{36}} + v_4v_6\sqrt{\Delta_{46}}$$
$$+ v_1v_7\sqrt{\Delta_{17}} + v_2v_7\sqrt{\Delta_{27}} + v_3v_7\sqrt{\Delta_{37}} + v_4v_7\sqrt{\Delta_{47}}$$
$$+ v_1v_8\sqrt{\Delta_{18}} + v_2v_8\sqrt{\Delta_{28}} + v_3v_8\sqrt{\Delta_{38}} + v_4v_8\sqrt{\Delta_{48}}] \tag{57}$$
$$= \frac{1}{4\,.\,4}\sum_{i=1}^{4}\sum_{k=5}^{8} v_i(1)v_k(1)\sqrt{\Delta_{ik}}$$

Der nächste Schritt betrifft die Berechnung von (47b) beim Festhalten des zweiten Elektrons. Dazu entwickelt man die Determinantenausdrücke des ersten und dritten Faktors nach der ersten und zweiten Spalte, während der zweite und vierte Faktor wie vorher nach der ersten Spalte entwickelt werden.

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{4!\,4!}\int \Bigg[& \begin{vmatrix} v_1(1) & v_1(2) \\ v_2(1) & v_2(2) \end{vmatrix} B_{12} - \begin{vmatrix} v_1(1) & v_1(2) \\ v_3(1) & v_3(2) \end{vmatrix} B_{13} + \begin{vmatrix} v_1(1) & v_1(2) \\ v_4(1) & v_4(2) \end{vmatrix} B_{14} + \begin{vmatrix} v_2(1) & v_2(2) \\ v_3(1) & v_3(2) \end{vmatrix} B_{23} \\
& - \begin{vmatrix} v_2(1) & v_2(2) \\ v_4(1) & v_4(2) \end{vmatrix} B_{24} - \begin{vmatrix} v_3(1) & v_3(2) \\ v_4(1) & v_4(2) \end{vmatrix} B_{34} \Bigg] \Bigg[\begin{vmatrix} v_1(5) & v_1(2) \\ v_2(5) & v_2(2) \end{vmatrix} B_{12} - \begin{vmatrix} v_1(5) & v_1(2) \\ v_3(5) & v_3(2) \end{vmatrix} B_{13} \\
& + \begin{vmatrix} v_1(5) & v_1(2) \\ v_4(5) & v_4(2) \end{vmatrix} B_{14} + \begin{vmatrix} v_2(5) & v_2(2) \\ v_3(5) & v_3(2) \end{vmatrix} B_{23} - \begin{vmatrix} v_2(5) & v_2(2) \\ v_4(5) & v_4(2) \end{vmatrix} B_{24} + \begin{vmatrix} v_3(5) & v_3(2) \\ v_4(5) & v_4(2) \end{vmatrix} B_{34} \Bigg] \\
& \cdot [v_5(5)A_{55} - v_6(5)A_{65} + v_7(5)A_{75} - v_8(5)A_{85}] \\
& [v_5(1)A_{51} - v_6(1)A_{61} + v_7(1)A_{71} - v_8(1)A_{81}] \\
& u_c^2(9,10,11)u_d^2(12,13,14)\, d\tau_1 d\tau_3 d\tau_4 \ldots d\tau_{14}
\end{aligned}
\tag{58}
$$

Die Integration von u_c^2 und u_d^2 ergibt die Einheit. Die Adjunkten A_{ik} sind Funktionen der Elektronen 6, 7 und 8, über die man integrieren kann, wobei als Resultat 3! sich ergibt. Die Ausdrücke in den großen eckigen Klammern sind Kompositionen der Minoren zweiten Grades mit ihren Adjunkten; diese sind von der ersten und zweiten Kolonne unabhängig, sie sind Funktionen der Koordinaten der Elektronen 3 und 4. Bildet man das Produkt der großen eckigen Klammerausdrücke und integriert über die Elektronen 3 und 4, so entsteht, gemäß dem oben angegebenen Determinantensatz, 2!. Aus (58) erhält man somit

$$
\begin{aligned}
\frac{3!\,2!}{4!\,4!}\int [& v_1(1)v_2(2)v_1(5)v_2(2) - v_1(2)v_2(1)v_1(5)v_2(2) \\
& - v_1(1)v_2(2)v_1(2)v_2(5) + v_1(2)v_2(1)v_1(2)v_2(5) \\
& + v_1(1)v_3(2)v_1(5)v_3(2) - v_1(2)v_3(1)v_1(5)v_3(2) \\
& - v_1(1)v_3(2)v_1(2)v_3(5) + v_1(2)v_3(1)v_1(2)v_3(5) \\
& + v_1(1)v_4(2)v_1(5)v_4(2) - v_1(2)v_4(1)v_1(5)v_4(2) \\
& - v_1(1)v_4(2)v_1(2)v_4(5) + v_1(2)v_4(1)v_1(2)v_4(5) \\
& + v_2(1)v_3(2)v_2(5)v_3(2) - v_2(2)v_3(1)v_2(5)v_3(2) \\
& - v_2(1)v_3(2)v_2(2)v_3(5) + v_2(2)v_3(1)v_2(2)v_3(5) \\
& + v_2(1)v_4(2)v_2(5)v_4(2) - v_2(2)v_4(1)v_2(5)v_4(2) \\
& - v_2(1)v_4(2)v_2(2)v_4(5) + v_2(2)v_4(1)v_2(2)v_4(5) \\
& + v_3(1)v_4(2)v_3(5)v_4(2) - v_3(2)v_4(1)v_3(5)v_4(2) \\
& - v_3(1)v_4(2)v_3(2)v_4(5) + v_3(2)v_4(1)v_3(2)v_4(5)] \\
& [v_5(5)v_5(1) + v_6(5)v_6(1) + v_7(5)v_7(1) + v_8(5)v_8(1)]d\tau_1 d\tau_5
\end{aligned}
\tag{59}
$$

Diese können wir auch einfacher in der Summenform (60) schreiben

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{4\,.\,4\,.\,3}\int \sum_{i=1}^{3} \sum_{\substack{k=2 \\ i<k}}^{4} \sum_{j=5}^{8} [& v_i(1)v_j(1)v_i(5)v_j(5)v_k^2(2) \\
& - v_k(1)v_j(1)v_i(5)v_j(5)v_i(2)v_k(2) \\
& - v_i(1)v_j(1)v_k(5)v_j(5)v_k(2)v_i(2) \\
& + v_k(1)v_j(1)v_k(5)v_j(5)v_i^2(2)]d\tau_1 d\tau_2
\end{aligned}
\tag{60}
$$

Bezeichnen wir die Integrale über die Elektronen 1 und 5 mit

$$\begin{aligned} \Delta_{ij} &= \int v_i(1)v_j(1)v_i(5)v_j(5)d\tau_1 d\tau_2 \\ \Delta_{kj} &= \int v_k(1)v_j(1)v_k(5)v_j(5)d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \tag{61}$$

so erhält man schließlich für die Integration von (47b) beim Festhalten des zweiten Elektrons

$$\begin{aligned} \frac{1}{4.4.3} \sum_{\substack{i=1 \\ i<k}}^{3} \sum_{k=2}^{4} \sum_{j=5}^{8} & \Delta_{ij} v_k^2(2) - \sqrt{\Delta_{kj}}\sqrt{\Delta_{ij}}\, v_i(2)v_k(2) \\ & - \sqrt{\Delta_{ij}}\sqrt{\Delta_{kj}}\, v_k(2)v_i(2) + \Delta_{kj} v_i^2(2) \end{aligned} \tag{62}$$

Die Berechnung von (47) beim Festhalten des dritten und vierten Elektrons erfolgt genau nach dem Schema des zweiten, und als Resultat erhält man für jedes Elektron einen Ausdruck (62), d. h. (63a) und (63b) Es genügt nämlich, die Determinanten anstatt nach der ersten und zweiten, nach der ersten und dritten bzw. nach der ersten und vierten Kolonne zu entwickeln. Dabei ändert sich höchstens das Vorzeichen, was aber für das Endergebnis belanglos ist.

$$\begin{aligned} \frac{1}{4.4.3} \sum_{\substack{i=1 \\ i<k}}^{3} \sum_{k=2}^{4} \sum_{j=5}^{8} & \Delta_{ij} v_k^2(3) - \sqrt{\Delta_{kj}}\sqrt{\Delta_{ij}}\, v_i(3)v_k(3) \\ & - \sqrt{\Delta_{ij}}\sqrt{\Delta_{kj}}\, v_k(3)v_i(3) + \Delta_{kj} v_i^2(3) \end{aligned} \tag{63a}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{4.4.3} \sum_{\substack{i=1 \\ i<k}}^{3} \sum_{k=2}^{4} \sum_{j=5}^{8} & \Delta_{ij} v_k^2(4) - \sqrt{\Delta_{kj}}\sqrt{\Delta_{ij}}\, v_i(4)v_k(4) \\ & - \sqrt{\Delta_{ij}}\sqrt{\Delta_{kj}}\, v_k(4)v_i(4) + \Delta_{kj} v_i^2(4) \end{aligned} \tag{63b}$$

Die Integrationen von δ_{ab} führen beim Festhalten der Elektronen 5, 6, 7, 8 des Atoms B zu Resultaten vom Typus (57) und (62). Wird nämlich das Elektron 5 festgehalten, so entsteht eine dem Ausdruck (57) entsprechende Relation (64). Für die anderen Elektronen 6, 7, 8 des Atoms B bekommt man dagegen Ausdrücke vom Typus (62), nämlich

$$\frac{1}{4.4} \sum_{i=1}^{4} \sum_{k=5}^{8} v_i(5)\, v_k(5)\sqrt{\Delta_{ik}} \tag{64}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{4.4.3} \sum_{\substack{i=5 \\ i<k}}^{7} \sum_{k=6}^{8} \sum_{j=1}^{4} & \Delta_{ij} v_k^2(6) - \sqrt{\Delta_{kj}}\sqrt{\Delta_{ij}}\, v_i(6)v_k(6) \\ & - \sqrt{\Delta_{ij}}\sqrt{\Delta_{kj}}\, v_k(6)v_i(6) + \Delta_{kj} v_i^2(6) \end{aligned} \tag{65}$$

. . . . . .

Eine dritte Art von Ergebnis (67) bekommt man aus (47) beim Festhalten des 9-ten und bei allen übrigen Elektronen, da in allen diesen Fällen das betrachtete Elektron zu einem Atom gehört, das von dem Austausch der Elektronen 1 und 5 überhaupt nicht berührt wird.

$$\begin{aligned}\frac{1}{4!\,4!\,3!}\int\,&[v_1(1)A_{1,1} - v_2(1)A_{2,1} + v_3(1)A_{3,1} - v_4(1)A_{4,1}]\\ &[v_1(5)A_{1,5} - v_2(5)A_{2,5} + v_3(5)A_{3,5} - v_4(5)A_{4,5}]\\ &[v_5(5)A_{5,5} - v_6(5)A_{6,5} + v_7(5)A_{7,5} - v_8(5)A_{8,5}]\\ &[v_5(1)A_{5,1} - v_6(1)A_{6,1} + v_7(1)A_{7,1} - v_8(1)A_{8,1}]\\ &[v_9(9)A_{9,9} - v_{10}(9)A_{10,9} + v_{11}(9)A_{11,9}]^2\\ &u_d^2(12,13,14)\,d\tau_1 d\tau_2 \ldots d\tau_8 d\tau_{10} \ldots d\tau_{14}\end{aligned} \tag{66}$$

Die Adjunkten der ersten und zweiten Reihe umfassen die Elektronen 2, 3, 4, die Integration über diese ergibt 3!, diejenige der dritten und vierten Klammer ergibt ebenfalls 3!. In der fünften Reihe kann man über die Elektronen 10 und 11 integrieren, was zu 2! führt, während die Atomeigenfunktion u_d^2 (12, 13, 14) die Einheit ergibt. Die Integration über das erste und fünfte Elektron wird durch Ausdrücke vom Typus (61) repräsentiert. (47) ergibt somit beim Festhalten des Elektrons 9

$$\frac{1}{4\,.\,4\,.\,3}\sum_{i=1}^{4}\sum_{k=5}^{8}\sum_{l=9}^{11}\Delta_{ik}v_l^2(9) \tag{67}$$

Es folgen noch fünf analoge Resultate für die Integration von (47) beim Festhalten der Elektronen 10, 11, 12, 13, 14.

Auf diese Weise ist δ_{ab} durch (57), (62), (63), (64), (65) und (67) vollständig bestimmt. Die zwei anderen Austauschfunktionen δ_{bc}, δ_{ad} sind aber vom gleichen Typus wie δ_{ab}, es wird ja jedesmal von der Gesamtheit aller Elektronen nur der Austausch von je einem Elektron der betreffenden Atome in Betracht gezogen. Somit können wir für alle Austausche das Resultat der Integrationen mit Hilfe der Ausdrücke vom Typus (57), (62) und (67) zusammenstellen.

Wir erhalten somit aus (45) für die Elektronenverteilung $\rho(r)$ unseres Systems bestehend aus zwei viervalentigen und zwei dreivalentigen Atomen die Beziehung (68).

$$
\begin{aligned}
& a_0 \left\{ \frac{1}{4} \sum_{i=1}^{4} [v_i^2(1) + v_i^2(2) + v_i^2(3) + v_i^2(4)] \right. \\
& \quad + \frac{1}{4} \sum_{i=5}^{8} [v_i^2(5) + v_i^2(6) + v_i^2(7) + v_i^2(8)] \\
& \quad + \frac{1}{3} \sum_{i=9}^{11} [v_i^2(9) + v_i^2(10) + v_i^2(11)] \\
& \quad \left. + \frac{1}{3} \sum_{i=12}^{14} [v_i^2(12) + v_i^2(13) + v_i^2(14)] \right\} + \qquad (68) \\
& + \frac{a_1}{4 \,.\, 4} \left\{ \sum_{i=1}^{4} \sum_{k=5}^{8} v_i(1) v_k(1) \sqrt{\Delta_{ik}} \right. \\
& \quad + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{3} \sum_{\substack{k=2 \\ i<k}}^{4} \sum_{j=5}^{8} \Big(\Big[\Delta_{ij} v_k^2(2) - 2\sqrt{\Delta_{kj}} \sqrt{\Delta_{ij}}\, v_i(2) v_k(2) + \Delta_{kj} v_i^2(2) \Big] \\
& \qquad + \Big[\Delta_{ij} v_k^2(3) - 2\sqrt{\Delta_{kj}} \sqrt{\Delta_{ij}}\, v_i(3) v_k(3) + \Delta_{kj} v_i^2(3) \Big] \\
& \qquad + \Big[\Delta_{ij} v_k^2(4) - 2\sqrt{\Delta_{kj}} \sqrt{\Delta_{ij}}\, v_i(4) v_k(4) + \Delta_{kj} v_i^2(4) \Big] \Big) + \\
& \quad + \sum_{i=1}^{4} \sum_{k=5}^{8} v_i(5) v_k(5) \sqrt{\Delta_{ik}} + \\
& \quad + \frac{1}{3} \sum_{i=5}^{7} \sum_{\substack{k=6 \\ i<k}}^{8} \sum_{j=1}^{4} \Big(\Big[\Delta_{ij} v_k^2(6) - 2\sqrt{\Delta_{kj}} \sqrt{\Delta_{ij}}\, v_i(6) v_k(6) + \Delta_{kj} v_i^2(6) \Big] \\
& \qquad + \Big[\Delta_{ij} v_k^2(7) - 2\sqrt{\Delta_{kj}} \sqrt{\Delta_{ij}}\, v_i(7) v_k(7) + \Delta_{kj} v_i^2(7) \Big] \\
& \qquad + \Big[\Delta_{ij} v_k^2(8) - 2\sqrt{\Delta_{kj}} \sqrt{\Delta_{ij}}\, v_i(8) v_k(8) + \Delta_{kj} v_i^2(8) \Big] \Big) + \\
& \quad + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{4} \sum_{k=5}^{8} \sum_{l=9}^{11} \Delta_{ik} [v_l^2(9) + v_l^2(10) + v_l^2(11)] + \\
& \quad \left. + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{4} \sum_{k=5}^{8} \sum_{l=12}^{14} \Delta_{ik} [v_l^2(12) + v_l^2(13) + v_l^2(14)] \right\} + \\
& + \frac{a_2}{4 \,.\, 3} \left\{ \frac{1}{4} \sum_{i=5}^{8} \sum_{k=9}^{11} \sum_{l=1}^{4} \Delta_{ik} [v_l^2(1) + v_l^2(2) + v_l^2(3) + v_l^2(4)] + \right. \\
& \quad + \sum_{i=5}^{8} \sum_{k=9}^{11} v_i(5) v_k(5) \sqrt{\Delta_{ik}} + \\
& \quad + \frac{1}{3} \sum_{\substack{i=5 \\ i<k}}^{7} \sum_{k=6}^{8} \sum_{j=9}^{11} \Big(\Big[\Delta_{ij} v_k^2(6) - 2\sqrt{\Delta_{kj}} \sqrt{\Delta_{ij}}\, v_i(6) v_k(6) + \Delta_{kj} v_i^2(6) \Big]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&\qquad\qquad + \left[\Delta_{ij} v_k^2(7) - 2\sqrt{\Delta_{kj}}\sqrt{\Delta_{ij}}\, v_i(7) v_k(7) + \Delta_{kj} v_i^2(7)\right] \\
&\qquad\qquad + \left[\Delta_{ij} v_k^2(8) - 2\sqrt{\Delta_{kj}}\sqrt{\Delta_{ij}}\, v_i(8) v_k(8) + \Delta_{kj} v_i^2(8)\right]\Bigg) + \\
&+ \sum_{i=5}^{8} \sum_{k=9}^{11} v_i(9) v_k(9) \sqrt{\Delta_{ik}} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{i=9}^{10} \sum_{\substack{k=10 \\ i<k}}^{11} \sum_{j=5}^{8} \Bigg(\left[\Delta_{ij} v_k^2(10) - 2\sqrt{\Delta_{kj}}\sqrt{\Delta_{ij}}\, v_i(10) v_k(10) + \Delta_{kj} v_i^2(10)\right] \\
&\qquad\qquad + \left[\Delta_{ij} v_k^2(11) - 2\sqrt{\Delta_{kj}}\sqrt{\Delta_{ij}}\, v_i(11) v_k(11) + \Delta_{kj} v_i^2(11)\right]\Bigg) + \\
&+ \frac{1}{3} \sum_{i=5}^{8} \sum_{k=9}^{11} \sum_{l=12}^{14} \Delta_{ik} \left[v_l^2(12) + v_l^2(13) + v_l^2(14)\right] \Bigg\} + \\
&+ \frac{a_3}{4 \cdot 3} \Bigg\{ \sum_{i=1}^{4} \sum_{k=12}^{14} v_i(1) v_k(1) \sqrt{\Delta_{ik}} + \\
&+ \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{3} \sum_{\substack{k=2 \\ i<k}}^{4} \sum_{j=12}^{14} \Bigg(\left[\Delta_{ij} v_k^2(2) - 2\sqrt{\Delta_{kj}}\sqrt{\Delta_{ij}}\, v_i(2) v_k(2) + \Delta_{kj} v_i^2(2)\right] + \\
&\qquad\qquad + \left[\Delta_{ij} v_k^2(3) - 2\sqrt{\Delta_{kj}}\sqrt{\Delta_{ij}}\, v_i(3) v_k(3) + \Delta_{kj} v_i^2(3)\right] + \\
&\qquad\qquad + \left[\Delta_{ij} v_k^2(4) - 2\sqrt{\Delta_{kj}}\sqrt{\Delta_{ij}}\, v_i(4) v_k(4) + \Delta_{kj} v_i^2(4)\right]\Bigg) + \\
&+ \frac{1}{4} \sum_{i=1}^{4} \sum_{k=12}^{14} \sum_{l=5}^{8} \Delta_{ik} \left[v_l^2(5) + v_l^2(6) + v_l^2(7) + v_l^2(8)\right] + \\
&+ \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{4} \sum_{k=12}^{14} \sum_{l=9}^{11} \Delta_{ik} \left[v_l^2(9) + v_l^2(10) + v_l^2(11)\right] \qquad (68) \\
&+ \sum_{i=1}^{4} \sum_{k=12}^{14} v_i(12) v_k(12) \sqrt{\Delta_{ik}} + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{i=12}^{13} \sum_{\substack{k=13 \\ i<k}}^{14} \sum_{j=1}^{4} \Bigg(\left[\Delta_{ij} v_k^2(13) - 2\sqrt{\Delta_{kj}}\sqrt{\Delta_{ij}}\, v_i(13) v_k(13) + \Delta_{kj} v_i^2(13)\right] \\
&\qquad\qquad + \left[\Delta_{ij} v_k^2(14) - 2\sqrt{\Delta_{kj}}\sqrt{\Delta_{ij}}\, v_i(14) v_k(14) + \Delta_{kj} v_i^2(14)\right]\Bigg)\Bigg\}
\end{aligned}
$$

Der Ausdruck (68), in dem alle Elektronen in verschiedenen Zuständen vorkommen, ist für unsere Zwecke recht kompliziert, kann aber noch weitgehend vereinfacht werden. Eine erste Vereinfachung wird auftreten, wenn wir annehmen, daß die Atome nur in S-Zuständen

sind. Ferner haben wir in (41) für jedes Atompaar eine einzige Austauschfunktion δ_{ab}, δ_{bc}, δ_{ad} angenommen, und dementsprechend werden wir in (68) auch für jedes Atompaar ein einziges Δ -Integral haben, unabhängig davon, wie groß die Zahl der Valenzelektronen ist.

Aber noch eine weitgehende Vereinfachung kann erzielt werden, weil wir ja gar nicht die kontinuierliche Verteilung suchen, sondern uns mit einer gröberen Elektronenverteilung wie im Abschnitt 14 begnügen wollen. Ebenso wie dort sind auch hier die v_i^2 im wesentlichen nur an der Stelle der betreffenden Atome von Null verschieden, während die $v_i v_k$ eine Austauschladung, die zwischen zwei Atomen herrscht, darstellen. Dementsprechend wollen wir die Elektronenverteilung wie im Abschnitt 14 durch zwei Arten von Elektronenzahlen: den Atomindex $\rho(I)$ und den Bindungsindex $\rho(IK)$ definieren. Der erste wird aus (68) dadurch erhalten, daß die aus v_i^2 durch Integration hervorgehenden Bestandteile für jedes Atom zusammengefaßt werden. Bei dieser Operation erhält man aber aus jeder v_i^2 die Einheit unabhängig davon, in welchem Zustand sich das Elektron befindet, was eine weitgehende Vereinfachung der Beziehung (68) darstellt. Entsprechend wird der Bindungsindex durch Integration der Austauschfunktion $v_i v_k$ erhalten, insofern i und k sich auf verschiedene Atome beziehen. Dabei entsteht, wie oben erwähnt wurde, für jedes Atompaar nur ein Δ -Integral. In allen Ausdrücken (68) der Form $-2\sqrt{\Delta_{kj}} \cdot \sqrt{\Delta_{ij}}\, v_i\, v_k$ beziehen sich die i und k auf dasselbe Atom und dementsprechend verschwinden sie bei der Integration zufolge der Orthogonalität der Einelektroneigenfunktionen.

Unter diesen Voraussetzungen erfolgt die Verteilung der verschiedenen Summanden von (68) auf die Atom- und Bindungsindizes $\rho(A)$. ... $\rho(AB)$ ... ohne Schwierigkeit, wenn man die ursprüngliche Numerierung der Elektronen in den vier Atomfunktionen (35) und die der Elektronenzustände in (36), (50), (51) und (52) beachtet. In der ersten Zeile von (68) erhält man z. B. durch Integration von $v_i^2(1)$, $v_i^2(2)$, $v_i^2(3)$, $v_i^2(4)$ überall die Einheit. Der Summationsindex läuft aber von 1 bis 4. Dementsprechend ergibt die erste Zeile einen Beitrag $a_0 \cdot \frac{1}{4} \cdot 16 = 4a_0$ zur Elektronenzahl $\rho(A)$ des Atoms A. Eine analoge Situation findet man bei der zweiten Zeile. Die dritte Zeile ergibt einen Beitrag $3a_0$ zur Elektronenzahl $\rho(C)$. In der fünften Zeile entsprechen i und k den Atomen A bzw. B. Der Ausdruck $v_i(1)\, v_k(1)$ repräsentiert eine Austauschladung zwischen A und B, die für die

Bindung verantwortlich ist. Durch Integration erhält man daraus $\sqrt{\Delta_{ik}}$, das wir auf die Atome A und B beziehen können, indem wir $\sqrt{\Delta_{ab}}$ schreiben. Die fünfte Zeile ergibt somit einen Beitrag $a_1\ \Delta_{ab}$ zur Elektronenzahl $\rho(AB)$. Die folgenden drei Zeilen in (68) ergeben einen Beitrag $3\,a_1\ \Delta_{ab}$ zum Atomindex $\rho(A)$, wo wir statt Δ_{ik} und Δ_{kj} einfach Δ_{ab} schreiben. Analog verteilt man die übrigen Bestandteile von (68). Die vollständigen Atom- und Bindungsindizes unseres Systems bestehend aus zwei vierelektronigen und zwei dreielektronigen Atomen sind in (69) angegeben.

$$\begin{aligned}
\rho(A) &= \frac{n}{N}(4a_0 + 3a_1\Delta_{ab} + 4a_2\Delta_{bc} + 3a_3\Delta_{ad}) \\
\rho(B) &= \frac{n}{N}(4a_0 + 3a_1\Delta_{ab} + 3a_2\Delta_{bc} + 4a_3\Delta_{ad}) \\
\rho(C) &= \frac{n}{N}(3a_0 + 3a_1\Delta_{ab} + 2a_2\Delta_{bc} + 3a_3\Delta_{ad}) \\
\rho(D) &= \frac{n}{N}(3a_0 + 3a_1\Delta_{ab} + 3a_2\Delta_{bc} + 2a_3\Delta_{ad}) \\
\rho(AB) &= \frac{n}{N}\cdot 2a_1\Delta_{ab} \qquad \rho(BC) = \frac{n}{N}\cdot 2a_2\Delta_{bc} \qquad \rho(AD) = \frac{n}{N}\cdot 2a_2\Delta_{ad}
\end{aligned} \tag{69}$$

Hier repräsentiert $n = (n_a + n_b + n_c + n_d) = 4 + 4 + 3 + 3 = 14$ die Anzahl aller Elektronen, während N den Normierungsfaktor darstellt, den man aus (68) auf Grund von (4) erhält.

$$N = n\,(a_0 + a_1\Delta_{ab} + a_2\Delta_{bc} + a_3\Delta_{ad}) \tag{70}$$

Die Δ_{ab}, Δ_{bc}, Δ_{ad} sind Funktionen der Atomabstände von der Form

$$\Delta_{ab} = \int u_a(1,2,3,4)u_b(5,6,7,8)u_a(5,2,3,4)u_b(1,6,7,8)\,d\tau_1\,d\tau_2 \tag{71}$$

Selbstverständlich ist auch hier

$$\rho(A) + \rho(B) + \rho(C) + \rho(D) + \rho(AB) + \rho(BC) + \rho(AD) = n \tag{72}$$

Nach (69) können wir schließlich die Elektronenzahlen auch im allgemeinen Fall angeben. Bezeichnen wir respektive mit n_a, n_b, ..., n_h die Anzahl von Valenzelektronen der Atome A,B, ..., H, die eine offene Kette bilden, so erhält man für die Atom- und Bindungsindizes die Ausdrücke (73)

$$\rho(A) = \frac{n}{N}(a_0 n_a + a_1(n_a - 1)\Delta_{ab} + a_2 n_a \Delta_{bc} + a_3 n_a \Delta_{cd} + \ldots + a_j n_a \Delta_{gh}) \tag{73}$$

$$\rho(B) = \frac{n}{N}(a_0 n_b + a_1(n_b - 1)\Delta_{ab} + a_2(n_b - 1)\Delta_{bc} + a_3 n_b \Delta_{cd} + \ldots + a_j n_b \Delta_{gh})$$

$$\rho(C) = \frac{n}{N}(a_0 n_c + a_1 n_c \Delta_{ab} + a_2(n_c - 1)\Delta_{bc} + a_3(n_c - 1)\Delta_{cd} + a_4 n_c \Delta_{de} + \ldots$$
$$\ldots + a_j n_c \Delta_{gh})$$

. . . . . .

$$\rho(AB) = \frac{n}{N} \cdot 2a_1 \Delta_{ab} \qquad \rho(BC) = \frac{n}{N} 2a_2 \Delta_{bc}, \ldots$$

Der Normierungsfaktor ist hier

$$N = n(a_0 + a_1 \Delta_{ab} + a_2 \Delta_{bc} + \ldots + a_j \Delta_{gh}) \tag{74}$$

Da die Atomindizes in (73) für eine offene Kette von Atomen gelten, kommt der Faktor $(n_a - 1)$ in $\rho(A)$ nur einmal vor, während man in $\rho(B)$ und $\rho(C)$ die entsprechenden $(n_b - 1)$ bzw. $(n_c - 1)$ je zweimal vorfindet. Wollte man die Kette auf das Atom A schließen, so würden in (68) weitere Zeilen hinzukommen, die dem Austausch δ_{ha} entsprechen und damit würde auch in $\rho(A)$ ein zweiter Faktor $(n_a - 1)$ auftreten.

Literatur für Kapitel I

A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, 2. Aufl., Bd. I, Leipzig 1938.

H. Eyring, J. Walter und G. E. Kimball, Quantum Chemistry, New York 1944.

S. Glasstone, Theoretical Chemistry, New York 1944.

P. Gombás, Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik, Basel 1950.

H. Hartmann, Theorie der chemischen Bindung, Berlin 1954.

W. Heitler, Elementare Wellenmechanik, Braunschweig 1961.

H. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie, Leipzig 1937.

K. Jellinek, Verständliche Elemente der Wellenmechanik, Basel 1951.

L. Pauling und E. B. Wilson, Introduction to Quantum Mechanics, New York 1935.

B. und A. Pullman, Les théories électroniques de la chimie organique, Paris 1952.

C. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik, Bd. III/2, Berlin 1951.

G. W. Wheland, Resonance in Organic Chemistry, New York 1955.

ANHANG

Skalarprodukte aller Systeme bestehend aus vier und fünf Atomen.

Bei der Berechnung der Skalarprodukte des Äthylens auf S. 116 wurde darauf hingewiesen, daß die dort verwendete Methode bei größeren Molekülen sehr unübersichtlich wird und daß sie praktisch kaum mehr verwendbar ist. In einer neueren Arbeit [1] gelang es nun diese Rechnungen in einer systematischeren Form zu bringen. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieses Verfahrens ist allerdings die Kenntnis der Skalarprodukte von Systemen mit einer kleineren Anzahl von Atomen. Um die Rechnungen zu erleichtern sind in den folgenden Tabellen die Skalarprodukte aller Systeme bestehend aus 4 und 5 Atomen angegeben worden.

Aus typographischen Gründen sind die Tabellen nicht systematisch angeordnet. Das folgende Register erlaubt aber, das gesuchte Molekül ohne Schwierigkeit aufzufinden. Jede Zahl in den Klammern repräsentiert die Anzahl Elektronen eines Atoms im betrachteten System. So z. B. entspricht (4, 4, 4, 2) einem System von drei vierelektronigen und einem zweielektronigen Atom. Die zugehörigen Skalarprodukte sind auf S. 155 angegeben. Oberhalb jeder Tabelle findet man die Valenzformeln der entsprechenden unabhängigen Basis. Selbstverständlich sind in den Endpunkten der Valenzstriche die Atome etwa mit A, B, C, D respektive mit A, B, C, D, E zu bezeichnen, die man sich auf einem Kreis angeordnet zu denken hat, indem man die Buchstaben im Sinne des Uhrzeigers folgen läßt. Auch sind die Valenzstriche mit einer Richtung zu versehen. Die angegebenen Vorzeichen der Skalarprodukte entsprechen der lexikographischen Vorzeichensetzung.

Die Skalarprodukte auf S. 153 bis 178 wurden mir freundlicherweise von Herrn Dr. O. Mäder zur Verfügung gestellt. Die vereinfachte Berechnung der Anzahl Valenzdispositionen (Kap. II) einer unabhängigen Basis stammt ebenfalls von ihm. Die Valenzverteilungen sind von Herrn F. Rigamonti gezeichnet. Er hatte auch die Freundlichkeit die numerischen Rechnungen zu wiederholen und die Korrek-

[1] O. Mäder und O. Klement, Helv. Chim. Acta, *42*, 2688 (1959); O. Mäder, Bull. Soc. Frib. Sc. Nat., Vol. *53*, S. 145.

turen zu lesen. Beiden Helfern möchte ich an dieser Stelle herzlich danken. Mein Dank gilt auch dem Redaktor des Bulletin Herrn Dr. O. Büchi für das Entgegenkommen, das der Verlag meinen Wünschen gegenüber bewies.

Systeme mit vier Atomen

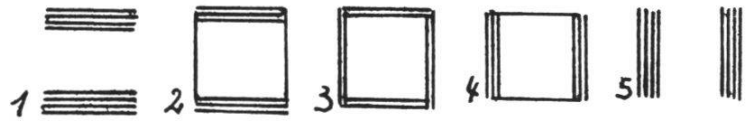
(4,4,4,4)	S. 153	(4,3,4,1)	S. 153	(4,2,2,2)	S. 154	(3,2,2,1)	S. 154
(4,4,4,2)	S. 155	(4,3,3,2)	S. 155	(4,1,4,1)	S. 154	(3,2,1,2)	S. 154
(4,4,3,3)	S. 153	(4,3,2,3)	S. 155	(3,3,3,3)	S. 154	(3,1,3,1)	S. 154
(4,4,3,1)	S. 153	(4,3,2,1)	S. 154	(3,3,3,1)	S. 154	(2,2,2,2)	S. 155
(4,4,2,2)	S. 155	(4,3,1,2)	S. 154	(3,3,2,2)	S. 155	(2,2,1,1)	S. 154
(4,4,1,1)	S. 154	(4,2,4,2)	S. 155	(3,3,1,1)	S. 154	(2,1,2,1)	S. 154
(4,3,4,3)	S. 153	(4,2,3,1)	S. 154	(3,2,3,2)	S. 155	(1,1,1,1)	S. 153

Systeme mit fünf Atomen

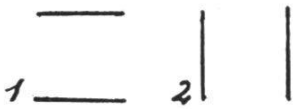
(4,4,4,4,4)	S. 178	(4,4,1,2,1)	S. 157	(4,3,1,1,3)	S. 158	(3,3,3,2,1)	S. 165
(4,4,4,4,2)	S. 159	(4,3,4,3,2)	S. 162	(4,3,1,1,1)	S. 166	(3,3,2,3,1)	S. 165
(4,4,4,3,3)	S. 169	(4,3,4,2,1)	S. 162	(4,2,4,2,2)	S. 173	(3,3,2,2,2)	S. 174
(4,4,4,3,1)	S. 170	(4,3,3,4,2)	S. 163	(4,2,4,1,1)	S. 157	(3,3,2,1,1)	S. 156
(4,4,4,2,2)	S. 176	(4,3,3,3,3)	S. 164	(4,2,3,3,2)	S. 174	(3,3,1,2,1)	S. 156
(4,4,4,1,1)	S. 158	(4,3,3,3,1)	S. 170	(4,2,3,2,1)	S. 167	(3,2,3,2,2)	S. 175
(4,4,3,4,3)	S. 168	(4,3,3,2,2)	S. 172	(4,2,3,1,2)	S. 167	(3,2,3,1,1)	S. 156
(4,4,3,4,1)	S. 171	(4,3,3,1,3)	S. 171	(4,2,2,3,1)	S. 167	(3,2,2,2,1)	S. 168
(4,4,3,3,2)	S. 161	(4,3,3,1,1)	S. 158	(4,2,2,2,2)	S. 158	(3,2,2,1,2)	S. 169
(4,4,3,2,3)	S. 160	(4,3,2,4,1)	S. 164	(4,2,2,1,1)	S. 166	(3,2,1,3,1)	S. 156
(4,4,3,2,1)	S. 159	(4,3,2,3,2)	S. 175	(4,2,1,4,1)	S. 157	(3,2,1,1,1)	S. 168
(4,4,3,1,2)	S. 161	(4,3,2,2,3)	S. 173	(4,2,1,2,1)	S. 167	(3,1,2,1,1)	S. 169
(4,4,2,4,2)	S. 176	(4,3,2,2,1)	S. 166	(4,2,1,1,2)	S. 167	(2,2,2,2,2)	S. 177
(4,4,2,3,1)	S. 160	(4,3,2,1,2)	S. 166	(4,1,3,3,1)	S. 156	(2,2,2,1,1)	S. 157
(4,4,2,2,2)	S. 172	(4,3,1,4,2)	S. 163	(4,1,3,1,1)	S. 166	(2,2,1,2,1)	S. 157
(4,4,2,1,1)	S. 157	(4,3,1,3,1)	S. 156	(4,1,2,2,1)	S. 167	(2,1,1,1,1)	S. 165
(4,4,1,4,1)	S. 158	(4,3,1,2,2)	S. 166	(3,3,3,3,2)	S. 177		

ERRATA

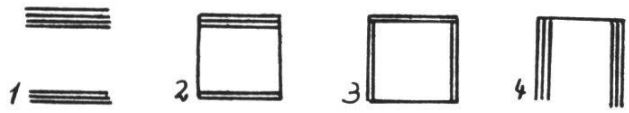
S. 159 sind die Elemente $M_{7,9} = M_{9,7} = M_{7,11} = M_{11,7} = 50$ statt 25.
S. 164 ist das Element $M_{2,11} = -36$ statt 36.



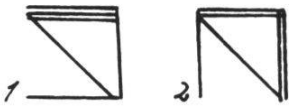
1	480	–240	160	–120	96
2	–240	210	–170	141	–120
3	160	–170	176	–170	160
4	–120	141	–170	210	–240
5	96	–120	160	–240	480



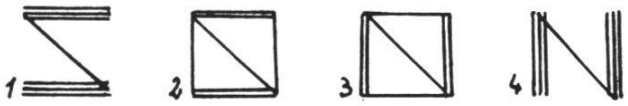
1	2	–1
2	–1	2



1	48	–24	16	–12
2	–24	22	–18	15
3	16	–18	20	–20
4	–12	15	–20	30

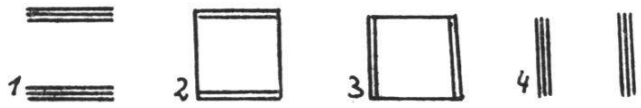


1	6	–3
2	–3	5

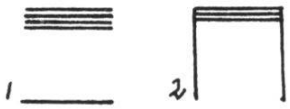


1	30	–10	5	–3
2	–10	10	–7	5
3	5	–7	10	–10
4	–3	5	–10	30

1	5	–2
2	–2	5



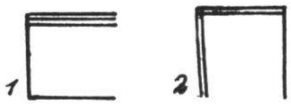
1	108	–54	36	–27
2	–54	52	–43	36
2	36	–43	52	–54
4	–27	36	–54	108



1	8	–4
2	–4	5

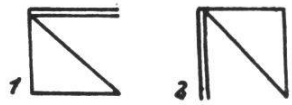
1	5	–1
2	–1	5

1	9	–3
2	–3	5

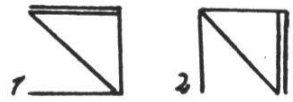


1	9	–6
2	–6	8

1	8	–2
2	–2	5

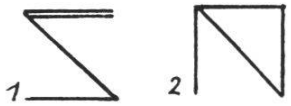


1	2	–1
2	–1	2

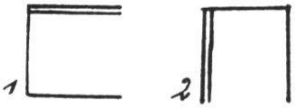


1	2	–1
2	–1	2

1	6	–3
2	–3	4

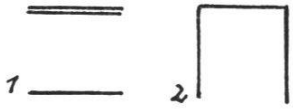


1	3	–1
2	–1	2

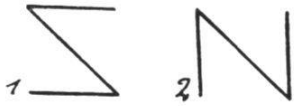


1	3	–2
2	–2	3

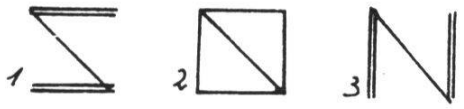
1	4	–1
2	–1	4



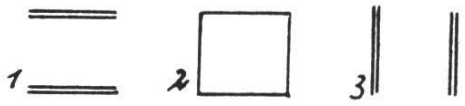
1	4	–2
2	–2	3



1	3	–1
2	–1	3

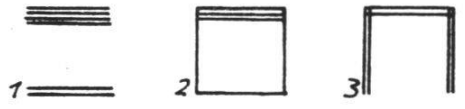


	1	2	3
1	24	–8	4
2	–8	11	–8
3	4	–8	24

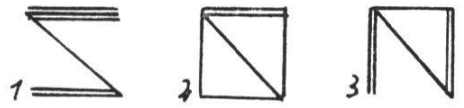


	1	2	3
1	12	–6	4
2	–6	7	–6
3	4	–6	12

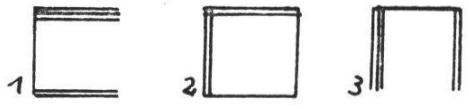
	1	2	3
1	10	–5	3
2	–5	6	–5
3	3	–5	10



	1	2	3
1	36	–18	12
2	–18	18	–15
3	12	–15	20

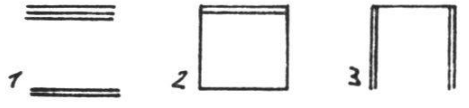


	1	2	3
1	18	–6	3
2	–6	7	–5
3	3	–5	10

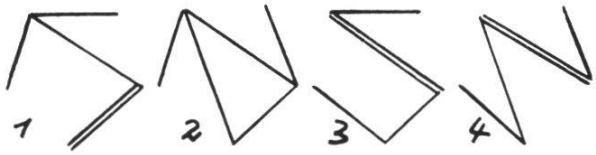


	1	2	3
1	18	–12	9
2	–12	13	–12
3	9	–12	18

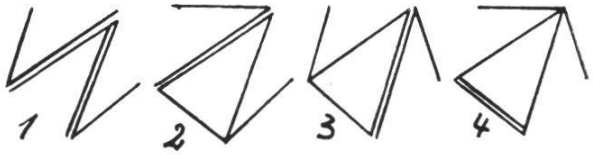
	1	2	3
1	20	–5	2
2	–5	8	–5
3	2	–5	20



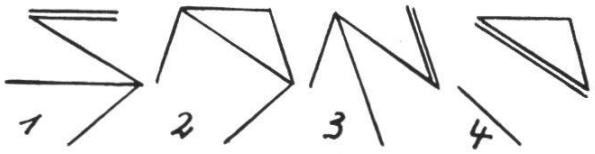
	1	2	3
1	36	–18	12
2	–18	19	–16
3	12	–16	24



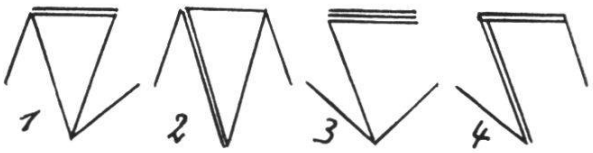
1	12	–4	–8	2
2	–4	8	1	–4
3	–8	1	12	–3
4	2	–4	–3	12



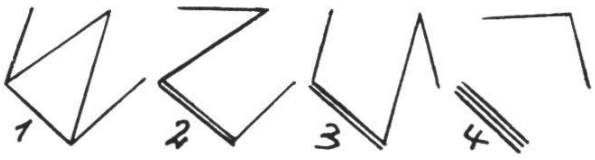
1	16	–4	–4	2
2	–4	10	1	–5
3	–4	1	10	–5
4	2	–5	–5	10



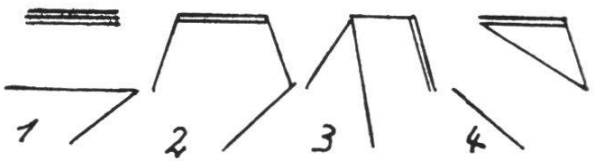
1	12	–4	2	0
2	–4	8	–4	–5
3	2	–4	12	0
4	0	–5	0	10



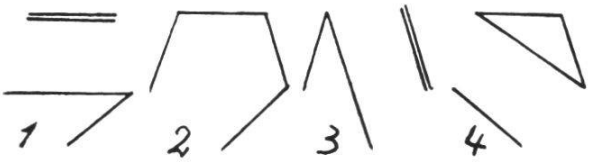
1	10	–5	–6	2
2	–5	10	3	–4
3	–6	3	18	–12
4	2	–4	–12	16



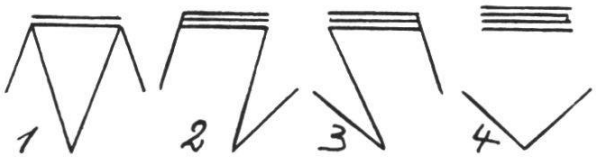
1	8	–4	–4	3
2	–4	12	2	–9
3	–4	2	12	–9
4	3	–9	–9	18



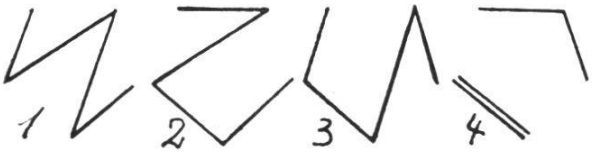
1	18	–9	6	0
2	–9	12	–8	–5
3	6	–8	12	0
4	0	–5	0	10



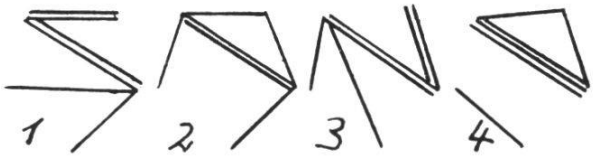
	1	2	3	4
1	12	–6	4	0
2	–6	9	–6	–4
3	4	–6	12	0
4	0	–4	0	8



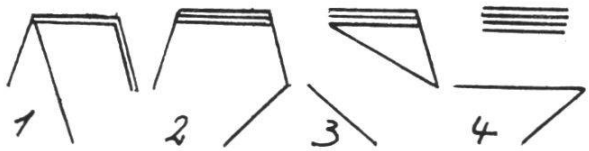
	1	2	3	4
1	25	–15	–15	12
2	–15	45	9	–36
3	–15	9	45	–36
4	12	–36	–36	72



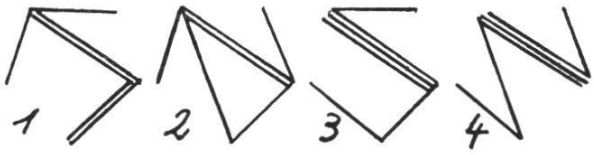
	1	2	3	4
1	9	–3	–3	2
2	–3	9	1	–6
3	–3	1	9	–6
4	2	–6	–6	12



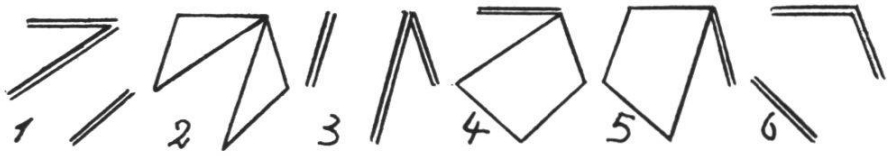
	1	2	3	4
1	40	–10	4	0
2	–10	25	–10	–18
3	4	–10	40	0
4	0	–18	0	36



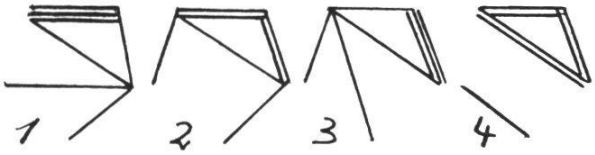
	1	2	3	4
1	40	–30	0	24
2	–30	45	–18	–36
3	0	–18	36	0
4	24	–36	0	72



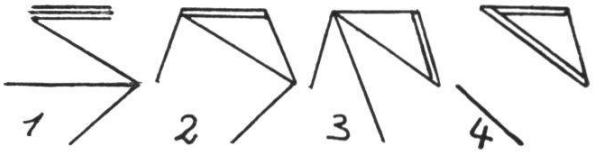
	1	2	3	4
1	40	–10	–30	6
2	–10	25	3	–15
3	–30	3	45	–9
4	6	–15	–9	45



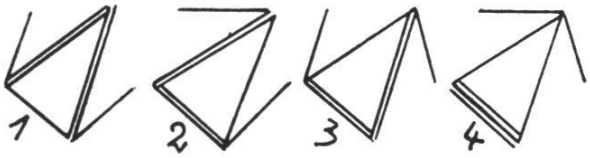
1	12	0	0	–6	0	4
2	0	4	0	–2	–2	2
3	0	0	12	0	–6	4
4	–6	–2	0	7	1	–6
5	0	–2	–6	1	7	–6
6	4	2	4	–6	–6	12



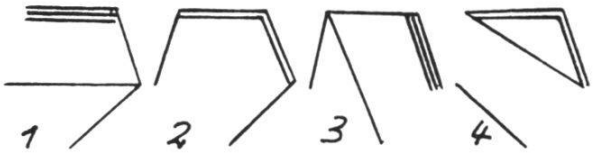
1	30	–15	9	0
2	–15	25	–15	–14
3	9	–15	30	0
4	0	–14	0	28



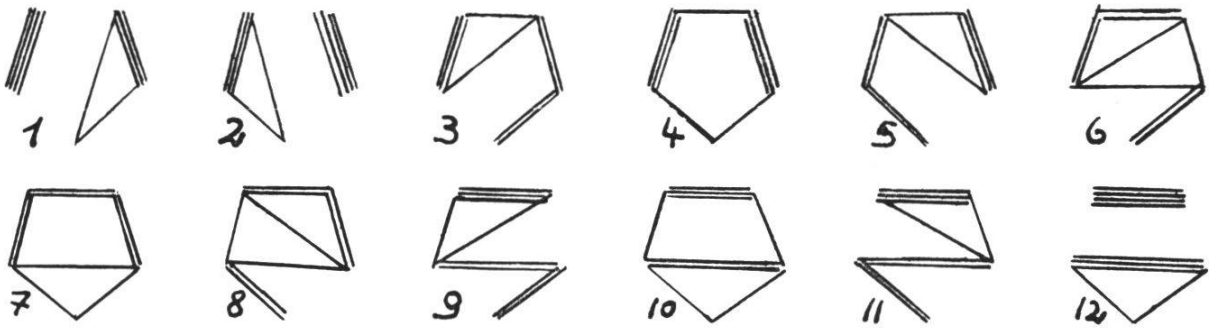
1	18	–6	3	0
2	–6	10	–5	–6
3	3	–5	10	0
4	0	–6	0	12



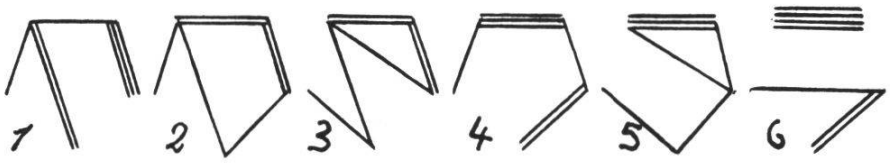
1	25	–10	–10	6
2	–10	25	4	–15
3	–10	4	25	–15
4	6	–15	–15	30



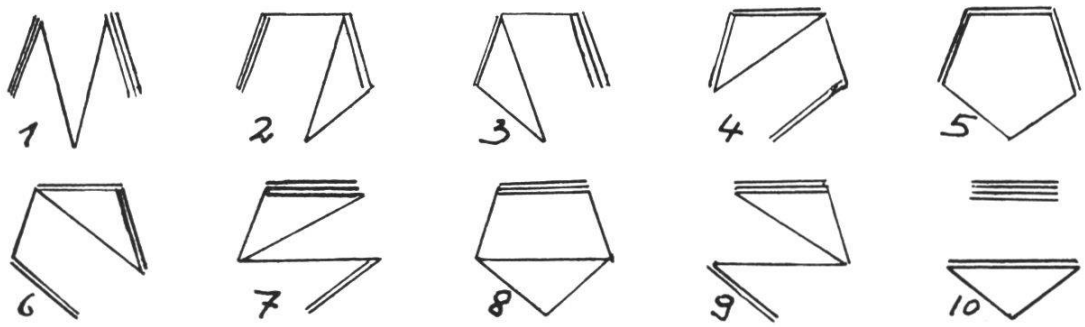
1	18	–12	9	0
2	–12	16	–12	–6
3	9	–12	18	0
4	0	–6	0	12



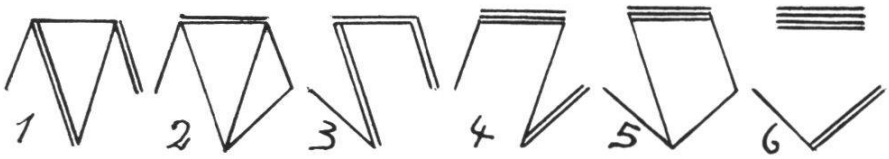
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	360	0	0	–180	120	0	120	–60	0	–90	36	72
2	0	360	120	–180	0	–60	120	0	36	–90	0	72
3	0	120	200	–150	90	–100	50	–24	60	–15	6	0
4	–180	–180	–150	270	–150	75	–165	75	–45	117	–45	–90
5	120	0	90	–150	200	–24	50	–100	6	–15	60	0
6	0	–60	–100	75	–24	120	–60	26	–100	25	–10	0
7	120	120	50	–165	50	–60	162	–60	25	–140	25	120
8	–60	0	–24	75	–100	26	–60	120	–10	25	–100	0
9	0	36	60	–45	6	–100	25	–10	200	–50	20	0
10	–90	–90	–15	117	–15	25	–140	25	–50	170	–50	–180
11	36	0	6	–45	60	–10	25	–100	20	–50	200	0
12	72	72	0	–90	0	0	120	0	0	–180	0	360



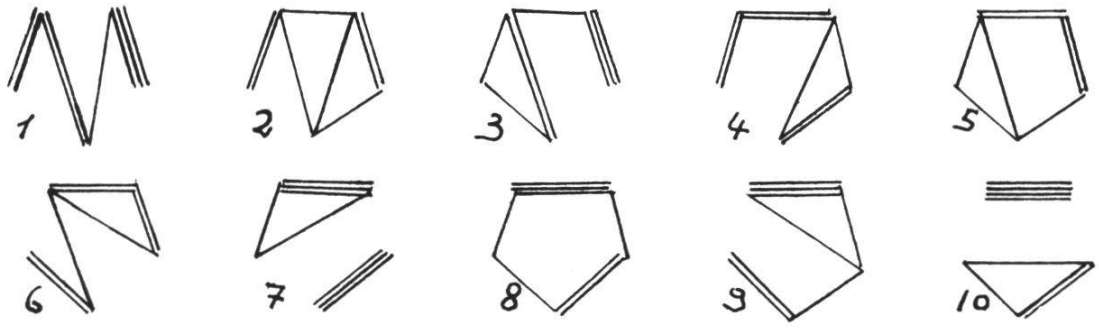
1	90	–60	0	45	0	–36
2	–60	65	–15	–60	9	48
3	0	–15	45	18	–27	0
4	45	–60	18	90	–36	–72
5	0	9	–27	–36	54	0
6	–36	48	0	–72	0	144



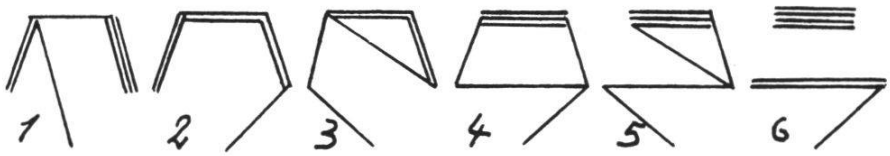
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	810	–270	–270	0	180	0	0	–135	0	108
2	–270	450	90	0	–300	180	0	225	–108	–180
3	–270	90	450	180	–300	0	–108	225	0	–180
4	0	0	180	360	–240	144	–216	72	–36	0
5	180	–300	–300	–240	460	–240	144	–318	144	240
6	0	180	0	144	–240	360	–36	72	–216	0
7	0	0	–108	–216	144	–36	432	–144	72	0
8	–135	225	225	72	–318	72	–144	378	–144	–360
9	0	–108	0	–36	144	–216	72	–144	432	0
10	108	–180	–180	0	240	0	0	–360	0	720



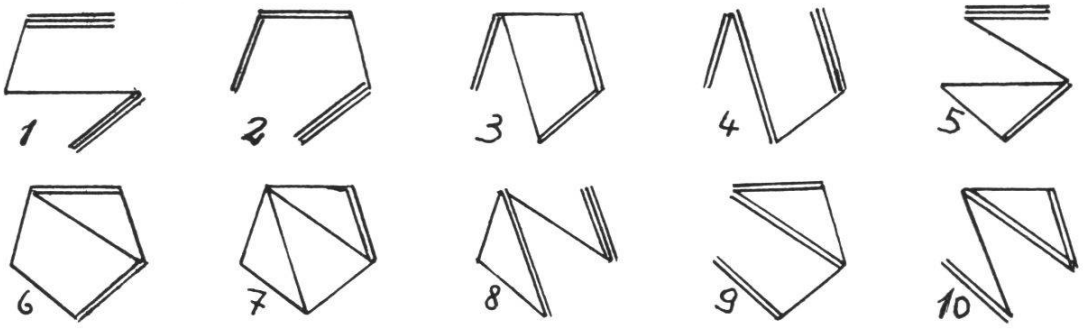
1	50	–25	–20	15	15	–12
2	–25	35	10	–30	–21	24
3	–20	10	80	–6	–60	48
4	15	–30	–6	90	18	–72
5	15	–21	–60	18	72	–72
6	–12	24	48	–72	–72	144



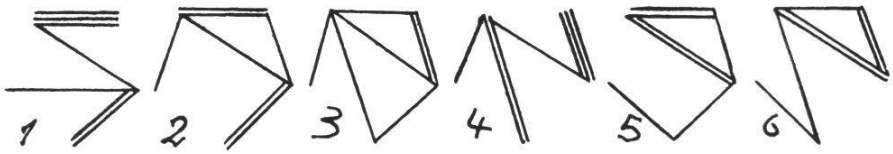
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	720	–240	–180	120	120	0	0	–90	0	72
2	–240	280	60	–200	–140	60	0	150	–36	–120
3	–180	60	450	–30	–300	0	–162	225	0	–180
4	120	–200	–30	400	100	–48	0	–300	180	240
5	120	–140	–300	100	340	–120	216	–318	72	240
6	0	60	0	–48	–120	360	–108	144	–216	0
7	0	0	–162	0	216	–108	648	–324	216	0
8	–90	150	225	–300	–318	144	–324	522	–288	–360
9	0	–36	0	180	72	–216	216	–288	432	0
10	72	–120	–180	240	240	0	0	–360	0	720



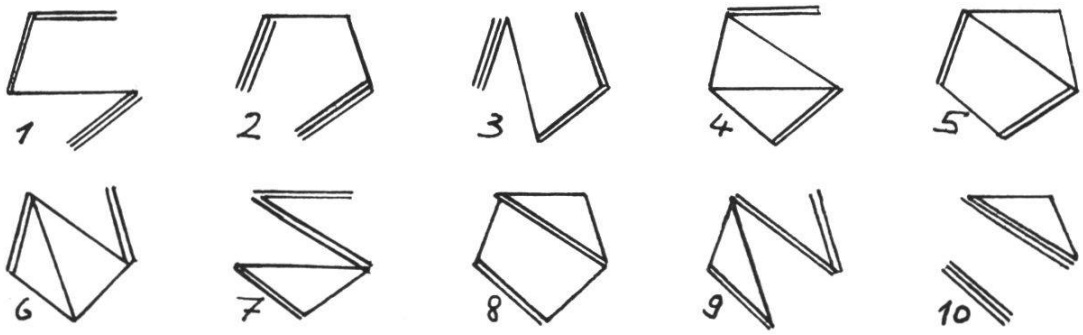
1	90	–60	0	45	0	–36
2	–60	80	–30	–60	18	48
3	0	–30	45	9	–27	0
4	45	–60	9	72	–18	–72
5	0	18	–27	–18	54	0
6	–36	48	0	–72	0	144



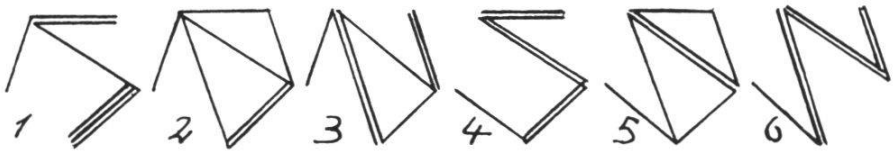
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	810	–540	360	–270	–270	90	–45	27	0	0
2	–540	720	–480	360	180	–300	150	–90	180	–72
3	360	–480	520	–480	–60	100	–140	120	–24	60
4	–270	360	–480	720	18	–30	60	–180	0	0
5	–270	180	–60	18	450	–150	75	–45	0	0
6	90	–300	100	–30	–150	310	–137	75	–240	96
7	–45	150	–140	60	75	–137	190	–150	48	–120
8	27	–90	120	–180	–45	75	–150	450	0	0
9	0	180	–24	0	0	–240	48	0	360	–144
10	0	–72	60	0	0	96	–120	0	–144	360



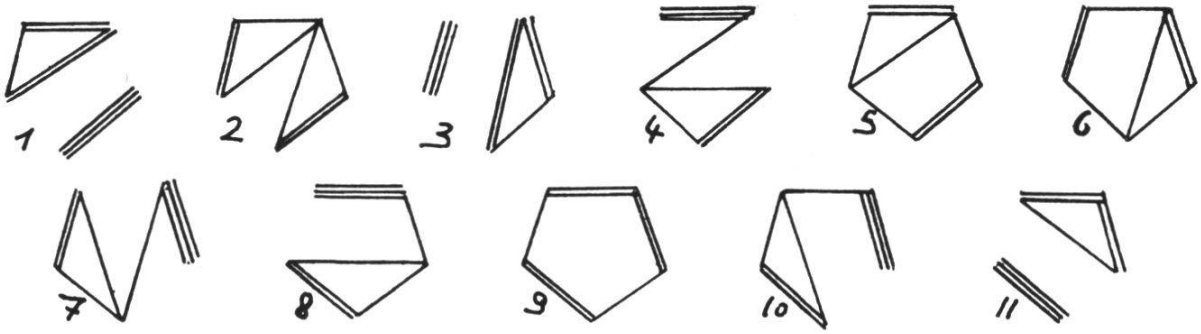
1	90	–30	15	–9	0	0
2	–30	50	–25	15	–30	12
3	15	–25	35	–30	6	–15
4	–9	15	–30	90	0	0
5	0	–30	6	0	45	–18
6	0	12	–15	0	–18	45



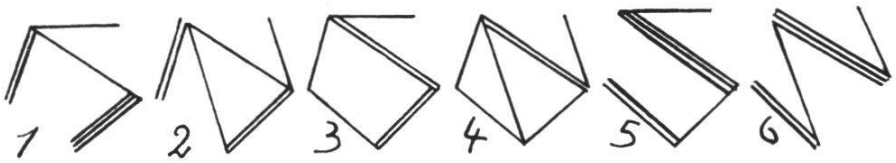
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	720	–540	360	–240	120	–60	120	–30	12	0
2	–540	810	–540	180	–360	180	–90	225	–90	–162
3	360	–540	720	–60	120	–240	12	–30	120	0
4	–240	180	–60	280	–140	64	–200	50	–20	0
5	120	–360	120	–140	340	–140	100	–268	100	216
6	–60	180	–240	64	–140	280	–20	50	–200	0
7	120	–90	12	–200	100	–20	400	–100	40	0
8	–30	225	–30	50	–268	50	–100	322	–100	–324
9	12	–90	120	–20	100	–200	40	–100	400	0
10	0	–162	0	0	216	0	0	–324	0	648



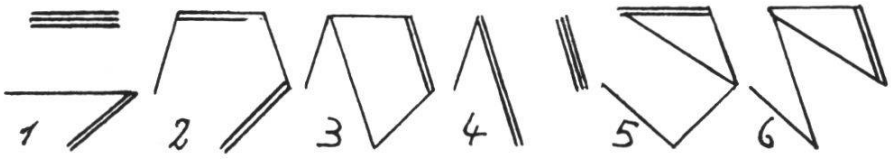
1	90	–30	15	–60	15	–6
2	–30	35	–25	10	–16	10
3	15	–25	50	–2	5	–20
4	–60	10	–2	80	–20	8
5	15	–16	5	–20	32	–20
6	–6	10	–20	8	–20	80



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	216	0	0	0	–108	0	0	0	72	–54	–54
2	0	100	0	30	–50	–50	30	–15	50	–15	36
3	0	0	216	0	0	–108	0	–54	72	0	–54
4	0	30	0	180	–60	–15	9	–90	60	–45	0
5	–108	–50	0	–60	124	25	–15	30	–106	75	72
6	0	–50	–108	–15	25	124	–60	75	–106	30	72
7	0	30	0	9	–15	–60	180	–45	60	–90	0
8	0	–15	–54	–90	30	75	–45	180	–120	90	0
9	72	50	72	60	–106	–106	60	–120	184	–120	–108
10	–54	–15	0	–45	75	30	–90	90	–120	180	0
11	–54	–36	–54	0	72	72	0	0	–108	0	216



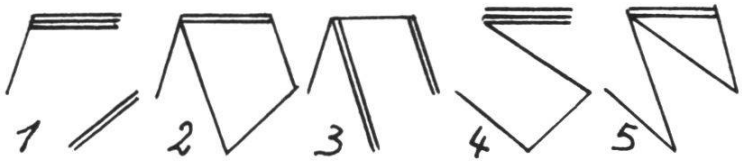
1	90	–30	–60	15	45	–9
2	–30	50	10	–25	–3	15
3	–60	10	65	–14	–60	12
4	15	–25	–14	35	6	–30
5	45	–3	–60	6	90	–18
6	–9	15	12	–30	–18	90



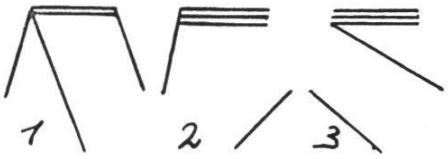
1	72	–36	24	–18	0	0
2	–36	48	–32	24	–20	10
3	24	–32	38	–36	5	–10
4	–18	24	–36	72	0	0
5	0	–20	5	0	30	–15
6	0	10	–10	0	–15	30

1	48	–16	8	–36	8	–2
2	–16	22	–16	12	–11	4
3	8	–16	48	–6	8	–12
4	–36	12	–6	72	–36	24
5	8	–11	8	–36	38	–32
6	–2	4	–12	24	–32	48

1	2	–1	0
2	–1	2	–1
3	0	–1	2



1	36	–18	12	–18	6
2	–18	19	–16	3	–5
3	12	–16	24	0	0
4	–18	3	0	27	–9
5	6	–5	0	–9	15



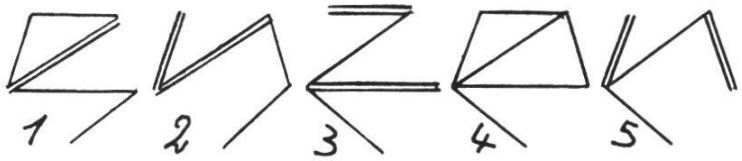
1	4	–3	0
2	–3	6	–3
3	0	–3	6

1	24	–8	–18	4	12
2	–8	16	6	–8	0
3	–18	6	27	–12	–18
4	4	–8	–12	16	0
5	12	0	–18	0	36

1	4	–1	–3
2	–1	4	0
3	–3	0	6

1	27	–18	12	–9	3
2	–18	24	–16	6	–10
3	12	–16	24	0	0
4	–9	6	0	27	–9
5	3	–10	0	–9	15

1	3	–1	–2
2	–1	2	0
3	–2	0	4



1	15	–6	0	–5	4
2	–6	24	0	2	–16
3	0	0	24	–8	4
4	–5	2	–8	11	–8
5	4	–16	4	–8	24

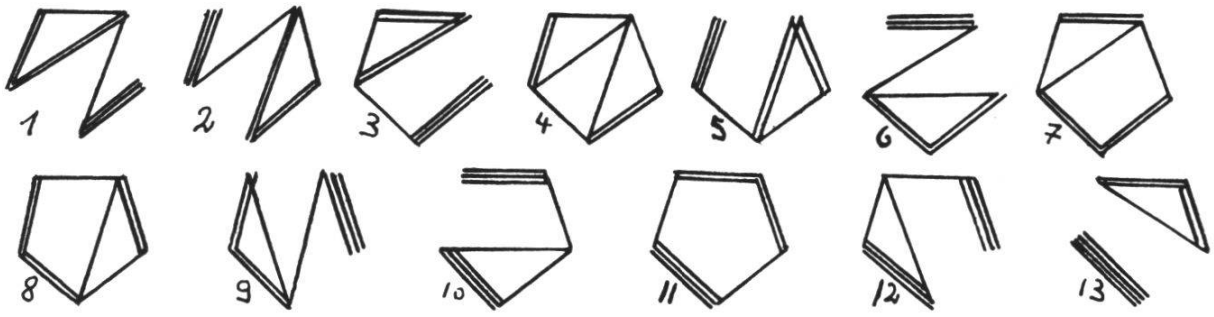
1	3	0	–2
2	0	3	–2
3	–2	–2	4

1	24	–16	12	–8	4
2	–16	19	–18	2	–4
3	12	–18	36	0	0
4	–8	2	0	16	–8
5	4	–4	0	–8	16

1	3	0	–1
2	0	3	–1
3	–1	–1	2

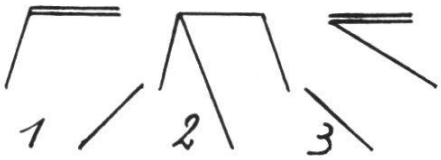
1	24	0	0	–8	4
2	0	15	–6	–10	2
3	0	–6	24	4	–8
4	–8	–10	4	16	–8
5	4	2	–8	–8	16

1	3	–2	–1
2	–2	3	0
3	–1	0	3

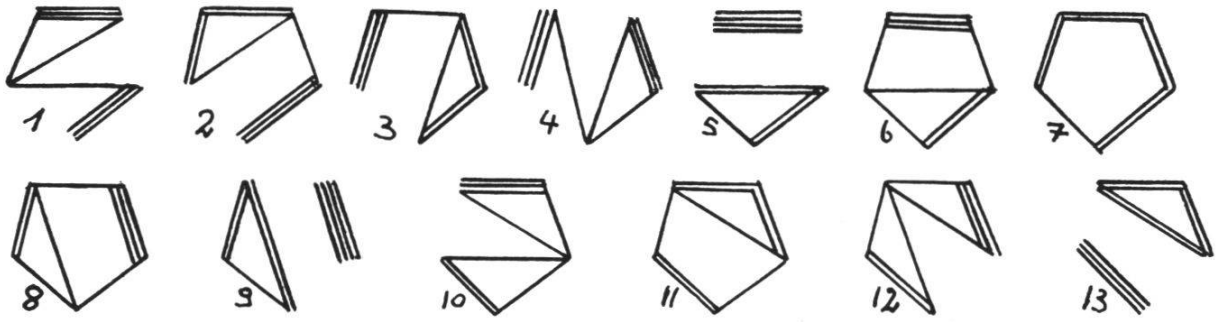


	1	2	3	1	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	450	0	–180	–150	0	0	120	75	–45	0	–90	27	72
2	0	450	0	–150	–180	–45	75	120	0	27	–90	0	72
3	–180	0	450	60	0	0	–300	–30	18	0	225	–162	–180
4	–150	–150	60	200	60	75	–145	–145	75	–45	156	–45	–120
5	0	–180	0	60	450	18	–30	–300	0	–162	225	0	–180
6	0	–45	0	75	18	450	–150	–60	36	–270	180	–135	0
7	120	75	–300	–145	–30	–150	350	104	–60	90	–330	225	240
8	75	120	–30	–145	–300	–60	104	350	–150	225	–330	90	240
9	–45	0	18	75	0	36	–60	–150	450	–135	180	–270	0
10	0	27	0	–45	–162	–270	90	225	–135	540	–360	270	0
11	–90	–90	225	156	225	180	–330	–330	180	–360	570	–360	–360
12	27	0	–162	–45	0	–135	225	90	–270	270	–360	540	0
13	72	72	–180	–120	–180	0	240	240	0	0	–360	0	720

1	12	–6	4	–6	2
2	–6	7	–6	1	–2
3	4	–6	12	0	0
4	–6	1	0	9	–3
5	2	–2	0	–3	6



1	4	–2	–2
2	–2	3	0
3	–2	0	4



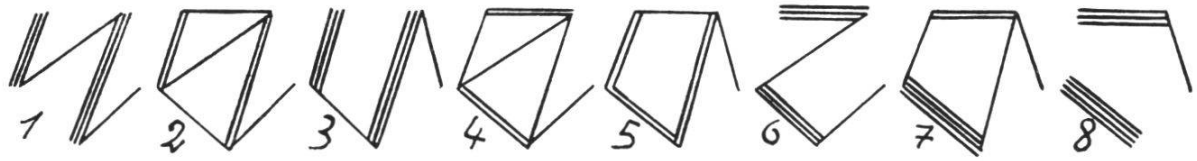
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	540	–270	0	0	0	–180	180	–135	108	90	–45	27	0
2	–270	450	0	0	0	90	–300	225	–180	–45	180	–108	–126
3	0	0	450	–270	–180	225	–300	90	0	–108	180	–45	–126
4	0	0	–270	540	108	–135	180	–180	0	27	–45	90	0
5	0	0	–180	108	720	–360	240	–180	192	0	0	0	0
6	–180	90	225	–135	–360	390	–330	234	–180	–150	75	–45	0
7	180	–300	–300	180	240	–330	500	–330	240	150	–264	150	168
8	–135	225	90	–180	–180	234	–330	390	–360	–45	75	–150	0
9	108	–180	0	0	192	–180	240	–360	720	0	0	0	0
10	90	–45	–108	27	0	–150	150	–45	0	300	–150	90	0
11	–45	180	180	–45	0	75	–264	75	0	–150	306	–150	–252
12	27	–108	–45	90	0	–45	150	–150	0	90	–150	300	0
13	0	–126	–126	0	0	0	168	0	0	0	–252	0	504

1	9	–6	4	–3	1
2	–6	9	–6	2	–4
3	4	–6	12	0	0
4	–3	2	0	9	–3
5	1	–4	0	–3	6

1	3	–1	–2
2	–1	3	0
3	–2	0	4

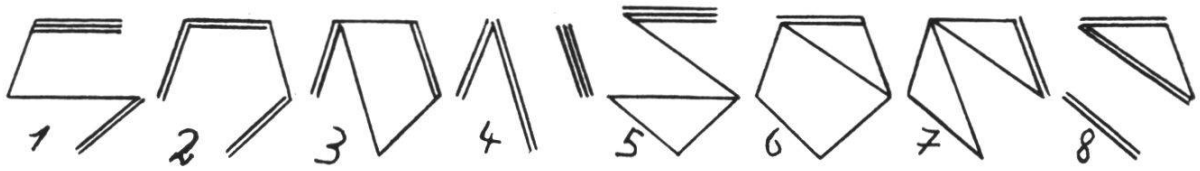
1	240	–120	80	–60	48	0	0	0
2	–120	150	–100	75	–60	–60	30	–18
3	80	–100	100	–90	80	20	–24	20
4	–60	75	–90	110	–120	–6	10	–20
5	48	–60	80	–120	240	0	0	0
6	0	–60	20	–6	0	80	–40	24
7	0	30	–24	10	0	–40	48	–40
8	0	–18	20	–20	0	24	–40	80

1	108	–54	36	–27	–54	18	–9
2	–54	52	–43	36	12	–14	10
3	36	–43	52	–54	–3	5	–10
4	–27	36	–54	108	0	0	0
5	–54	12	–3	0	72	–24	12
6	18	–14	5	0	–24	28	–20
7	–9	10	–10	0	12	–20	40

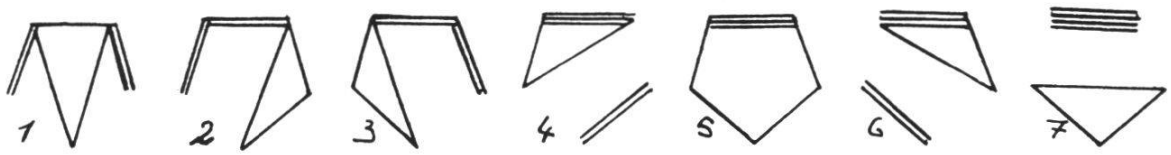


1	150	–50	–30	25	20	–15	–15	12
2	–50	50	10	–35	–20	25	21	–20
3	–30	10	150	–5	–100	3	75	–60
4	25	–35	–5	50	14	–50	–30	40
5	20	–20	–100	14	100	–10	–90	80
6	–15	25	3	–50	–10	150	30	–120
7	–15	21	75	–30	–90	30	110	–120
8	12	–20	–60	40	80	–120	–120	240

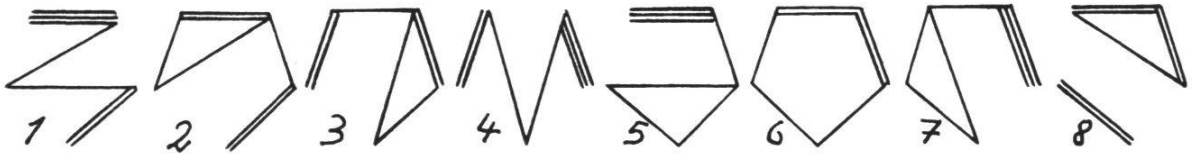
1	72	–48	36	–27	–18	6	–3
2	–48	52	–48	36	12	–14	10
3	36	–48	72	–54	–9	15	–30
4	–27	36	–54	108	0	0	0
5	–18	12	–9	0	72	–24	12
6	6	–14	15	0	–24	28	–20
7	–3	10	–30	0	12	–20	40



1	54	–36	24	–18	–18	6	–3	0
2	–36	48	–32	24	12	–20	10	12
3	24	–32	38	–36	–3	5	–10	0
4	–18	24	–36	72	0	0	0	0
5	–18	12	–3	0	36	–12	6	0
6	6	–20	5	0	–12	23	–10	–18
7	–3	10	–10	0	6	–10	20	0
8	0	12	0	0	0	–18	0	36

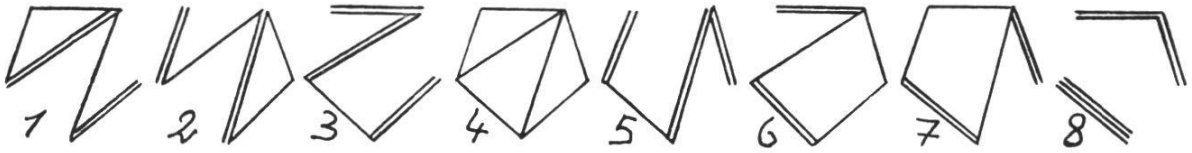


1	80	–40	–40	0	30	0	–24
2	–40	80	20	0	–60	36	48
3	–40	20	80	36	–60	0	48
4	0	0	36	108	–54	36	0
5	30	–60	–60	–54	90	–54	–72
6	0	36	0	36	–54	108	0
7	–24	48	48	0	–72	0	144

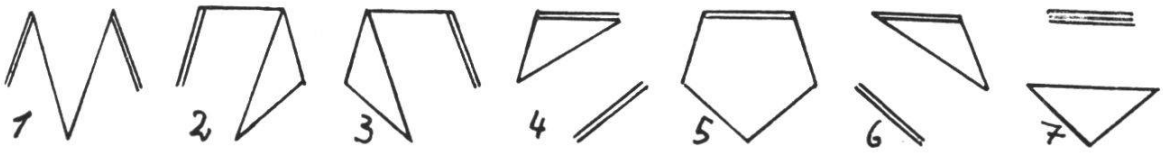


1	54	–18	0	0	–18	12	–9	0
2	–18	30	0	0	6	–20	15	12
3	0	0	30	–18	15	–20	6	12
4	0	0	–18	54	–9	12	–18	0
5	–18	6	15	– 9	36	–24	18	0
6	12	–20	–20	12	–24	35	–24	–18
7	–9	15	6	–18	18	–24	36	0
8	0	12	12	0	0	–18	0	36

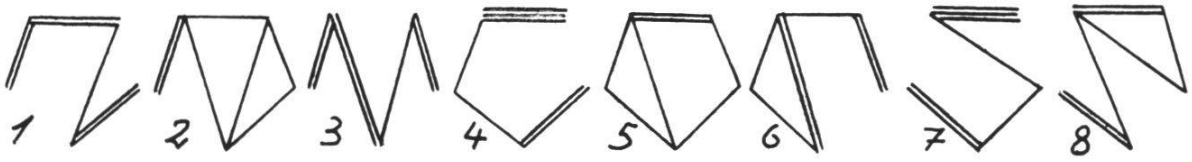
1	80	–40	20	–40	10	–4	0
2	–40	80	–40	20	–50	20	36
3	20	–40	80	–4	10	–40	0
4	–40	20	–4	80	–20	8	0
5	10	–50	10	–20	59	–20	–54
6	–4	20	–40	8	–20	80	0
7	0	36	0	0	–54	0	108



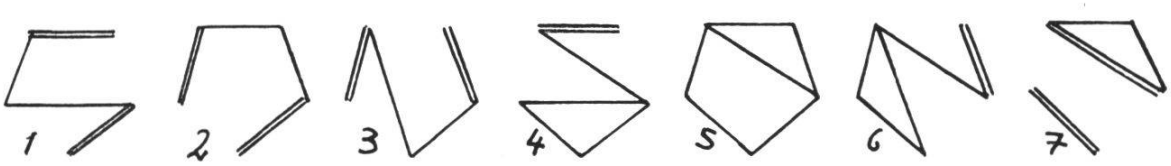
1	30	0	–12	–10	0	8	5	–6
2	0	30	0	–10	–12	5	8	–6
3	–12	0	48	4	0	–32	–2	24
4	–10	–10	4	15	4	–11	–11	12
5	0	–12	0	4	48	–2	–32	24
6	8	5	–32	–11	–2	38	8	–36
7	5	8	–2	–11	–32	8	38	–36
8	–6	–6	24	12	24	–36	–36	72



1	72	–24	–24	0	16	0	–12
2	–24	48	8	0	–32	20	24
3	–24	8	48	20	–32	0	24
4	0	0	20	60	–30	20	0
5	16	–32	–32	–30	53	–30	–36
6	0	20	0	20	–30	60	0
7	–12	24	24	0	–36	0	72



1	48	–16	8	–36	8	–2	24	–4
2	–16	22	–16	12	–11	4	–3	5
3	8	–16	48	–6	8	–12	0	0
4	–36	12	–6	54	–24	15	–36	12
5	8	–11	8	–24	25	–20	6	–10
6	–2	4	–12	15	–20	30	0	0
7	24	–3	0	–36	6	0	54	–18
8	–4	5	0	12	–10	0	–18	30

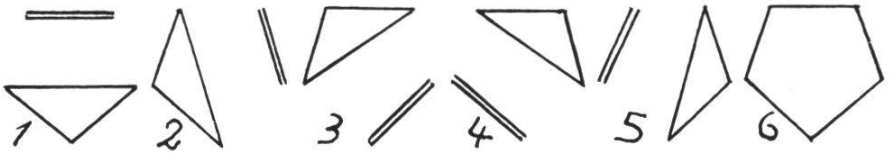


1	72	–48	32	–24	8	–4	0
2	–48	72	–48	16	–32	16	20
3	32	–48	72	–4	8	–24	0
4	–24	16	–4	48	–16	8	0
5	8	–32	8	–16	37	–16	–30
6	–4	16	–24	8	–16	48	0
7	0	20	0	0	–30	0	60

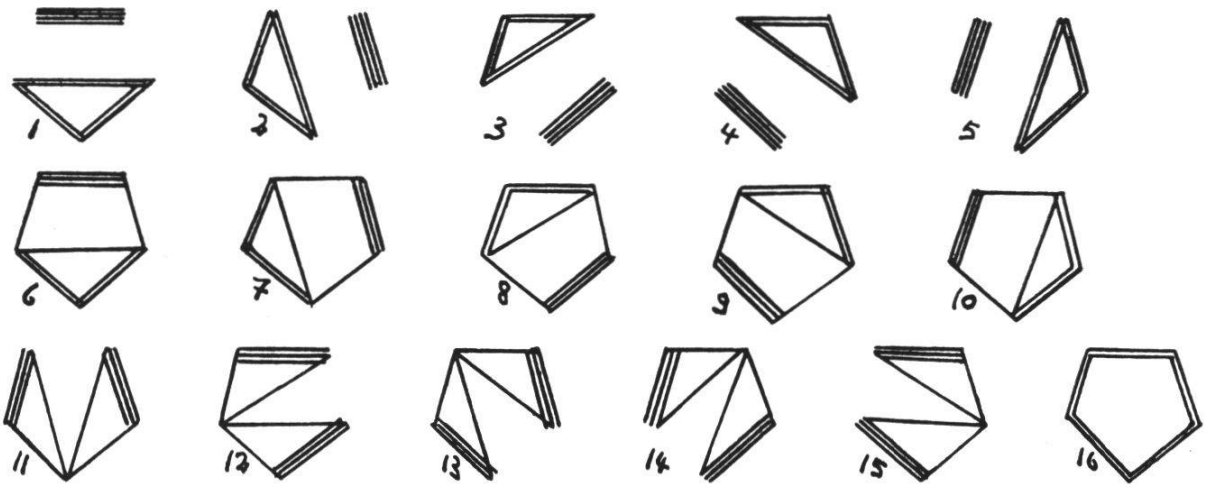
1	720	–360	240	–180	144	0	0	0	0
2	–360	360	–300	225	–180	–90	45	–27	0
3	240	–300	400	–300	240	90	–150	90	84
4	–180	225	–300	360	–360	–27	45	–90	0
5	144	–180	240	–360	720	0	0	0	0
6	0	–90	90	–27	0	180	–90	54	0
7	0	45	–150	45	0	–90	171	–90	–126
8	0	–27	90	–90	0	54	–90	180	0
9	0	0	84	0	0	0	–126	0	252

1	400	–100	–100	40	50	40	–30	–30	24
2	–100	160	25	–100	–80	–10	75	48	–60
3	–100	25	160	–10	–80	–100	48	75	–60
4	40	–100	–10	400	50	4	–300	–30	240
5	50	–80	–80	50	121	50	–105	–105	120
6	40	–10	–100	4	50	400	–30	–300	240
7	–30	75	48	–300	–105	–30	360	90	–360
8	–30	48	75	–30	–105	–300	90	360	–360
9	24	–60	–60	240	120	240	–360	–360	720

1	36	0	0	–18	12	0	12	–6	–9
2	0	36	12	–18	0	–6	12	0	–9
3	0	12	24	–16	10	–12	4	–2	0
4	–18	–18	–16	28	–16	8	–17	8	12
5	12	0	10	–16	24	–2	4	–12	0
6	0	–6	–12	8	–2	24	–8	4	0
7	12	12	4	–17	4	–8	20	–8	–18
8	–6	0	–2	8	–12	4	–8	24	0
9	–9	–9	0	12	0	0	–18	0	36



1	6	2	0	0	2	–3
2	2	6	2	0	0	–3
3	0	2	6	2	0	–3
4	0	0	2	6	2	–3
5	2	0	0	2	6	–3
6	–3	–3	–3	–3	–3	5



	1	2	3	4	5	6	7	8
1	5040	1008	0	0	1008	–2520	–1260	0
2	1008	5040	1008	0	0	–1260	–2520	–1260
3	0	1008	5040	1008	0	0	–1260	–2520
4	0	0	1008	5040	1008	0	0	–1260
5	1008	0	0	1008	5040	–1260	0	0
6	–2520	–1260	0	0	–1260	2880	1683	675
7	–1260	–2520	–1260	0	0	1683	2880	1683
8	0	–1260	–2520	–1260	0	675	1683	2880
9	0	0	–1260	–2520	–1260	675	675	1683
10	–1260	0	0	–1260	–2520	1683	675	675
11	756	0	0	0	0	–972	–1350	–405
12	0	756	0	0	0	–1350	–972	–1350
13	0	0	756	0	0	–405	–1350	–972
14	0	0	0	756	0	–405	–405	–1350
15	0	0	0	0	756	–1350	–405	–405
16	1680	1680	1680	1680	1680	–2460	–2460	–2460

	9	10	11	12	13	14	15	16
1	0	–1260	756	0	0	0	0	1680
2	0	0	0	756	0	0	0	1680
3	–1260	0	0	0	756	0	0	1680
4	–2520	–1260	0	0	0	756	0	1680
5	–1260	–2520	0	0	0	0	756	1680
6	675	1683	–972	–1350	–405	–405	–1350	–2460
7	675	675	–1350	–972	–1350	–405	–405	–2460
8	1683	675	– 405	–1350	–972	–1350	–405	–2460
9	2880	1683	–405	–405	–1350	–972	–1350	–2460
10	1683	2880	–1350	–405	–405	–1350	–972	–2460
11	–405	–1350	2700	243	810	810	243	1350
12	–405	–405	243	2700	243	810	810	1350
13	–1350	–405	810	243	2700	243	810	1350
14	–972	–1350	810	810	243	2700	243	1350
15	–1350	–972	243	810	810	243	2700	1350
16	–2460	–2460	1350	1350	1350	1350	1350	4028