

## 86. Methode zur Bestimmung der Elektronenformel organischer Verbindungen II

von O. Klement.

(14. III. 53.)

In dem ersten Teil dieser Arbeit<sup>1)</sup> wurde ein Näherungsverfahren zur Berechnung der Elektronenverteilung organischer Molekeln angegeben. Es besteht im wesentlichen darin, dass das Produkt  $\psi\psi^*$  der Eigenfunktion nullter Näherung im Rahmen der zuerst von *Heitler-Rumer*<sup>2)</sup> verwendeten Valenzmethode ermittelt wird. Die vollständige Berechnung auf Grund aller Elektronen ist allerdings meistens recht kompliziert, deshalb wurde in (I) nur der Fall von Systemen, bestehend aus lauter einvalentigen Atomen, behandelt. Organische Molekeln können häufig durch solche einfache Modelle approximiert werden. In den meisten Fällen genügt aber diese Näherung nicht, und man ist gezwungen, die Elektronenverteilung trotz Komplikation entweder vollständig zu berechnen oder sie wenigstens durch vollständigere Modelle zu approximieren. Diese enthalten dann eine grössere Zahl von Elektronen als diejenigen Modelle, die aus einvalentigen Atomen bestehen.

Es soll hier die Berechnung der Elektronenverteilung für diesen allgemeineren Fall entwickelt werden, also für den Fall von Systemen bestehend aus ein- und mehrvalentigen Atomen. Die Elektronenformeln wurden in (I) durch zwei Indices: Atomindex und Bindungsindex definiert. Es wird sich zeigen, dass die in (I) angegebenen Ausdrücke für die Atom- und Bindungsindices formell sich nur wenig von dem hier behandelten allgemeineren Fall unterscheiden.

Betrachten wir also eine Reihe von Atomen A, B, C, ..., H mit mehreren Valenzelektronen (natürlich könnten unter ihnen auch solche mit nur einem Elektron vorkommen). Die entsprechenden Eigenfunktionen dieser Atome sollen wie folgt bezeichnet werden:

$$\begin{array}{l}
 \text{A: } u_a(1, 2, 3, \dots, n_a) \\
 \text{B: } u_b(n_a + 1, n_a + 2, \dots, n_a + n_b) \\
 \text{C: } u_c(n_a + n_b + 1, \dots, n_a + n_b + n_c) \\
 \dots\dots\dots \\
 \text{H: } u_h(n_a + n_b + \dots + n_g + 1, \dots, n_a + n_b + \dots + n_g + n_h)
 \end{array} \quad (1)$$

Die Zahlen 1, 2, 3, ... sind hier Abkürzungen für die drei Ortskoordinaten der betreffenden Elektronen, während die Anzahl Valenzelektronen der Atome A, B, ..., H bzw. durch  $n_a, n_b, \dots, n_h$  gegeben

<sup>1)</sup> O. Klement, *Helv.* **34**, 1368 (1951), (im folgenden mit (I) bezeichnet).

<sup>2)</sup> W. Heitler, *Quantentheorie und homöopolare chemische Bindung*, Hdb. der Radiologie, Bd. VI/2, 2. Aufl. (1934), (im folgenden mit (HR) bezeichnet).

sind. Die Elektronen sind durchgehend numeriert worden. Die Summe der Valenzelektronen der ganzen Molekel soll mit  $n$  bezeichnet werden, es wird also  $n_a + n_b + n_c + \dots + n_h = n$  sein.

Die einzelnen Atomeigenfunktionen  $u_a, u_b, \dots, u_h$  sind antisymmetrisch in allen ihren Elektronen. Aus Zweckmässigkeitsgründen wollen wir sie in der bekannten Determinantenform schreiben.

$$u_a(1, 2, \dots, n_a) = \frac{1}{\sqrt{n_a!}} \begin{vmatrix} v_1(1) & v_1(2) & \dots & v_1(n_a) \\ v_2(1) & v_2(2) & \dots & v_2(n_a) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ v_{n_a}(1) & v_{n_a}(2) & \dots & v_{n_a}(n_a) \end{vmatrix} \quad (2)$$

Die Atomeigenfunktion  $u_a(1, \dots, n_a)$  wurde hier aus Einelektron-eigenfunktionen  $v_1(i)$  aufgebaut. Diese seien orthogonal und normiert. Die Zahlen in den Klammern bedeuten wiederum die drei Ortskoordinaten, während die Indices  $1, 2, \dots, n_a$  als Abkürzungen für die drei Quantenzahlen des betreffenden Quantenzustandes zu betrachten sind.  $1/\sqrt{n_a!}$  ist der Normierungsfaktor. Entsprechende Determinantenausdrücke gelten für die anderen Atomeigenfunktionen  $u_b, u_c, \dots, u_h$ .

Die Molekeleigenfunktionen  $\psi_{p_{ab}, p_{bc}, p_{cd}, \dots}$  werden nun aus diesen antisymmetrischen Atomeigenfunktionen aufgebaut, indem man sie mit den entsprechenden Spinfunktionen ergänzt, ihr Produkt bildet und das Ganze in die vom *Pauli*-Prinzip geforderte antisymmetrische Form bringt. Nach (HR) ist die antisymmetrische Molekeleigenfunktion durch (3) gegeben.

$$\psi_{p_{ab}, p_{bc}, \dots} = \sqrt{\frac{n_a! n_b! \dots n_h!}{n!}} \sum_Q \eta_Q Q u_a(1, 2, \dots, n_a) u_b(n_a + 1, \dots, n_a + n_b) \dots \dots [AB]^{p_{ab}} [BC]^{p_{bc}} \dots \quad (3)$$

Da zu dem niedrigsten Eigenwert mehrere Molekeleigenfunktionen (3) gehören, wird man im Rahmen der Störungsrechnung auf die Eigenfunktion nullter Näherung (4) geführt werden, wo  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_t$  unabhängige Eigenfunktionen der Form (3) bezeichnen.

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_t \psi_t. \quad (4)$$

Die Berechnung der Koeffizienten  $c_i$  erfolgt sowohl für einvalentige als auch für mehrvalentige Atome nach der in (HR) oder (I) angegebenen Methode von *Heitler*.

Zur Bestimmung der Elektronenverteilung bilden wir nun  $\psi^2$ , wobei man Produkte vom Typ  $\psi_i \psi_k$  zu berechnen hat. Für einvalentige Atome sind sie durch (5) gegeben:

$$\psi_i \psi_k = K(\varphi_i \varphi_k) - [\delta_{ab}(\varphi_i T_{ab} \varphi_k) + \delta_{bc}(\varphi_i T_{bc} \varphi_k) + \dots]. \quad (5)$$

Hier repräsentieren  $\varphi_i, \varphi_k$  die in den Molekeleigenfunktionen (3) vorkommenden Spinfunktionen der Form  $\varphi_i = [AB][CD][EF] \dots$ , während  $T_{ab}, T_{bc}, \dots$  Austauschoperatoren bezeichnen, die die Elektronen der Atome A und B bzw. B und C usw. miteinander vertauschen. Die

Werte von  $K$ ,  $\delta_{ab}$ ,  $\delta_{bc}$ , ... werden im Falle einvalentiger Atome durch (6) bzw. (7) gegeben.

$$K = u_a^2(1) u_b^2(2) u_c^2(3) \dots u_n^2(n) \tag{6}$$

$$\delta_{ab} = u_a(1) u_b(2) u_a(2) u_b(1) u_c^2(3) \dots u_n^2(n) \tag{7}$$

$$\delta_{bc} = u_a^2(1) u_b(2) u_c(3) u_b(3) u_c(2) \dots u_n^2(n)$$

Der Ausdruck (5) kann auch für Molekeln aus mehrvalentigen Atomen verwendet werden, falls man die entsprechenden Erweiterungen vor Augen hält. Beachten wir zu diesem Zweck die Bedeutung der verschiedenen Komponenten der Gleichung (5).

Das Produkt zweier Molekeleigenfunktionen vom Typ (3) ergibt

$$\psi_l \psi_k = \sum_Q \eta_Q (u_a u_b \dots u_h Q u_a u_b \dots u_h) (\varphi_l Q \varphi_k). \tag{8}$$

Die  $K$ ,  $\delta_{ab}$ ,  $\delta_{bc}$ , ... repräsentieren Produkte der ersten Klammer. Ist  $Q$  gleich der Identität  $I$ , so wird nicht permutiert, und wir erhalten einen der Beziehung (6) entsprechenden Ausdruck (9), der sich von (6) nur dadurch unterscheidet, dass  $u_a$ ,  $u_b$ , ...,  $u_h$  Funktionen von mehreren Elektronen sind.

$$K = u_a^2(1, 2, \dots, n_a) u_b^2(n_a + 1, \dots, n_a + n_b) \dots u_h^2(\dots, n_a + \dots + n_h). \tag{9}$$

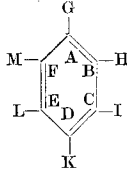
Ausser der Identität gibt es Permutationen, die zwei Elektronen verschiedener Atome vertauschen. Nur noch diese wollen wir betrachten, alle anderen sollen vernachlässigt werden. Falls also  $Q = T_{ab}$ ,  $Q = T_{bc}$ , ... ist, entstehen der Gleichung (7) entsprechende Ausdrücke (10):

$$\begin{aligned} \delta_{ab} &= u_a(1, \dots, n_a) u_b(n_a + 1, \dots, n_a + n_b) \dots u_h(\dots, n_a + \dots + n_h) \\ &T_{ab} u_a(1, \dots, n_a) u_b(n_a + 1, \dots, n_a + n_b) \dots u_h(\dots, n_a + n_b) \\ &= u_a(1, \dots, n_a) u_b(n_a + 1, \dots, n_a + n_b) u_a(n_a + 1, 2, \dots, n_a) u_b(1, n_a + 2, \dots, n_a + n_b) \\ &u_c^2(n_a + n_b + 1, \dots, n_a + n_b + n_c) \dots u_h^2(\dots, n_a + \dots + n_h) \end{aligned} \tag{10}$$

$$\begin{aligned} \delta_{bc} &= u_a(1, \dots, n_a) u_b(n_a + 1, \dots, n_a + n_b) \dots u_h(\dots, n_a + \dots + n_h) \\ &T_{bc} u_a(1, \dots, n_a) u_b(n_a + 1, \dots, n_a + n_b) \dots u_h(\dots, n_a + \dots + n_h) \\ &= u_a^2(1, \dots, n_a) u_b(n_a + 1, n_a + 2, \dots, n_a + n_b) u_c(n_a + n_b + 1, n_a + n_b + 2, \dots, n_a + n_b + n_c) \\ &u_b(n_a + n_b + 1, n_a + 2, \dots, n_a + n_b) u_c(n_a + 1, n_a + n_b + 2, \dots, n_a + n_b + n_c) \\ &u_d^2(\dots, n_a + n_b + n_c + n_d) \dots u_h^2(\dots, n_a + \dots + n_h) \end{aligned}$$

Um die Verallgemeinerung vorzunehmen, genügt es also wiederum, die einvalentigen Atomeigenfunktionen in (7) durch die mehrvalentigen von der Form (1) zu ersetzen. Die  $T_{ab}$ ,  $T_{bc}$ , ... repräsentieren hier wie in (7) nur Transpositionen zweier Elektronen zwischen den Atomen A und B bzw. B und C usw. Im ganzen gibt es  $n_a n_b$  Transpositionen, die ein Elektron des Atoms A mit einem Elektron des Atoms B vertauschen. Nach dem *Heitler-Rumer*-Verfahren ist es aber gleichgültig, welche von diesen Transpositionen  $T_{ab}$  gewählt wird, deshalb können wir sie einfach mit  $\delta_{ab}$  bezeichnen. Das gleiche gilt natürlich auch für  $\delta_{bc}$ ,  $\delta_{cd}$ , ...,  $\delta_{gh}$ .

Die Produkte der zweiten Klammer in (8), d. h. die Koeffizienten von  $K$ ,  $\delta_{ab}$ ,  $\delta_{bc}$ , ... müssen natürlich auch entsprechend erweitert werden. Für die Identität, d. h. für  $Q = I$ , erhält man ein Produkt der Spinfunktionen ( $\varphi_1 \varphi_k$ ). Bei einvalentigen Atomen bestehen die Spinfunktionen ausschliesslich aus Invarianten der Form  $\varphi_1 = [AB][CD] \dots$ . Bei mehrvalentigen Atomen dagegen werden die Exponenten  $p_{ab}$ ,  $p_{ac}$ , ...,  $p_{bc}$ , ... in (3) auch von Eins verschiedene, positive, ganzzahlige Werte annehmen, da jetzt mehrere Valenzstriche zwischen zwei Atomen vorkommen können. Die vollständige Benzolformel



z. B. würde durch folgenden Invariantenausdruck gegeben:

$$\varphi_1 = [AB]^2 [BC][CD]^2 [DE][EF]^2 [FA][AG][BH][CI][DK][EL][FM].$$

Die Buchstaben A–F sind für Kohlenstoffatome und G–M für Wasserstoffatome gesetzt worden.

Für die Vertauschung eines Elektrons des Atoms A mit einem Elektron des Atoms B, also für  $Q = T_{ab}$ , wird wie in (5) der Ausdruck ( $\varphi_1 T_{ab} \varphi_k$ ) verwendet. Für das Atompaar A und B werden wir aber  $n_a n_b$  solcher Koeffizienten haben:

$$(\varphi_1 T_{1 n_a + 1} \varphi_k) + (\varphi_1 T_{2 n_a + 1} \varphi_k) + \dots + (\varphi_1 T_{n_a n_b} \varphi_k) = \sum_{T_{ab}} (\varphi_1 T_{ab} \varphi_k), \quad (11)$$

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

Da die Vertauschungen zweier Elektronen zwischen zwei Atomen wiederum gleichwertig sind, kann man zur Vereinfachung von (11) die Summe aller dieser Vertauschungen mit  $t_{ab}$  bezeichnen, also  $t_{ab} = \sum T_{ab}$  setzen. Dann wird der Koeffizient von  $\delta_{ab}$  einfach ( $\varphi_1 t_{ab} \varphi_k$ ) sein. Entsprechendes gilt für alle anderen Atompaare.

Fassen wir nun alle Teilergebnisse zusammen, so entsteht die dem Ausdruck (5) entsprechende Beziehung (12):

$$\varphi_1 \varphi_k = K(\varphi_1 \varphi_k) - [\delta_{ab}(\varphi_1 t_{ab} \varphi_k) + \delta_{bc}(\varphi_1 t_{bc} \varphi_k) + \dots + \delta_{gh}(\varphi_1 t_{gh} \varphi_k)]. \quad (12)$$

Ersetzt man in (5) die  $T_{ab}$  durch  $t_{ab}$  – wie wir das in (I) bereits getan haben –, so erhalten wir sowohl für einvalentige als auch mehrvalentige Atome formell die gleiche Beziehung. Die in (12) vorkommenden ( $\varphi_1 \varphi_k$ ), ( $\varphi_1 t_{ab} \varphi_k$ ), ( $\varphi_1 t_{bc} \varphi_k$ ), ... sind identisch mit denjenigen, welche bei der Energieberechnung auftreten. Sie werden somit nach dem in (HR) oder (I) angegebenen Verfahren von *Heitler* berechnet.

Auf Grund der Relationen (4) und (12) können wir schliesslich

$$\begin{aligned} \psi^2 = & c_1^2 [K(\varphi_1 \varphi_1) - \{\delta_{ab}(\varphi_1 t_{ab} \varphi_1) + \delta_{bc}(\varphi_1 t_{bc} \varphi_1) + \dots\}] \\ & + 2 c_1 c_2 [K(\varphi_1 \varphi_2) - \{\delta_{ab}(\varphi_1 t_{ab} \varphi_2) + \delta_{bc}(\varphi_1 t_{bc} \varphi_2) + \dots\}] \\ & \dots \dots \dots \\ & + c_r^2 [K(\varphi_r \varphi_r) - \{\delta_{ab}(\varphi_r t_{ab} \varphi_r) + \delta_{bc}(\varphi_r t_{bc} \varphi_r) + \dots\}] \end{aligned}$$

bzw.

$$\psi^2 = a_0 K + a_1 \delta_{ab} + a_2 \delta_{bc} + \dots + a_l \delta_{gh} \tag{13}$$

ermitteln. Der Koeffizient  $a_0$  umfasst somit alle Skalarprodukte, multipliziert mit den entsprechenden  $c_1 c_k$ , und ähnlich enthält  $a_1$  alle  $(\varphi_i t_{ab} \varphi_k)$ , multipliziert mit den zugehörigen Koeffizienten  $c_1 c_k$  usw.

Nach der Quantenmechanik versteht man nun unter

$$\psi \psi d\tau = \psi \psi d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \dots$$

die Wahrscheinlichkeit, dass sich das erste Teilchen im Volumelement  $d\tau_1$ , das zweite in  $d\tau_2$  usw. befindet. Bildet man das Integral

$$d\tau_1 \int \psi^2 d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_n,$$

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

$$\int \psi^2 d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n = 1. \tag{14}$$

Wenden wir nun diese Beziehungen auf unseren Fall an, so müssen Ausdrücke vom folgenden Typ berechnet werden:

$$\begin{aligned} K: & \int [u_a^2(1, 2, \dots, n_a) u_b^2(n_a + 1, \dots, n_a + n_b) \dots \\ & u_h^2(n_a + \dots + n_g + 1, \dots, n_a + \dots + n_g + n_h)] d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_{n_a + \dots + n_h} \end{aligned} \tag{15}$$

$$\begin{aligned} & \dots \dots \dots \\ & \int [u_a^2(1, 2, \dots, n_a) u_b^2(n_a + 1, \dots, n_a + n_b) \dots \\ & u_h^2(n_a + \dots + n_g + 1, \dots, n_a + \dots + n_g + n_h)] d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_{n_a + \dots + n_h - 1}. \end{aligned}$$

Für den Austausch des ersten und des  $(n_a + 1)$ -ten Elektrons zwischen den Atomen A und B erhalten wir:

$$\begin{aligned} \delta_{ab}: & \int [u_a(1, 2, \dots, n_a) u_b(n_a + 1, \dots, n_a + n_b) u_a(n_a + 1, 2, \dots, n_a) \\ & u_b(1, n_a + 2, \dots, n_a + n_b) u_c^2(n_a + n_b + 1, \dots, n_a + n_b + n_c) \\ & \dots u_h^2(\dots, n_a + \dots + n_g + n_h)] d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_{n_a + \dots + n_h}. \end{aligned} \tag{16}$$

Im nächsten Integral, das zu  $\delta_{ab}$  gehört, ist der eckige Klammerausdruck der gleiche, es werden aber die Koordinaten des zweiten Elektrons festgehalten und über  $d\tau_1, d\tau_3, \dots, d\tau_n$  integriert. Im letzten Integral wird das  $[(n_a + n_b + \dots + n_h) = n]$ -te Elektron festgehalten. Ebenso müssen alle anderen Austauschfunktionen  $\delta_{bc}, \delta_{cd}, \dots$  behandelt werden.

Zur Berechnung dieser Integrale empfiehlt es sich, die Atomeigenfunktionen in die Determinantenform zu schreiben. Auf diese Weise werden die  $u_a(1, 2, \dots, n_a), \dots$  auf Einelektroneigenfunktionen  $v(1), v(2), \dots, v(n_a), \dots$  zurückgeführt, die man dann leicht integrieren kann.

$$u_b(n_a + 1, \dots, n_a + n_b) = \frac{1}{\sqrt{n_b!}} \begin{vmatrix} v_{n_a+1}(n_a+1) & v_{n_a+2}(n_a+2) & \dots & v_{n_a+1}(n_a+n_b) \\ v_{n_a+2}(n_a+1) & v_{n_a+2}(n_a+2) & \dots & v_{n_a+2}(n_a+n_b) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ v_{n_a+n_b}(n_a+1) & v_{n_a+n_b}(n_a+2) & \dots & v_{n_a+n_b}(n_b+n_b) \end{vmatrix} \quad (17)$$

Hier und in allen übrigen Atomeigenfunktionen sind nicht bloss die Elektronen, sondern auch die Elektronenzustände durchgehend nummeriert.

Wir verwenden jetzt folgenden Determinantensatz: Wenn man einen Minor  $(n_a - 1)$ -ter Ordnung von (2) mit sich selbst multipliziert und über alle seine Elektronen integriert, so erhält man  $(n_a - 1)!$ . Falls man aber diesen Minor mit einem anderen multipliziert und integriert, so erhält man Null. Es handelt sich hier natürlich von Minoren, die aus derselben Kolonne von (2) gebildet sind. Dieser Satz gilt hier wegen der Orthogonalität der Einelektroneigenfunktionen  $v_i$ .

Auf Grund von (2) und (17) schreiben wir zunächst (15) in der Form (18):

$$\begin{aligned} & \frac{1}{n_a!} \int [v_1(1) A_{11} - v_2(1) A_{21} + \dots \pm v_{n_a}(1) A_{n_a 1}]^2 u_b^2(n_a + 1, \dots, n_a + n_b) \\ & \quad \dots u_b^2(\dots, n_a + \dots + n_b) d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_{n_a + \dots + n_b} \\ & \frac{1}{n_a!} \int [-v_1(2) A_{12} + v_2(2) A_{22} - \dots \pm v_{n_a}(2) A_{n_a 2}]^2 u_b^2(n_a + 1, \dots, n_a + n_b) \\ & \quad \dots u_b^2(\dots, n_a + \dots + n_b) d\tau_1 d\tau_3 \dots d\tau_{n_a + \dots + n_b} \\ & \dots \dots \dots \\ & \frac{1}{n_b!} \int u_a^2(1, 2, \dots, n_a) [v_{n_a+1}(n_a+1) A_{n_a+1, n_a+1} - \dots \pm v_{n_a+n_b}(n_a+1) A_{n_a+n_b, n_a+1}]^2 \\ & \quad \dots u_b^2(\dots, n_a + \dots + n_b) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_{n_a} d\tau_{n_a+2} \dots d\tau_{n_a + \dots + n_b} \\ & \dots \dots \dots \end{aligned} \quad (18)$$

Im ersten Integral, wo das Elektron 1 festgehalten ist, wurde die Determinante der Atomeigenfunktion  $u_a$  nach der ersten Kolonne entwickelt. Auf diese Weise enthalten die Adjunkten  $A_{ik}$  das erste Elektron überhaupt nicht und man kann über sie integrieren. So ergibt sich, nach dem oben angegebenen Satz, der Faktor  $(n_a - 1)!$ . Die übrigen Funktionen  $u_b^2, u_c^2, \dots$  werden als normiert vorausgesetzt und ergeben die Einheit. Im zweiten Integral wird das Elektron 2 festgehalten und dementsprechend ist die Determinante von  $u_a$  nach der zweiten Kolonne entwickelt worden. Das Ergebnis dieser Integration ist wiederum  $(n_a - 1)!$ . Im dritten Integral erhalten wir  $(n_b - 1)!$  als Faktor usw.



Der nächste Schritt betrifft die Berechnung von (16) beim Festhalten des zweiten Elektrons. Dazu entwickelt man die Determinantenausdrücke des ersten und dritten Faktors nach der ersten und zweiten Spalte, und im übrigen verfährt man ähnlich wie vorher. Für den Beitrag des zweiten Elektrons erhalten wir somit (23):

$$\frac{1}{n_a(n_a-1)n_b} \sum_{i=1}^{n_a-1} \sum_{k=2}^{n_a} \sum_{j=n_a+1}^{n_a+n_b} \Delta_{ij} v_k^2 - 2\sqrt{\Delta_{kj}}\sqrt{\Delta_{ij}} v_1 v_k + \Delta_{kj} v_1^2 \quad (23)$$

$i < k$

$$\text{mit } \Delta_{ij} = \int v_i(1) v_j(1) v_i(n_a+1) v_j(n_a+1) d\tau_1 d\tau_{n_a+1},$$

$$\Delta_{kj} = \int v_k(1) v_j(1) v_k(n_a+1) v_j(n_a+1) d\tau_1 d\tau_{n_a+1}.$$

Die Berechnung von (16) beim Festhalten des dritten, vierten, ...,  $n_a$ -ten Elektrons erfolgt genau nach dem Schema des zweiten, und als Ergebnis erhält man für jedes Elektron einen Ausdruck (23). Es genügt nämlich, die Determinanten anstatt nach der ersten und zweiten, nach der ersten und dritten bzw. nach der ersten und vierten usw. Kolonne zu entwickeln.

Die Integrationen von  $\delta_{ab}$  beim Festhalten der Elektronen ( $n_a+1$ , ...,  $n_a+n_b$ ) des Atoms B führen zu Resultaten vom Typ (22) und (23). Wird nämlich das Elektron  $n_a+1$  festgehalten, so entsteht die Beziehung (22); für alle anderen Elektronen des Atoms B entsteht dagegen ein Ausdruck vom Typ (23).

Eine dritte Art Ergebnis (24) bekommt man beim Festhalten des ( $n_a+n_b+1$ )-ten und bei allen übrigen Elektronen, da in allen diesen Fällen das betrachtete Elektron zu einem Atom gehört, das vom Austausch  $\delta_{ab}$  der Elektronen 1 und  $n_a+1$  überhaupt nicht berührt wird:

$$\frac{1}{n_a n_b n_c} \sum_{i=1}^{n_a} \sum_{k=n_a+1}^{n_a+n_b} \sum_{l=n_a+n_b+1}^{n_a+n_b+n_c} \Delta_{ik} v_l^2. \quad (24)$$

Auf diese Weise ist  $\delta_{ab}$  durch (22), (23) und (24) vollständig bestimmt. Die Austauschfunktionen  $\delta_{bc}$ ,  $\delta_{cd}$ , ...,  $\delta_{gh}$  sind aber vom gleichen Typ wie  $\delta_{ab}$ , es wird ja jedesmal von der Gesamtheit aller Elektronen nur der Austausch von je einem Elektron der betreffenden Atome in Betracht gezogen. Somit können wir für alle Austausche das Resultat der Integrationen mit Hilfe von (22), (23) und (24) zusammenstellen. Auf diese Weise erhalten wir aus (13) für die Elektronenverteilung  $\varrho(r)$  unserer Molekel, bestehend aus den Atomen A, B, ..., H die Beziehung (25):

$$a_0 \left[ \frac{1}{n_a} \left[ \left( \sum_{i=1}^{n_a} v_i^2 \right)_1 + \left( \sum_{i=1}^{n_a} v_i^2 \right)_2 + \dots + \left( \sum_{i=1}^{n_a} v_i^2 \right)_{n_a} \right] \right. \\ \left. + \frac{1}{n_b} \left[ \left( \sum_{i=n_a+1}^{n_a+n_b} v_i^2 \right)_{n_a+1} + \left( \sum_{i=n_a+1}^{n_a+n_b} v_i^2 \right)_{n_a+2} + \dots + \left( \sum_{i=n_a+1}^{n_a+n_b} v_i^2 \right)_{n_a+n_b} \right] \right]$$



$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{n_h} \left[ \left( \sum_{i=n_a+\dots+n_g+1}^{n_a+\dots+n_g+n_h} v_i^2 \right)_{n_a+\dots+n_g+1} + \dots + \left( \sum_{i=n_a+\dots+n_g+1}^{n_a+\dots+n_g+n_h} v_i^2 \right)_{n_a+\dots+n_g+n_h} \right] \\
 & + \frac{a_1}{n_a n_b} \left\{ \left( \sum_{i=1}^{n_a} \sum_{k=n_a+1}^{n_a+n_b} v_i v_k \sqrt{\Delta_{ik}} \right)_1 \right. \\
 & \left. + \frac{1}{n_a-1} \left( \sum_{i=1}^{n_a-1} \sum_{k=2}^{n_a} \sum_{j=n_a+1}^{n_a+n_b} [\Delta_{ij} v_k^2 - 2 \sqrt{\Delta_{kj}} \sqrt{\Delta_{ij}} v_i v_k + \Delta_{kj} v_i^2] \right)_{i < k} \right\} \quad (25)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \left( \sum_{i=1}^{n_a} \sum_{k=n_a+1}^{n_a+n_b} v_i v_k \sqrt{\Delta_{ik}} \right)_{n_a+1} \\
 & + \frac{1}{n_b-1} \left( \sum_{i=n_a+1}^{n_a+n_b-1} \sum_{k=n_a+2}^{n_a+n_b} \sum_{j=1}^{n_a} [\Delta_{ij} v_k^2 - 2 \sqrt{\Delta_{kj}} \sqrt{\Delta_{ij}} v_i v_k + \Delta_{kj} v_i^2] \right)_{n_a+2}
 \end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{n_c} \left( \sum_{i=1}^{n_a} \sum_{k=n_a+1}^{n_a+n_b} \sum_{l=n_a+n_b+1}^{n_a+n_b+n_c} \Delta_{ik} v_l^2 \right)_{n_a+n_b+1}$$

$$+ \frac{1}{n_h} \left( \sum_{i=1}^{n_a} \sum_{k=n_a+1}^{n_a+n_b} \sum_{l=n_a+\dots+n_g+1}^{n_a+\dots+n_g+n_h} \Delta_{ik} v_l^2 \right)_{n_a+\dots+n_g}$$

Die Indices neben den runden Klammern bringen die bei den Integrationen festgehaltenen Elektronen zum Ausdruck. Wie man sieht, kommen in (25) nur die aus K und  $\delta_{ab}$  hervorgehenden Anteile vor. Dem zweiten geschweiften Klammerausdruck analoge Beziehungen entstehen aber auch aus  $\delta_{bc}, \delta_{cd}, \dots, \delta_{gh}$ , die bzw. mit  $a_2, a_3, \dots, a_j$  zu multiplizieren sind.

Der Ausdruck (25), wo alle Elektronen in verschiedenen Zuständen vorkommen, ist für unsere Zwecke recht kompliziert, kann aber noch weitgehend vereinfacht werden. Eine erste Vereinfachung wird auftreten, wenn wir annehmen, dass die Atome im allgemeinen nur in S-Zuständen sind. Ferner haben wir in (10) für jedes Atompaar A und B, B und C, ... eine einzige Austauschfunktion  $\delta_{ab}, \delta_{bc}, \dots$  angenommen, und dementsprechend werden wir in (25) auch für jedes Atompaar nur ein einziges  $\Delta$ -Integral haben, unabhängig davon, wie gross die Zahl der Valenzelektronen ist.

Aber noch eine weitgehendere Vereinfachung kann erzwungen werden, weil wir ja hier gar nicht die kontinuierliche Verteilung suchen, sondern uns mit einer gröberen Elektronenverteilung wie in (I) begnügen wollen. Ebenso wie dort sind auch hier die  $v_i^2$  im wesentlichen nur an der Stelle der betreffenden Atome von Null verschieden, während die  $v_i v_k$  eine Austauschladung, die zwischen zwei Atomen herrscht, darstellen. Dementsprechend wollen wir die Elektronenver-

teilung wie in (I) durch zwei Arten von Elektronenzahlen: den Atomindex  $\varrho(A)$  und den Bindungsindex  $\varrho(AB)$  definieren. Der erste wird aus (25) dadurch erhalten, dass die aus  $v_1^2$  durch Integration hervorgehenden Bestandteile für jedes Atom zusammengefasst werden. Bei dieser Operation erhält man aber aus jeder  $v_1^2$  die Einheit, unabhängig davon, in welchem Zustand sich das Elektron befindet, was eine weitgehende Vereinfachung der Beziehung (25) darstellt. Entsprechend wird der Bindungsindex durch Integration der Austauschfunktion  $v_1 v_k$  erhalten. Dabei entsteht, wie oben erwähnt wurde, nur ein  $\Delta$ -Integral für jedes Atompaar.

Bevor wir die Integrationen von (25) ausführen, soll dieser Ausdruck in eine etwas vereinfachte Form gebracht werden, und zwar so, dass die verschiedenen  $v_1^2$ ,  $v_1^2 \Delta_{kl}$ ,  $v_1 v_k \Delta_{lk}$ , die bei den Integrationen zusammenfallen, schon vorher zusammengefasst werden. Natürlich wird der so erhaltene Ausdruck (26) nur einen formellen Wert haben, und er soll uns nur die Übersicht erleichtern bei der Herleitung der verschiedenen Bestandteile der Atom- und Bindungsindices.

So z. B. werden wir für

$$\left( \sum_{i=1}^{n_a} v_i^2 \right)_1$$

in (25) einfach  $u_a v_a^2$  schreiben. Da aber im ganzen  $u_a$  solche Summationen vorkommen, die das Atom A betreffen, bleibt in der ersten Reihe  $a_0 n_a u_a^2$  übrig. Hierbei wurde gleichzeitig anstatt der Einelektroneneigenfunktion  $v$  die ursprüngliche Atomeigenfunktion  $u$  eingesetzt. Entsprechend bleibt in der zweiten Reihe  $a_0 n_b u_b^2$  übrig. In dem zweiten geschweiften Klammerausdruck erhält man auf ähnliche Weise  $a_1 u_a u_b \sqrt{\Delta_{ab}}$ ,  $a_1 u_a^2 \Delta_{ab}$  usw. Weil  $-2 \sqrt{\Delta_{kl}} \sqrt{\Delta_{lj}} v_1 v_k$  bei der Integration zufolge der Orthogonalität der Einelektroneneigenfunktionen sowieso verschwindet, wurde sie bereits hier vernachlässigt. Somit können wir (25) in der Form (26) schreiben:

$$\begin{aligned} & a_0(n_a u_a^2 + n_b u_b^2 + \dots + n_h u_h^2) \\ & + a_1(2 u_a u_b \sqrt{\Delta_{ab}} + (n_a - 1) u_a^2 \Delta_{ab} + (n_b - 1) u_b^2 \Delta_{ab} + n_c u_c^2 \Delta_{ab} + \dots + n_h u_h^2 \Delta_{ab}) \\ & + a_2(n_a u_a^2 \Delta_{bc} + 2 u_b u_c \sqrt{\Delta_{bc}} + (n_b - 1) u_b^2 \Delta_{bc} + (n_c - 1) u_c^2 \Delta_{bc} + n_d u_d^2 \Delta_{bc} + \dots + n_h u_h^2 \Delta_{bc}) \\ & \dots \dots \dots \\ & + a_j(n_a u_a^2 \Delta_{gh} + n_b u_b^2 \Delta_{gh} + \dots + 2 u_g u_h \sqrt{\Delta_{gh}} + (n_g - 1) u_g^2 \Delta_{gh} + (n_h - 1) u_h^2 \Delta_{gh}) \quad (26) \end{aligned}$$

Die Relation (26) unterscheidet sich von der in (I) erhaltenen analogen Beziehung nur durch die Anwesenheit der Anzahl Valenzelektronen  $n_a, n_b, \dots, n_h$  und der Ausdrücke vom Typ  $(n_a - 1) u_a^2 \Delta_{ab}$ . Setzen wir in (26)  $n_a = n_b = \dots = n_h = 1$  ein, so erhält man genau die in (I) abgeleitete Beziehung, da wir ja dort nur Systeme aus einvalentigen Atomen betrachtet haben.

Aus (26) entstehen nun durch Integration über den Raum ohne weiteres die gesuchten Atom- und Bindungsindices. So z. B. werden

wir zur Bildung des Atomindex  $\varrho(A)$  alle aus  $u_a^2$  hervorgehenden Bestandteile zusammenfassen. Der Bindungsindex  $\varrho(AB)$  wird aus  $u_a u_b$  hervorgehen:

$$\begin{aligned} \varrho(A) &= \frac{n}{N} (a_0 n_a + a_1 (n_a - 1) \Delta_{ab} + a_2 n_a \Delta_{bc} + a_3 n_a \Delta_{cd} + \dots + a_j n_a \Delta_{gh}) \\ \varrho(B) &= \frac{n}{N} (a_0 n_b + a_1 (n_b - 1) \Delta_{ab} + a_2 (n_b - 1) \Delta_{bc} + a_3 n_b \Delta_{cd} + \dots + a_j n_b \Delta_{gh}) \quad (27) \\ \varrho(C) &= \frac{n}{N} (a_0 n_c + a_1 n_c \Delta_{ab} + a_2 (n_c - 1) \Delta_{bc} + a_3 (n_c - 1) \Delta_{cd} + a_4 n_c \Delta_{de} + \dots + a_j n_c \Delta_{gh}) \\ &\dots\dots\dots \\ \varrho(AB) &= \frac{2 n a_1 \Delta_{ab}}{N}, \quad \varrho(BC) = \frac{2 n a_2 \Delta_{bc}}{N}, \\ &\dots\dots\dots \end{aligned}$$

Hier repräsentiert  $n = (n_a + n_b + \dots + n_h)$  die Anzahl aller Elektronen, während  $N$  den Normierungsfaktor darstellt, den wir aus (26) auf Grund von (14) erhalten.

$$N = n(a_0 + a_1 \Delta_{ab} + a_2 \Delta_{bc} + \dots + a_j \Delta_{gh}).$$

Die  $\Delta_{ab}, \Delta_{bc}, \dots$  sind Funktionen der Atomabstände von der Form

$$\begin{aligned} \Delta_{ab} &= \int u_a(1, \dots, n_a) u_b(n_a + 1, \dots, n_a + n_b) u_a(n_a + 1, 2, \dots, n_a) \\ &\quad u_b(1, n_a + 2, \dots, n_a + n_b) d\tau_1 d\tau_{n_a + 1}. \end{aligned}$$

Wie in (I) ist natürlich auch hier

$$\varrho(A) + \varrho(B) + \dots + \varrho(AB) + \varrho(BC) + \dots = n.$$

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass die Atomindices, so wie sie in (27) angegeben sind, für eine offene Kette von Atomen gelten würden; deswegen kommt der Faktor  $(n_a - 1)$  in  $\varrho(A)$  nur einmal vor, während man in  $\varrho(B)$  und  $\varrho(C)$  die entsprechenden  $(n_b - 1)$  bzw.  $(n_c - 1)$  je zweimal vorfindet. Wollte man die Kette auf das Atom A schließen, so würde in (26) eine weitere Zeile hinzukommen, die dem Austausch  $\delta_{na}$  entspricht und damit würde auch in  $\varrho(A)$  ein zweiter Faktor  $(n_a - 1)$  auftreten.

Herrn Professor *W. Heitler* möchte ich auch an dieser Stelle für das fördernde Interesse herzlich danken. Ich danke auch der „*Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie*“ sowie dem „*Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung*“, die mir die Ausführung dieser Arbeit ermöglicht haben.

**Zusammenfassung.**

Die in dem ersten Teil dieser Arbeit im Rahmen der *Heitler-Rumer-Verfahren* abgeleitete Beziehung zur Berechnung der Elektronenverteilung für Systeme, bestehend aus einvalentigen Atomen, wurde hier auf Systeme von mehrvalentigen Atomen erweitert.

Universitäten Fribourg und Zürich.