

correlation coefficient is 0.7212. Pople *et al.* reported a standard deviation of 2.34 and a correlation coefficient of 0.7561. The standard deviation for the 43 coupling constants calculated using their proportionality constant is 2.42. Thus the revised value presented here does improve the correlation. The constant is presented to only three significant figures as it is somewhat approximate because the theoretical spin densities for the radicals considered by Pople *et al.* were calculated from coupling constants reported to two significant figures.

References

1. Pople, J. A., Beveridge, D. L., Dobosh, P. A.: J. Amer. chem. Soc. **90**, 4201 (1968).
2. — — — J. chem. Physics **47**, 2026 (1967).
3. Hirst, D. M.: Theoret. chim. Acta (Berl.), **20**, 292 (1971).

Dr. D. M. Hirst
School of Molecular Sciences
University of Warwick
Coventry CV 4 7 AL, England

Theoret. chim. Acta (Berl.) **20**, 411 (1971)
© by Springer-Verlag 1971

Recensiones

R. B. Woodward, R. Hoffmann: **The Conservation of Orbital Symmetry**. Weinheim: Verlag Chemie; und New York/London: Academic Press 1970. 178 S., 18,— DM.

Das vorliegende Bändchen ist der Abdruck eines Artikels, der ein Jahr vorher in der „Angewandten Chemie“ erschienen ist. Es ist in deutscher und englischer Sprache erhältlich. Der Artikel gibt eine zusammenfassende Darstellung der unter dem Namen „Woodward-Hoffmann-Regeln“ bekannten Orbitalsymmetriehaltungssätze bei chemischen Reaktionen. In den ersten Kapiteln werden die Grundsätze und Prämissen der Theorie beschrieben, die übrigen Kapitel beschäftigen sich — für einen Einführungsartikel vielleicht zu ausführlich — mit Anwendungsbeispielen aus der organischen Chemie. Dabei gelingt es den Autoren, nahezu vollständig ohne einen mathematischen Formalismus auszukommen. Alle Orbitale und Energieschemata werden durch reichliche, teilweise farbige, Bebilderung dargestellt. Dieses Verfahren kommt zwar durch seine Anschaulichkeit dem Chemiker, besonders wenn er theoretisch weniger geübt ist, sehr entgegen, es ist jedoch nicht in allen Fällen für das Verständnis der Phänomene förderlich. So kommt es zu merkwürdigen Konstruktionen wie das „Hinzuwachsen“ von Orbitalen, deren Ursprung für den theoretischen Laien unverständlich bleibt, im Rahmen einer formalistischen Theorie aber ein ganz universelles Phänomen darstellt.

Im Anwendungsteil werden besonders Synchronreaktionen behandelt, die bei Cycloadditionen häufig auftreten. Bei diesen Reaktionen kommen die Erhaltungssätze in augenfälliger Weise zur Geltung. Sie eignen sich deshalb besonders für eine Demonstration des Verfahrens. Trotzdem hält der Rezensent den Ausruf „Es gibt keine Verletzung der Regel!“ ein wenig für zu optimistisch. Eine *a priori*-Anwendung der Regeln kann durchaus auf Irrwege führen, die nur durch zusätzliche Prämissen vermieden werden, durch die die Theorie auf Grund energetischer Überlegungen zu erweitern ist. Aposteriorisch weiß man schließlich: keine Regel ohne Ausnahme!

Der Band sei dem Praktiker und Theoretiker gleichermaßen zur Lektüre empfohlen.

Eingegangen am 21. Oktober 1970

H.-H. Schmidtke

P. O. Löwdin: Advances in Quantum Chemistry 5. XV + 303 pages. New York-London: Academic Press 1970. \$17.

P. O. Löwdin has again managed to edit a volume of his series with stimulating review articles. R. Daudel discusses some aspects of the quantum theory of photochemical reactivity of organic molecules. There is much emphasis on the general concepts of statical and dynamical indices. Quantum chemistry enters through semiempirical calculations on charge distributions, bond orders and localization energies. These calculations are related to mechanisms and rates of photochemical reactions.

M. J. Feinberg, K. Ruedenberg, and E. L. Mehler illuminate the origin of binding and antibinding in the hydrogen molecule ion. The authors analyze the basis of physical pictures in terms of variation principle, binding energy and virial theorem. Geometric and orbital partitioning of energies and densities are used as a tool. The article is in the spirit of an earlier paper by Ruedenberg on the nature of the chemical bond.

W. Kolos has studied the adiabatic approximation and its accuracy. His paper is an account of his and other recent work with special consideration of H_2^+ and H_2 . Refinements of the adiabatic approximation by a non-adiabatic and a perturbation theory approach are presented. In a more general theory of non-adiabatic transitions between two electronic states E. E. Nikitin elaborates the value of exponential models for non-adiabatic coupling. A semiclassical formalism is described in the constant velocity approximation. Subsequently quantum corrections are introduced. That the emphasis of this article is on unbounded states is shown in sections on transition probability, cross sections and rate constants. The article closes with a survey of applications of exponential models to elementary processes.

P. O. Löwdin reviews the various methods of orthonormalization in an article about the non-orthogonality problem, towards the solution of which he has so much contributed.

Group theory may again be considered as an important topic as can be seen from two further articles.

W. A. Bingel and W. Kutzelnigg discuss symmetry properties of reduced density matrices and natural p -states. The spin, spatial and permutation symmetry for transition density matrices, natural spin orbitals and geminals are the subject of their presentation. D. J. Klein, C. H. Carlisle and F. A. Matsen report the advantages of symmetry adaptation to sequences of finite groups. In essence, this means that the groups connected with Hamiltonians may provide a basis for the group theoretical definition of quantum numbers. The Symmetric Group, chains of subgroups, spin-free formalism and various cases of applications of permutational symmetry are presented. The article might be difficult to read for someone without a strong background in group theory.

The final chapter is of a more practical nature. A. C. Wahl and G. Das make a case for the method of optimized valence configurations as a reasonable application of the multiconfiguration self-consistent-field technique. Besides their own calculations of potential curves and orbital pictures for diatomic molecules they give account of the advantages and disadvantages of other methods in a well-done survey.

This volume has again many interesting new topics and shows that the potential of the field quantum chemistry has not yet been exhausted.

Karl Jug

Received December 1, 1970