

Zeitschrift: Bulletin de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles = Bulletin der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg
Herausgeber: Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles
Band: 54 (1964)

Artikel: Die allgemeine Mesomeriemethode : Spinvalenzverfahren
Autor: Klement, O.
Kapitel: I: Grundlagen der theoretischen Chemie
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: 04.04.2026

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

I. Grundlagen der theoretischen Chemie

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:

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

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.

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

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

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

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

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

oder unter Verwendung des Hamilton-Operators die vereinfachte Form

$$H \psi = E \psi \quad (3a)$$

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

$$\int \psi_n \psi_m \, d\tau = 0 \quad (4)$$

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

$$\int \psi_n^2 \, d\tau = 1 \quad (5)$$

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

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

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

$$H \psi = E \psi \quad (7)$$

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

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

(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.

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

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

$$\psi = \psi_1(x_1 y_1 z_1) \psi_2(x_2 y_2 z_2) \dots \psi_n(x_n y_n z_n) \quad (9)$$

und mit der folgenden Zerlegung der Gesamtenergie befriedigt werden.

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_n \quad (10)$$

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

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

Diese Gleichung kann befriedigt werden, wenn die einzelnen Gleichungen

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

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

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

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

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

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

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

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.

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

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 $\psi_1^0 \psi_2^0$:

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

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

$$\begin{aligned} \Delta_1 \psi_1^0 + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E_1 + \frac{Ze^2}{r_1} \right) \psi_1^0 &= 0 \\ \Delta_2 \psi_2^0 + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E_2^0 + \frac{Ze^2}{r_2} \right) \psi_2^0 &= 0 \end{aligned}$$

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 $-Rhc = -13,6 \text{ eV}$ entspricht der Energie des Elektrons im Wasserstoffatom. Die Energie der beiden Elektronen im Heliumatom ist dementsprechend gleich $-8 \cdot 13,6 \text{ eV} = -108,8 \text{ eV}$. Der Experimentalwert der Energie, die notwendig ist, um die beiden Elektronen des Heliumatoms zu entfernen, ist aber bloß $78,7 \text{ eV}$. 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

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

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 $\lambda = 0$ 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)

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

Die entsprechende Gleichung im ungestörten Fall ist dann

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

deren Eigenwerte und Eigenfunktionen als bekannt vorausgesetzt sind. Der Index 0 soll den ungestörten Zustand andeuten. Ferner nehmen wir an, daß das System nicht entartet ist, d. h. zu jedem Eigenwert gehört nur eine Eigenfunktion

$$\begin{aligned} E_1^0, E_2^0, \dots, E_k^0, \dots \\ \psi_1^0, \psi_2^0, \dots, \psi_k^0, \dots \end{aligned}$$

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 unbekanntenen Eigenwerte E_k und Eigenfunktionen ψ_k nach steigenden Potenzen von λ zu entwickeln. Wir schreiben folglich

$$E_k = E_k^0 + \lambda E_k' + \lambda^2 E_k'' + \dots \quad (19)$$

$$\psi_k = \psi_k^0 + \lambda \psi_k' + \lambda^2 \psi_k'' + \dots \quad (20)$$

wo E_k', E_k'', \dots Störungsglieder der Energie und ψ_k', ψ_k'', \dots 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

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

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

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

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

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

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 Störungspotentials 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:

$$E_k^0 : \psi_{k1}^0, \psi_{k2}^0, \dots, \psi_{ki}^0, \dots, \psi_{kn}^0 \quad (23)$$

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

$$\varphi_k^0 = c_1 \psi_{k1}^0 + c_2 \psi_{k2}^0 + \dots + c_n \psi_{kn}^0 \quad (24)$$

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

$$H \psi - E \psi = 0 \quad (25)$$

und die entsprechende Gleichung des nicht gestörten Systems

$$H^0 \psi^0 - E^0 \psi^0 = 0 \quad (26)$$

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

$$H = H^0 + \lambda H' \quad (27)$$

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

$$E_k = E_k^0 + \lambda E_k' + \lambda^2 E_k'' + \dots \quad (28)$$

$$\psi_k = \varphi_k^0 + \lambda \psi_k' + \lambda^2 \psi_k'' + \dots \quad (29)$$

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

$$\begin{aligned} (H^0 + \lambda H') (\varphi_k^0 + \lambda \psi_k') - (E_k^0 + \lambda E_k') (\varphi_k^0 + \lambda \psi_k') &= 0 \\ (H^0 \varphi_k^0 - E_k^0 \varphi_k^0) + \lambda (H' \varphi_k^0 + H^0 \psi_k' - E_k' \varphi_k^0 - E_k^0 \psi_k') &= 0 \end{aligned}$$

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.

$$(H^0 - E_k^0) \psi_k' = (E_k' - H') \varphi_k^0 \quad (30)$$

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:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$E'_{k1}, E'_{k2}, \dots, E'_{kn} \quad (35)$$

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

$$\begin{aligned} E_{k1} &= E_k^0 + E'_{k1} \\ E_{k2} &= E_k^0 + E'_{k2} \\ &\dots \\ E_{kn} &= E_k^0 + E'_{kn} \end{aligned} \quad (36)$$

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_k^0 . 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 Spinertartung

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

$$\psi_1 = \psi_a(1)\psi_b(2)\psi_c(3) \dots \psi_r(n) \quad (37)$$

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, \dots, 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

$$\psi_2 = \psi_a(2)\psi_b(1)\psi_c(3) \dots \psi_r(n) \quad (37a)$$

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, \dots 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 Partial-eigenfunktionen, nämlich

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + \dots \quad (38)$$

Die Koeffizienten c_1 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

$$\psi_S = \sum_P P \psi_a(1)\psi_b(2)\psi_c(3) \dots \quad (39)$$

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

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

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

$$\psi_S = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (39a)$$

und die antisymmetrische Funktion

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

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

$$\psi^2(1,2) = \psi^2(2,1) \quad (41)$$

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

$$\psi(1,2) = \psi(2,1) \quad (42)$$

oder

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

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 , l und m_l 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 $s = 1/2$ festgelegt. Der Eigendrehimpuls oder Spin des Elektrons hat den einzigen Wert $\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ (genauer $\sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi}$). Beim Vorhandensein eines Feldes in der Richtung der z-Achse orientiert sich der Elektronenkreisler zu diesem Feld. Die entsprechende magnetische Quantenzahl hat allerdings nur die zwei Werte $m_s = \pm 1/2$. 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 $s = + 1/2$ und $m_s = \pm 1/2$ 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 $+ 1/2$ und $- 1/2$ der Spinkomponenten entsprechen. Man kann also sagen, daß jede Eigenfunktion durch den Spin in zwei Funktionen aufgespalten wird, nämlich

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

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.

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

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 Singulettssystem mit einfachen und ein Triplettssystem 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, \dots 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 $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$ abhängig sein; d. h. die Eigenfunktion (9) ist in Wirklichkeit, falls die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen aufgehoben sind, von der allgemeineren Form

$$\psi(x_1 y_1 z_1 \omega_1; \dots x_n y_n z_n \omega_n) = \psi_a(x_1 y_1 z_1 \omega_1) \cdot \psi_b(x_2 y_2 z_2 \omega_2) \dots \psi_r(x_n y_n z_n \omega_n) \quad (1)$$

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