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: II: Darstellung der Valenzformeln durch Eigenfunktionen

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: 28.01.2026

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

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.

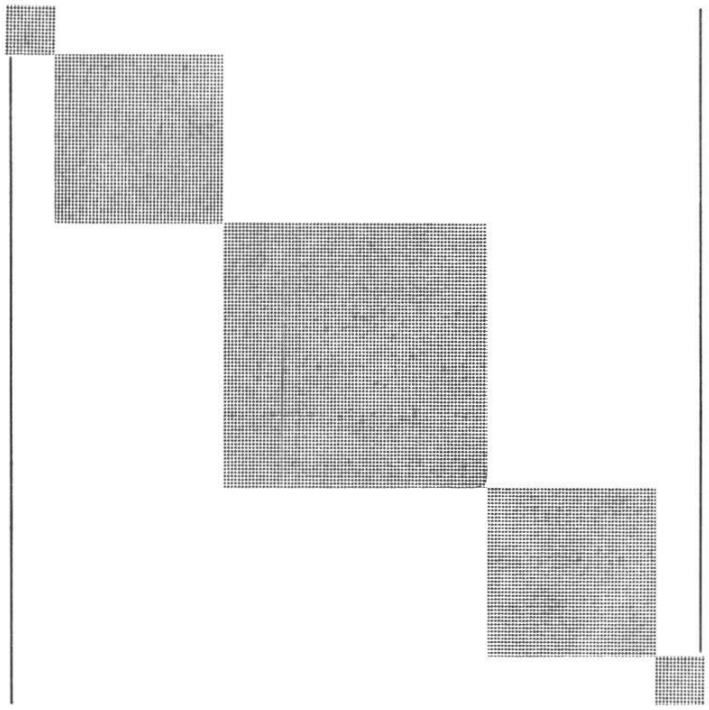
Die Säkulardeterminante dieses Systems ist nach (I. 34) von der Form

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

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

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

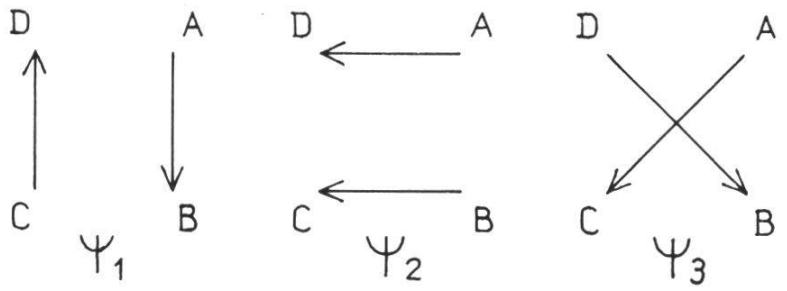
der Tab. 1 in Betracht, welche die gleiche Anzahl von Spinfunktionen α und β enthalten, d. h. für welche $M_S = 0$ ist. Für die Chemie ist dieser Fall der wichtigste, die anderen können zunächst ganz weggelassen werden. Bei der Energieberechnung unseres Systems genügt es also, die sechsreihige Teildeterminante 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.

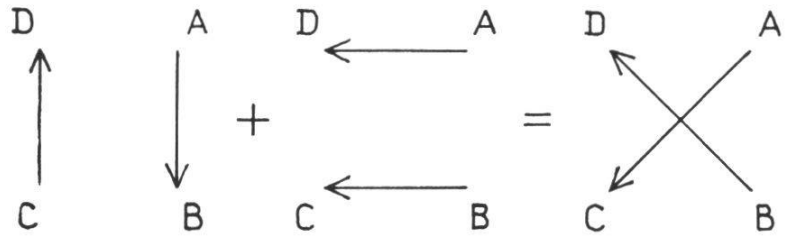
Tabelle 2. Anzahl der Moleküleigenfunktionen eines Systems von n Atomen mit je einem Elektron

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)

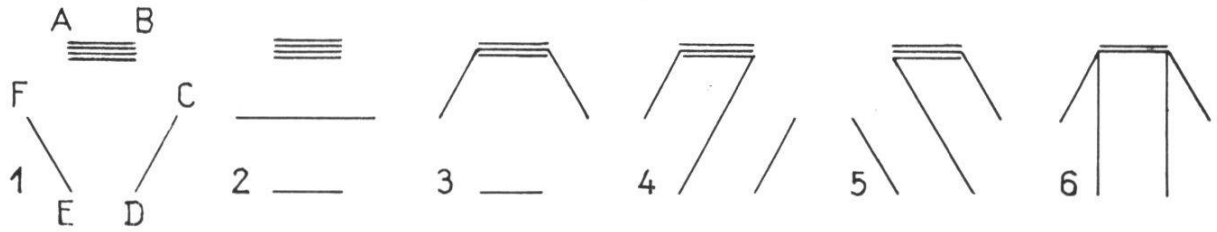
Diese Gleichung kann nur dahin interpretiert werden, daß eine gekreuzte Disposition in zwei kreuzungslosen aufgelöst werden kann. Zwischen den Atomen A und B z. B. tritt aber auf der linken Seite ein Valenzstrich auf, rechts dagegen überhaupt keiner. In diesem Sinne sind die drei Valenzdispositionen 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

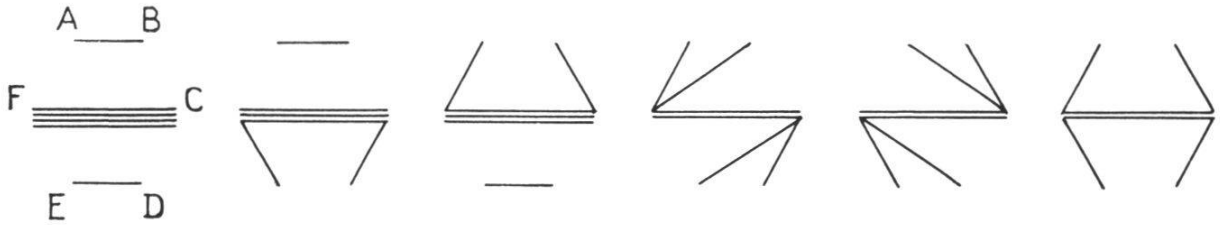
von mehr als 6 einvalentigen Atomen führt aber zu äußerst weitläufigen, um nicht zu sagen, undurchführbaren Operationen. Zum Glück existiert eine auf die Relation (28) axierte Regel von Rumer, die in sehr einfacher Weise die Auswahl einer unabhängigen Basis gestattet. Man bringe zu diesem Zweck die Atome 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