

RÉSUMÉ

La libération des strépopgénines de la caséine a été réalisée par hydrolyse chlorhydrique, chymotrypsique et trypsique. L'hydrolyse minérale aboutit à un hydrolysats peu actif; par contre les deux hydrolyses enzymatiques libèrent une activité strépopgénique notable qui a pratiquement la même valeur dans les deux cas.

Des fractions actives et des polypeptides purs ont été retirés de l'hydrolysats trypsique de caséine par des procédés alliant l'électrodialyse, l'électrophorèse à haut potentiel à différents pH, et la chromatographie sur papier.

Laboratoires de chimie organique et pharmaceutique
de l'Université de Genève

121. Höhere Austausch und das Additivitätsproblem in der Theorie der chemischen Bindung

von M. Bärlocher

(18. II. 60)

Einleitung

Bisher wurde in der Theorie der chemischen Bindung nach der Valenzmethode meistens nur der Zweier-Austausch berücksichtigt. Während diese Näherung für grosse Abstände hinreichend ist, müssen bei kleineren Atomabständen auch höhere Austausche berücksichtigt werden.

Zweck der Arbeit ist es, zuerst die allgemeine Theorie des Dreier-Austausches zu entwickeln.

In § 1 werden durch Verallgemeinerung der bekannten Theorie für Zweier-Austausche die Bindungsgleichungen unter Berücksichtigung des Dreier-Austausches abgeleitet. Ferner wird die Wirkung des Operators der Vertauschung von 3 Elektronen auf die reinen Valenzzustände allgemein angegeben.

Als Anwendung erfolgt in § 2 die Berechnung der Bindungsenergie von 3 H-Atomen für gewisse Abstände und Anordnungen der Kerne unter Berücksichtigung des Zweier- und Dreier-Austausches sowie der Überlappungsintegrale.

In § 3 wird die lineare Kette von N H-Atomen mit Berücksichtigung des Zweier- und Dreier-Austausches und der Überlappungsintegrale behandelt. Hier stellt sich die prinzipielle Frage nach der Additivität der Bindungsenergie bei langen Ketten, d. h. ob $\epsilon_{N/N}$ einem konstanten Grenzwert zustrebt, unabhängig von N , wenn N gross ist. HULTHÉN hat dies unter Berücksichtigung des Zweier-Austausches bereits allgemein gezeigt. Wir zeigen für unseren Fall die Additivität durch Extrapolation von $N = 2, 4, 6$ und 8 . Bei Berücksichtigung des Dreier-Austausches und der Überlappungsintegrale konnte das nur numerisch gezeigt werden, durch Einsetzen der numerischen Werte für die Integrale bei speziellen Abständen, da die allgemeinen Formeln zu kompliziert sind.

Die Frage der Additivität ist sehr wichtig für die organische Chemie (Paraffinketten), wo sie eine experimentelle Tatsache ist. Wir haben daher in § 4 die Frage für die lineare Kette von zweiwertigen Atomen weitergeprüft (wobei wir hier lediglich den Zweier-Austausch berücksichtigten). Diese Kette ist ein Modell für die Paraffinkette; die CH_2 -Gruppe wird als zweiwertiges Atom betrachtet. Durch Berechnung der Energie für $N = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ und 8 ergibt sich tatsächlich, dass $\epsilon_{N/N}$ einem Grenzwert zustrebt (der bei $N = 8$ praktisch erreicht ist). Das Resultat in § 4 kann mit den experimentellen Daten für die Paraffinkette verglichen werden. Bei Einsetzen der halbempirischen Werte für die Integrale, die in einer früheren Arbeit von HEITLER aus den einfachen Kohlenwasserstoffen ($\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_6$ usw.) gewonnen wurden, ergibt sich eine vernünftige Übereinstimmung mit der Erfahrung.

§ 1 Allgemeine Theorie des Dreier-Austausches

Die Bindungsenergie von Molekeln resultiert nach der Methode der Valenzstrukturen¹⁾, sofern nur der Austausch von je 2 Elektronen verschiedener Atome berücksichtigt wird, aus dem linearen Gleichungssystem:

$$\varepsilon (1 - \sum_{ab} A_{ab} t_{ab}) \varphi_k = (C - \sum_{ab} (AB) t_{ab}) \varphi_k. \quad (1)$$

Wir betrachten die Näherung, bei der nur *ein* Atomzustand für jedes Atom berücksichtigt wird, und diesen nehmen wir der Einfachheit halber als S-Zustand an. $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_k$ sind ein Satz von linear unabhängigen Spin-Wellenfunktionen (auch reine unabhängige Valenzzustände genannt), die ganz bestimmte Valenzbindungen zwischen je 2 Atomen aufweisen. Eine Valenzbindung ist durch $[AB]$ usw. symbolisiert. Also

$$\varphi_k = [AB]^{p_{ab}} [AC]^{p_{ac}} [BC]^{p_{bc}} \dots,$$

wobei $[AB] = A_1 B_2 - A_2 B_1$.

$A_1, A_2; B_1, B_2$ entsprechen den Spinfunktionen α, β eines Elektrons. p_{ab} ist die Zahl der Bindungen zwischen Atom A und Atom B . (AB) ist das Austauschintegral zwischen den Atomen A und B :

$$(AB) = (u_a^* u_b^* u_c^* \dots H T_{ab} u_a u_b u_c \dots). \quad (1a)$$

A_{ab} ist das Überlappungsintegral:

$$A_{ab} = (u_a^* u_b^* u_c^* T_{ab} u_a u_b u_c \dots).$$

C ist das COULOMB-Integral:

$$C = (u_a^* u_b^* u_c^* \dots H u_a u_b u_c \dots).$$

ε ist die Bindungsenergie.

$u_a (1, 2, \dots, n_a)$ ist die antisymmetrische Bahnfunktion des Atoms A , $u_b (n_{a+1}, \dots, n_{a+b})$ ist die antisymmetrische Bahnfunktion des Atoms B usw. $H =$ HAMILTON-Operator.

Ausmultipliziert ist φ_k eine Linearkombination von Spinfunktionen, nämlich

$$\varphi_k = \sum_{r_a, r_b, r_c, \dots} c_{r_a} c_{r_b} c_{r_c} \dots A_1^{r_a} A_2^{n_a - r_a} B_1^{r_b} B_2^{n_b - r_b} C_1^{r_c} C_2^{n_c - r_c} \dots \quad (2)$$

Die Summe ist über die Werte $r_a = 0, 1, \dots, n_a$ usw. zu erstrecken.

n_a, n_b, \dots sind die Zahl der Leuchtelektronen des Atoms A, B, \dots (geschlossene Schalen werden hier vernachlässigt).

Die erwähnte Theorie benützt die Tatsache, dass sich bei Drehungen die $n + 1$ symmetrischen Spinfunktionen $A_1^{r_a}, A_2^{n_a - r_a}$ wie die Komponenten eines symmetrischen Tensors n 'ter Stufe transformieren. In (2) muss das Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} \dot{p}_{ab} + \dot{p}_{ac} + \dot{p}_{ad} + \dots &= n_a \\ \dot{p}_{ba} + \dot{p}_{bc} + \dot{p}_{bd} + \dots &= n_b \\ \dots & \end{aligned} \quad (3)$$

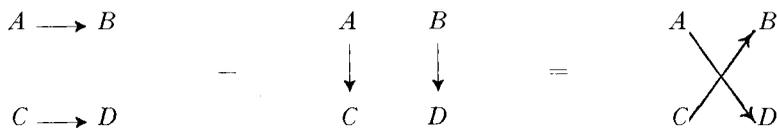
erfüllt sein.

¹⁾ W. HEITLER, Handbuch der Radiologie, Band IV (1934), 2. Teil, S. 485; W. HEITLER & G. RUMER, Z. Physik 68, 12 (1938); W. HEITLER, Elementary Wave Mechanics, Oxford 1956.

Zwischen den φ_k bestehen lineare Abhängigkeiten, die alle durch

$$[AB][CD] + [AC][DB] + [AD][BC] = 0 \tag{4}$$

oder anschaulich



ausgedrückt werden. Da $[BA] = -[AB]$, sind die Valenzbindungen durch einen Pfeil dargestellt.

Wir machen die Annahme, dass der Gesamtzustand aller Atome den Gesamtspin $s = 0$ hat. Für den Fall $s \neq 0$ betrachtet man den leeren Raum als «Atom», das die freien Valenzen aufnimmt. Diesem «Atom» muss man daher auch einen Vektor L zuordnen. Bei der Bildung der Invarianten kommt dann L insgesamt in der Potenz $2s$ vor ($2s =$ Zahl der freien Valenzen), d. h. das Gleichungssystem (3) wird ergänzt durch

$$p_{1a} + p_{1b} + p_{1c} + \dots = 2s. \tag{3a}$$

Es können daher alle Zustände mit diesen reinen Valenzzuständen beschrieben werden.

Die Summe in (1) ist über alle Atompaare zu erstrecken. t_{ab} ist der Zweier-Austauschoperator, der ein Elektron von A mit einem Elektron von B vertauscht. Für die Wirkung von t_{ab} auf einen reinen Valenzzustand gilt allgemein die Formel:

$$t_{ab} \varphi = -p_{ab} \varphi + \sum_{x,y} p_{ax} p_{by} \frac{[AY][BX]}{[AX][BY]} \varphi. \tag{5}$$

Die Summation ist über alle Atome x, y auszuführen, ausgenommen über A und B .

Der Operator t_{ab} wirkt auf einen reinen Valenzzustand und erzeugt dabei eine lineare Kombination von andern Valenzzuständen. Formel (5) ist anschaulich leicht einzusehen. Man stellt sich für eine Klammer $[AB]$ einen gerichteten Valenzstrich vor. Durch die Wirkung von t_{ab} auf φ vertauscht je ein Valenzstrich, der von A ausgeht (oder dort endet) seinen Endpunkt (Anfangspunkt) mit je einem Valenzstrich, der von B ausgeht (oder dort endet). Ein Valenzstrich zwischen A und B vertauscht seine Richtung. Die dabei erzeugten Valenzzustände können mit Hilfe von (4) auf die linear unabhängige Basis zurückgeführt werden.

Der Dreier-Austausch. Wird neben der Identität und der Transposition auch der Dreier-Austausch berücksichtigt, so erhalten die Bindungsgleichungen entsprechende Zusatzglieder. Der Permutation, die 3 Elektronen vertauscht, ordnen wir 2 Vertauschungsoperatoren zu, nämlich T_{abc} und T_{acb} . Dabei bedeutet T_{abc} :

- Elektron von Atom $A \longrightarrow$ Atom B
- Elektron von Atom $B \longrightarrow$ Atom C
- Elektron von Atom $C \longrightarrow$ Atom A

und Entsprechendes gilt für die Vertauschungsoperation T_{acb} .

Wir benützen die Bezeichnungsweise (analog zu (1a)):

$$\begin{aligned} (u_a^* u_b^* u_c^* \dots H T_{abc} u_a u_b u_c \dots) &= (ABC); (u_a^* u_b^* u_c^* \dots H T_{acb} u_a u_b u_c \dots) = (ACB) \\ (u_a^* u_b^* u_c^* \dots T_{abc} u_a u_b u_c \dots) &= \Delta_{abc}; (u_a^* u_b^* u_c^* \dots T_{acb} u_a u_b u_c \dots) = \Delta_{acb} \\ \sum_{abc} T_{abc} &= t_{abc}; \sum_{acb} T_{acb} = t_{acb} \end{aligned}$$

$t_{abc} = \sum_{abc} T_{abc}$ bedeutet die Summe aller Dreier-Vertauschungen der Elektronen von A, B, C . Entsprechendes gilt für t_{acb} .

Es ergeben sich dann die Bindungsgleichungen:

$$\begin{aligned} \varepsilon (1 - \sum_{ab} \Delta_{ab} t_{ab} + \sum_{abc} \Delta_{abc} t_{abc} + \sum_{acb} \Delta_{acb} t_{acb}) \varphi_k = \\ = (C - \sum_{ab} (AB) t_{ab} + \sum_{abc} (ABC) t_{abc} + \sum_{acb} (ACB) t_{acb}) \varphi_k \end{aligned} \quad (I)$$

Die Summation ist über alle Atompaaire bzw. alle Atomtripel zu erstrecken.

Bestimmung der Wirkung von t_{abc} und t_{acb} auf φ_k . φ_k ist für den Fall $s = 0$ eine Spin-Invariante der Form

$$\varphi_k = [AB]^{pab} [AC]^{pac} [BC]^{pbc} \dots,$$

oder ausmultipliziert eine Linearkombination von Spinfunktionen:

$$\varphi_k = \sum_{r_a, r_b, r_c, \dots} c_{r_a} c_{r_b} c_{r_c} \dots A_1^{r_a} A_2^{n_a - r_a} B_1^{r_b} B_2^{n_b - r_b} C_1^{r_c} C_2^{n_c - r_c} \dots \equiv \sum_r K_r.$$

Es sei vorerst die Wirkung von t_{abc} auf ein Glied K_r von (2) betrachtet. Diese lässt sich folgendermassen darstellen: Unter der Gesamtheit der T_{abc} gibt es solche, die

a) nur Elektronen mit der Spinfunktion α ($A_1, B_1, C_1 \dots$) vertauschen: es gibt deren $r_a r_b r_c$;

b) nur Elektronen mit der Spinfunktion β ($A_2, B_2, C_2 \dots$) vertauschen: es gibt deren $(n_a - r_a) (n_b - r_b) (n_c - r_c)$.

Diese 3er Austausch führen K in sich über.

c) Ein β -Elektron und zwei α -Elektronen vertauschen: es gibt deren $(n_a - r_a) r_b r_c + r_a (n_b - r_b) r_c + r_a r_b (n_c - r_c)$;

d) zwei β -Elektronen und ein α -Elektron vertauschen: es gibt deren $(n_a - r_a) \cdot (n_b - r_b) r_c + r_a (n_b - r_b) (n_c - r_c) + r_b (n_a - r_a) (n_c - r_c)$.

Das Entsprechende gilt für die Gesamtheit aller T_{acb} . Wir erhalten:

$$\begin{aligned} t_{abc} K &= r_a r_b r_c K + (n_a - r_a) (n_b - r_b) (n_c - r_c) K + (n_a - r_a) r_b r_c \frac{B_2 A_1}{A_2 B_1} K \\ &+ r_a (n_b - r_b) r_c \frac{B_1 C_2}{B_2 C_1} K + r_a r_b (n_c - r_c) \frac{C_1 A_2}{A_1 C_2} K + (n_a - r_a) (n_b - r_b) r_c \frac{C_2 A_1}{C_1 A_2} K \quad (6) \\ &+ r_a (n_b - r_b) (n_c - r_c) \frac{A_2 B_1}{A_1 B_2} K + (n_a - r_a) r_b (n_c - r_c) \frac{C_1 B_2}{C_2 B_1} K \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} t_{acb} K &= r_a r_b r_c K + (n_a - r_a) (n_b - r_b) (n_c - r_c) K + (n_a - r_a) r_b r_c \frac{A_1 C_2}{A_2 C_1} K \\ &+ r_a (n_b - r_b) r_c \frac{B_1 A_2}{B_2 A_1} K + r_a r_b (n_c - r_c) \frac{C_1 B_2}{C_2 B_1} K + (n_a - r_a) (n_b - r_b) r_c \frac{C_2 B_1}{B_2 C_1} K \quad (7) \\ &+ (n_a - r_a) r_b (n_c - r_c) \frac{A_1 B_2}{A_2 B_1} K + r_a (n_b - r_b) (n_c - r_c) \frac{A_2 C_1}{A_1 C_2} K \end{aligned}$$

Die Gleichungen (6) und (7) können durch je 6 verschiedene Differentialprozesse dargestellt werden. Die Rechnung zeigt, dass die Formeln (6) und (7) durch die folgenden Differentiationsprozesse produziert werden:

$$\begin{aligned}
 t_{abc} K &= \sum_{\tau, \varrho, \sigma} A_{\tau} \frac{\partial}{\partial C_{\tau}} \left[C_{\varrho} \frac{\partial}{\partial B_{\varrho}} \left(B_{\sigma} \frac{\partial}{\partial A_{\sigma}} K \right) \right] - \sum_{\tau, \varrho} A_{\tau} \frac{\partial}{\partial B_{\tau}} \left(B_{\varrho} \frac{\partial}{\partial A_{\varrho}} K \right) - \\
 &\quad - \sum_{\tau, \varrho} A_{\tau} \frac{\partial}{\partial C_{\tau}} \left(C_{\varrho} \frac{\partial}{\partial A_{\varrho}} K \right) + n_a K \\
 t_{abc} K &= \sum_{\tau, \varrho, \sigma} B_{\tau} \frac{\partial}{\partial A_{\tau}} \left[A_{\varrho} \frac{\partial}{\partial C_{\varrho}} \left(C_{\sigma} \frac{\partial}{\partial B_{\sigma}} K \right) \right] - \sum_{\tau, \varrho} B_{\tau} \frac{\partial}{\partial A_{\tau}} \left(A_{\varrho} \frac{\partial}{\partial B_{\varrho}} K \right) - \\
 &\quad - \sum_{\tau, \varrho} B_{\tau} \frac{\partial}{\partial C_{\tau}} \left(C_{\varrho} \frac{\partial}{\partial B_{\varrho}} K \right) + n_b K \\
 t_{abc} K &= \sum_{\tau, \varrho, \sigma} C_{\tau} \frac{\partial}{\partial B_{\tau}} \left[B_{\varrho} \frac{\partial}{\partial A_{\varrho}} \left(A_{\sigma} \frac{\partial}{\partial C_{\sigma}} K \right) \right] - \sum_{\tau, \varrho} C_{\tau} \frac{\partial}{\partial A_{\tau}} \left(A_{\varrho} \frac{\partial}{\partial C_{\varrho}} K \right) - \\
 &\quad - \sum_{\tau, \varrho} C_{\tau} \frac{\partial}{\partial B_{\tau}} \left(B_{\varrho} \frac{\partial}{\partial C_{\varrho}} K \right) + n_c K \\
 t_{abc} K &= \sum_{\tau, \varrho, \sigma} B_{\tau} \frac{\partial}{\partial A_{\tau}} \left[C_{\varrho} \frac{\partial}{\partial B_{\varrho}} \left(A_{\sigma} \frac{\partial}{\partial C_{\sigma}} K \right) \right] - \sum_{\tau, \varrho} B_{\tau} \frac{\partial}{\partial C_{\tau}} \left(C_{\varrho} \frac{\partial}{\partial B_{\varrho}} K \right) + n_b K \\
 t_{abc} K &= \sum_{\tau, \varrho, \sigma} A_{\tau} \frac{\partial}{\partial C_{\tau}} \left[B_{\varrho} \frac{\partial}{\partial A_{\varrho}} \left(C_{\sigma} \frac{\partial}{\partial B_{\sigma}} K \right) \right] - \sum_{\tau, \varrho} A_{\tau} \frac{\partial}{\partial B_{\tau}} \left(B_{\varrho} \frac{\partial}{\partial A_{\varrho}} K \right) + n_a K \\
 t_{abc} K &= \sum_{\tau, \varrho, \sigma} C_{\tau} \frac{\partial}{\partial B_{\tau}} \left[A_{\varrho} \frac{\partial}{\partial C_{\varrho}} \left(B_{\sigma} \frac{\partial}{\partial A_{\sigma}} K \right) \right] - \sum_{\tau, \varrho} C_{\tau} \frac{\partial}{\partial A_{\tau}} \left(A_{\varrho} \frac{\partial}{\partial C_{\varrho}} K \right) + n_c K
 \end{aligned} \tag{8}$$

Jeder dieser 6 Differentiationsprozesse gibt $t_{abc} K$ wieder.

Von den 6 entsprechenden Formeln für t_{acb} seien nur 2 wiedergegeben:

$$\begin{aligned}
 t_{acb} K &= \sum_{\tau, \varrho, \sigma} A_{\tau} \frac{\partial}{\partial B_{\tau}} \left[B_{\varrho} \frac{\partial}{\partial C_{\varrho}} \left(C_{\sigma} \frac{\partial}{\partial A_{\sigma}} K \right) \right] - \sum_{\tau, \varrho} A_{\tau} \frac{\partial}{\partial B_{\tau}} \left(B_{\varrho} \frac{\partial}{\partial A_{\varrho}} K \right) - \\
 &\quad - \sum_{\tau, \varrho} A_{\tau} \frac{\partial}{\partial C_{\tau}} \left(C_{\varrho} \frac{\partial}{\partial A_{\varrho}} K \right) + n_a K \\
 t_{acb} K &= \sum_{\tau, \varrho, \sigma} A_{\tau} \frac{\partial}{\partial B_{\tau}} \left[C_{\varrho} \frac{\partial K}{\partial A_{\varrho}} \left(B_{\sigma} \frac{\partial}{\partial C_{\sigma}} \right) \right] - \sum_{\tau, \varrho} A_{\tau} \frac{\partial}{\partial C_{\tau}} \left(C_{\varrho} \frac{\partial}{\partial A_{\varrho}} K \right) + n_a K \\
 &\quad \tau, \varrho, \sigma = 1, 2
 \end{aligned} \tag{9}$$

Ferner ist:

$$\sum_{\varrho} A_{\varrho} \frac{\partial}{\partial A_{\varrho}} K = n_a K.$$

Ist φ gegeben, so können die in Frage stehenden Differentiationsprozesse direkt auf φ angewandt werden, da (2) eine Summe von K -Gliedern ist, also z. B.:

$$t_{abc} \varphi = A \frac{\partial}{\partial C} \left[C \frac{\partial}{\partial B} \left(B \frac{\partial}{\partial A} \varphi \right) \right] - A \frac{\partial}{\partial B} \left(B \frac{\partial}{\partial A} \varphi \right) - A \frac{\partial}{\partial C} \left(C \frac{\partial}{\partial A} \varphi \right) + n_a \varphi.$$

Dabei ist stets die folgende Rechenregel zu beachten:

$$B \frac{\partial}{\partial A} [AC] = [BC],$$

und im übrigen gelten die Regeln der Differentiation.

Die Gleichungen (8) und (9) können nun in sehr bequeme Form gebracht werden. Die Herleitung für den allgemeinen Fall

$$t_{abc} \varphi \equiv t_{abc} [AX]^{pax} [BY]^{pby} [CZ]^{pcz} [AB]^{pab} [AC]^{pac} [BC]^{pbc}$$

führt nach einiger Rechnung zu den allgemeinen Formeln:

$$\begin{aligned} t_{abc} \varphi = & \sum_{r,s,t} p_{ar} p_{bs} p_{ct} \frac{[AT][BR][CS]}{[AR][BS][CT]} \varphi - \sum_q p_{ab} p_{cq} \frac{[AQ][CB]}{[AB][CQ]} \varphi \\ & - \sum_q p_{bc} p_{aq} \frac{[BQ][AC]}{[BC][AQ]} \varphi - \sum_q p_{ca} p_{bq} \frac{[CQ][BA]}{[CA][BQ]} \varphi \end{aligned} \quad (10)$$

Es ist im ersten Term über alle Atome R, S, T zu summieren, mit denen die Atome A, B und C eine Bindung eingehen können. Es ist dabei zu beachten, dass $r \neq A, r \neq B; s \neq B, s \neq C, t \neq C, t \neq A$ sein muss, da $[AA] = 0$ usw. Bei den übrigen drei Summanden bedeutet q die Summation über alle Atome Q , mit denen das betreffende Atom eine Bindung eingehen kann. Der erste Summand beschreibt die cyclische Vertauschung $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ der Bindungen, die die Atome A, B, C mit andern Atomen R, S, T verbinden. Die drei letzten Summanden korrigieren den ersten Term, falls Bindungen $A-B, B-C$ usw. existieren. In diesem Fall beschreibt der erste Term die cyclische Vertauschung nicht richtig, wohl aber geben alle Terme stets die cyclische Vertauschung aller Bindungen, die zusammen von A, B, C ausgehen oder in A, B, C enden.

Es ist in allen Summanden für t_{abc} der Richtungssinn stets einzuhalten. Das Entsprechende gilt für t_{acb} :

$$\begin{aligned} t_{acb} = & \sum_{r,s,t} p_{ar} p_{cs} p_{bt} \frac{[AT][CR][BS]}{[AR][CS][BT]} \varphi - \sum_q p_{ba} p_{cq} \frac{[BQ][CA]}{[BA][CQ]} \varphi \\ & - \sum_q p_{ac} p_{bq} \frac{[AQ][BC]}{[AC][BQ]} \varphi - \sum_q p_{cb} p_{aq} \frac{[CQ][AB]}{[CB][AQ]} \varphi \end{aligned} \quad (11)$$

Es seien kurz 3 Beispiele betrachtet:

$$1) \text{ H}_2\text{O}. \quad \varphi = [\text{OH}_1][\text{OH}_2]$$

$$\begin{aligned} t_{\text{OH}_1\text{H}_2} \varphi = & p_{\text{OH}_1} p_{\text{H}_1\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} \frac{[\text{OO}][\text{H}_1\text{H}_1][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}_1][\text{H}_1\text{O}][\text{H}_2\text{O}]} \varphi + p_{\text{OH}_2} p_{\text{H}_1\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} \frac{[\text{OO}][\text{H}_1\text{H}_2][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}_2][\text{H}_1\text{O}][\text{H}_2\text{O}]} \varphi - \\ & - p_{\text{OH}_1} p_{\text{H}_2\text{O}} \frac{[\text{OO}][\text{H}_2\text{H}_1]}{[\text{OH}_1][\text{H}_2\text{O}]} \varphi - p_{\text{H}_1\text{H}_2} p_{\text{OH}_1} \frac{[\text{H}_1\text{H}_1][\text{OH}_2]}{[\text{H}_1\text{H}_2][\text{OH}_1]} \varphi - p_{\text{H}_1\text{H}_2} p_{\text{OH}_2} \frac{[\text{H}_1\text{H}_2][\text{OH}_2]}{[\text{H}_1\text{H}_2][\text{OH}_2]} \varphi - \\ & - p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_1\text{O}} \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_1\text{O}]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_1\text{O}]} \varphi = - \varphi, \end{aligned}$$

da $[\text{OO}], [\text{H}_1\text{H}_1]$ usw. null sind, und $p_{\text{H}_1\text{H}_2} = 0$.

Entsprechend findet man

$$t_{\text{OH}_2\text{H}_1} \varphi = - \varphi$$

$$2) \text{ HCN}. \quad \varphi = [\text{CN}]^3 [\text{HC}]$$

Die Operatorenwirkungen ergeben sich zu:

$$t_{\text{CNH}} \varphi = - 3 \varphi; \quad t_{\text{CHN}} \varphi = - 3 \varphi$$

3) NH_3 .

$$\varphi = [NH_1][NH_2][NH_3]$$

Die möglichen Tripel sind:

$$\begin{array}{lll} NH_1H_2 & t_{NH_1H_2} \varphi = -\varphi & t_{NH_2H_1} \varphi = -\varphi \\ NH_1H_3 & t_{NH_1H_3} \varphi = -\varphi & t_{NH_3H_1} \varphi = -\varphi \\ NH_2H_3 & t_{NH_2H_3} \varphi = -\varphi & t_{NH_3H_2} \varphi = -\varphi \\ H_1H_2H_3 & t_{H_1H_2H_3} \varphi = +\varphi & t_{H_1H_3H_2} \varphi = +\varphi \end{array}$$

In allen Fällen kann man das Resultat anschaulich sofort durch cyclische Vertauschung der Endpunkte der Valenzpfeile erhalten.

§ 2. Der Fall von 3 H-Atomen

Um ein Bild über den Einfluss des Dreier-Austausches und der Überlappungsintegrale zu erhalten, seien vorerst 3 H-Atome betrachtet, da in diesem Fall eine vollständige numerische Rechnung möglich ist. Wir wählen dabei verhältnismässig grosse Abstände, da unsere Methode der Valenzstrukturen und der Entwicklung nach Zweier-, Dreier-Austauschen usw. nur für grosse und mittlere Abstände genügend rasch konvergiert.

Wir wählen die 3 H-Atome im Grundzustand, $s = 1/2$, und berechnen ihre Bindungsenergie für die Anordnung der fest gedachten Kerne und zwar werden folgende Fälle betrachtet ($a_0 = \text{BOHR-RADIUS}$):

1) Anordnung der Kerne im gleichschenkligen Dreieck:

$$\begin{array}{ll} R_{ab} = 3 a_0; & R_{bc} = R_{ac} = 4 a_0 \\ R_{ab} = 4 a_0; & R_{bc} = R_{ac} = 3 a_0 \\ R_{ab} = 5 a_0; & R_{bc} = R_{ac} = 3 a_0 \\ R_{ab} = 3 a_0; & R_{bc} = R_{ac} = 5 a_0 \end{array}$$

2) Gleichseitige Anordnung der Kerne (Spezialfall der gleichschenkligen Anordnung):

$$\begin{array}{l} R_{ab} = R_{bc} = R_{ac} = 4 a_0 \\ R_{ab} = R_{bc} = R_{ac} = 3 a_0 \end{array}$$

3) Geradlinige Anordnung der Kerne:

$$R_{ab} = 6 a_0; \quad R_{ac} = R_{bc} = 3 a_0$$

Bei 3 H-Atomen A, B, C existieren insgesamt 3 reine Valenzzustände:

$$\varphi_1 = [AB][CL], \quad \varphi_2 = [AL][BC], \quad \varphi_3 = [AC][LB],$$

wobei L das Vakuum bedeutet.

Laut (4) gilt jedoch: $\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 = 0$.

Es ergeben sich die Operatorenwirkungen zu:

$$\begin{array}{lll} t_{AB} \varphi_1 = -\varphi_1 & t_{AC} \varphi_1 = -\varphi_2 & t_{BC} \varphi_1 = \varphi_1 + \varphi_2 \\ \varphi_2 = \varphi_1 + \varphi_2 & \varphi_2 = -\varphi_1 & \varphi_2 = -\varphi_2 \\ t_{ABC} \varphi_1 = \varphi_2 & t_{ACB} \varphi_1 = -\varphi_1 - \varphi_2 & \\ \varphi_2 = -\varphi_1 - \varphi_2 & \varphi_2 = \varphi_2 & \end{array}$$

Für die *gleichschenklige* Anordnung ist:

$$\begin{aligned}\Delta_{ac} &= \Delta_{bc} & (AC) &= (BC) \\ \Delta_{abc} &= \Delta_{acb} & (ABC) &= (ACB),\end{aligned}$$

so dass für diesen Fall die Bindungsgleichungen lauten:

$$\begin{aligned}\varepsilon (1 + \Delta_{ab} - \Delta_{ac} - \Delta_{abc}) \varphi_1 &= C (1 + (AB) - (AC) - (ABC)) \varphi_1 \\ \varepsilon (\varphi_2 - \Delta_{ab} (\varphi_1 + \varphi_2) + \Delta_{ac} (\varphi_1 + \varphi_2) - \Delta_{abc} \varphi_2) &= C \varphi_2 - (AB) (\varphi_1 + \varphi_2) + \\ &+ (AC) (\varphi_1 + \varphi_2) - (ABC) \varphi_2,\end{aligned}$$

oder:

$$\begin{aligned}\varepsilon - C + \varepsilon \Delta_{ab} - \varepsilon \Delta_{ac} - \Delta_{abc} \varepsilon - (AB) + (AC) + (ABC) &= 0 \\ \varepsilon - C - \varepsilon \Delta_{ab} + \varepsilon \Delta_{ac} - \Delta_{abc} \varepsilon + (AB) - (AC) - (ABC) &= 0.\end{aligned}$$

Wir erhalten im allgemeinen 2 Energiewerte:

$$\varepsilon_1 = \frac{C + (AB) - (AC) - (ABC)}{1 + \Delta_{ab} - \Delta_{ac} - \Delta_{abc}} \quad \varepsilon_2 = \frac{C - (AB) + (AC) - (ABC)}{1 - \Delta_{ab} + \Delta_{ac} - \Delta_{abc}}. \quad (10)$$

Der Fall der gleichseitigen Anordnung ist ein Spezialfall der gleichschenkligen, und es ist dann:

$$\Delta_{ab} = \Delta_{ac} = \Delta_{bc}; \quad (AB) = (AC) = (BC),$$

so dass sich die Energie ergibt zu:

$$\varepsilon = [C - (ABC)] / (1 - \Delta_{abc}).$$

Es seien im folgenden die numerischen Werte der in den Energieformeln auftretenden Funktionen betrachtet²⁾.

Gleichschenklige Anordnung. Wir bezeichnen:

$$R_{ab}/a_0 \equiv \alpha \quad R_{bc}/a_0 \equiv \beta \quad R_{ac}/a_0 \equiv \gamma, \quad \beta = \gamma.$$

Die Δ 's sind dimensionslos, die Energien (C , (AB) , (ABC) usw.) sind in Einheiten e^2/a_0 .

$\alpha = 3; \beta = \gamma = 4$

$$\begin{aligned}\Delta_{ab} &= 0,12146 \\ \Delta_{ac} &= 0,03581 \\ \Delta_{abc} &= \Delta_{acb} = 0,01248\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}C &= -0,01063 \\ (AB) &= -0,05350 \\ (AC) &= -0,01584 \\ (ABC) &= \\ (ACB) &= -0,01132\end{aligned}$$

$\alpha = 4; \beta = \gamma = 3$

$$\begin{aligned}\Delta_{ab} &= 0,03581 \\ \Delta_{ac} &= 0,12146 = \Delta_{bc} \\ \Delta_{abc} &= 0,02298 = \Delta_{acb}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}C &= -0,01640 \\ (AB) &= -0,02030 \\ (AC) &= -0,05964 \\ (ABC) &= \\ (ACB) &= -0,02191\end{aligned}$$

$\alpha = 3; \beta = \gamma = 5$

$$\begin{aligned}\Delta_{ab} &= 0,1214 \\ \Delta_{ac} &= \Delta_{bc} = 0,0093 \\ \Delta_{abc} &= \Delta_{acb} = 0,0032\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}C &= -0,0075 \\ (AB) &= -0,0478 \\ (AC) &= -0,0045 \\ (ABC) &= -0,0025\end{aligned}$$

$\alpha = 5; \beta = \gamma = 3$

$$\begin{aligned}\Delta_{ab} &= 0,0093 \\ \Delta_{ac} &= \Delta_{bc} = 0,1214 \\ \Delta_{abc} &= 0,0117\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}C &= -0,0147 \\ (AB) &= -0,0055 \\ (AC) &= (BC) = - \\ &-0,0568 \\ (ABC) &= -0,0112\end{aligned}$$

²⁾ Zur Berechnung der numerischen Werte der Funktionen wurden benützt: Integraltafeln zur Quantenchemie von H. PREUSS, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen und Heidelberg; Tables of Integrals useful for the Calculations of Energies, von M. KOTANI, A. AMEMIYA & T. SIMOSE, Proc. Physico-Math. Soc. Japan 20 (1938).

<p>$\alpha = \beta = \gamma = 4$ $\Delta_{ab} = \Delta_{bc} = \Delta_{ac} = 0,03581$ $C = -0,00486$ $(AB) = -0,01138$ $\Delta_{abc} = \Delta_{acb} = 0,00677$ $(AC) = -0,01138$ $(ABC) = -0,00572$</p>	<p>$\alpha = \beta = \gamma = 3$ $\Delta_{ab} = \Delta_{bc} = \Delta_{ac} = 0,1246$ $C = -0,02217$ $\Delta_{abc} = 0,04233$ $(AB) = (AC) = -0,06578$ $(ABC) = -0,04158$</p>
<p>$\alpha = 6; \beta = \gamma = 3$ $\Delta_{ab} = 0,0022$ $\Delta_{ac} = \Delta_{bc} = 0,1214$ $\Delta_{abc} = \Delta_{acb} = 0,0057$</p>	<p>$C = -0,0147$ $(AB) = -0,0013$ $(AC) = -0,0554$ $(ABC) = -0,0052$</p>

Auch das Zweier-Austauschintegral (AB) hängt schwach von der Position des 3. Atoms ab, dessen Elektron nicht ausgetauscht wird. Dies ist aber ersichtlich, wenn man berücksichtigt, dass

$$(AB) = (AB)_{Hab} + (AB)_{Hac} + (AB)_{Hbc},$$

wo H_{ab} usw. jeweils die Wechselwirkungsfunktion zwischen Atom A und B ist. Wegen der Nichtorthogonalität von u_a und u_b ist aber $(AB)_{Hbc} \neq 0$, wenn auch klein verglichen mit $(AB)_{Hab}$. $(AB)_{Hbc}$ hängt aber von der Lage von C ab. Aus diesem Grunde können auch (AB) und (AC) nicht den gleichen numerischen Wert haben, obwohl die Kernabstände der Atome, deren Elektronen ausgetauscht werden, gleich sind.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Energiewerte für die betrachteten Abstände und Anordnungen der 3 H-Atome zusammengestellt.

Energiewerte für Abstände und Anordnungen der 3 H-Atome

α, β, γ	Energie in e^2/a_0 ($e^2/a_0 = 27,09$ eV)	Energie ohne Δ_{ab} , Δ_{abc} , (ABC)	Energie von H_2 -Molekeln
$\alpha = 3$ $\beta = \gamma = 3$	$\epsilon_1 = +0,021$	$\epsilon = -0,0222$	für $\alpha = 3$ bei Berücks. von Δ $\epsilon = -0,0421$
$\alpha = 3$ $\beta = \gamma = 4$	$\epsilon_1 = -0,0344$ $\epsilon_2 = +0,0425$	$\epsilon_1 = -0,0483$ $\epsilon_2 = +0,0270$	für $\alpha = 3$ ohne Berücks. von Δ $\epsilon = -0,0472$
$\alpha = 3$ $\beta = \gamma = 5$	$\epsilon_1 = -0,0436$ $\epsilon_2 = +0,0433$	$\epsilon_1 = -0,0508$ $\epsilon_2 = +0,0358$	
$\alpha = 4$ $\beta = \gamma = 4$	$\epsilon = +0,0009$	$\epsilon = -0,0048$	für $\alpha = 4$ bei Berücks. von Δ $\epsilon = -0,0113$
$\alpha = 4$ $\beta = \gamma = 3$	$\epsilon_1 = +0,0503$ $\epsilon_2 = -0,0318$	$\epsilon_1 = +0,0229$ $\epsilon_2 = -0,0557$	für $\alpha = 4$ ohne Berücks. von Δ $\epsilon = -0,0117$
$\alpha = 5$ $\beta = \gamma = 3$	$\epsilon_1 = +0,0546$ $\epsilon_2 = -0,0498$	$\epsilon_1 = +0,0366$ $\epsilon_2 = -0,0660$	für $\alpha = 5$ ohne Berücks. von Δ $\epsilon = -0,0024$
$\alpha = 6$ $\beta = \gamma = 3$	$\epsilon_1 = +0,0509$ $\epsilon_2 = -0,0571$	$\epsilon_1 = +0,0394$ $\epsilon_2 = -0,0688$	für $\alpha = 5$ mit Berücks. von Δ $\epsilon = -0,0023$

Mit Ausnahme des gleichseitigen Dreiecks, wo die Energie auf Grund des Dreier-Austausches grösser als Null ist, existiert ein Bindungszustand $\varepsilon < 0$. Der Fall des gleichseitigen Dreiecks ist singulär, weil hier zufällig der Zweier-Austausch wegfällt. In diesem Spezialfall ist der Dreier-Austausch ausschlaggebend, in allen andern Fällen ist der Zweier-Austausch ausschlaggebend. Der Dreier-Austausch erniedrigt die Bindungsenergie, hat also abstossenden Charakter. Diese Erniedrigung ist aber bei den betrachteten Abständen nicht sehr gross; die Entwicklung nach höheren Austauschungen konvergiert also gut.

Betrachtet man die Energiewerte der Anordnungen mit $\alpha = 3, \beta = \gamma = 3, 4, 5$, so sieht man, dass die Bindungsenergie anwächst, wenn das dritte Atom weiter entfernt wird, da der positive Beitrag des Dreier-Austausches bei wachsenden Abständen des dritten Atoms wegfällt. Der negative Beitrag, den das dritte Atom zum Zweier-Austauschintegral liefert, fällt auf sehr grosse Abstände ebenfalls weg, so dass für $\beta = \gamma \rightarrow \infty$ der Grenzwert $-0,0421$ beträgt (= Energie der H_2 -Molekel für den Abstand $3a_0$), wie es sein muss. Eine stabile H_3 -Molekel existiert also nicht, in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

§ 3. Wasserstoff-Kette bei Berücksichtigung des Dreier-Austausches und der Überlappungs-Integrale

HULTHÉN hat die Energie einer Kette von N H-Atomen für grosse N abgeleitet:

$$E_{\min} = N \cdot (H_1 H_2) \cdot 0,387$$

(bei gewöhnlicher Wahl des O -Punktes, d. h. $\varepsilon = 0$ für $R_{H_1 H_2} \rightarrow \infty$ ($H_1 H_2 < 0$)).

Er fand also, dass E_{\min} im Grenzfall proportional zu N ist³⁾.

Wir stellen hier lediglich die prinzipielle Frage, ob diese Proportionalität der Energie zu N bei Berücksichtigung des Dreier-Austausches und der Überlappungsintegrale erhalten bleibt. Die Frage ist keineswegs trivial, da die Additivität der Bindungsenergie für lange Ketten aus dem Austauschmechanismus in keiner Weise zu ersehen ist. Dazu berechnen wir mit Hilfe von (I) die kleinste Energie von 2, 4, 6 und 8 H-Atomen, die in gleichen Abständen auf einem Kreis liegen, mit $s = 0$. Es wird hier jeweils die Wechselwirkung zwischen 3 auf der Kreisperipherie sich unmittelbar folgenden H-Atomen berücksichtigt, also einschliesslich der Wechselwirkung von Übernachbarn. Zweier-Austausche zwischen Atomen, deren Abstand grösser als 2 Atomabstände ist, werden vernachlässigt. Beim Fall von 4 Atomen sind noch alle Atome «Nachbarn».

Wegen der Symmetrie der kreisförmigen Anordnung der Atome müssen sich die Eigenfunktionen (Linearkombinationen der unabhängigen reinen Valenzzustände φ) nach einer Darstellung der Gruppe der cyclischen Vertauschung der kreisförmig angeordneten Atome transformieren, d. h. Eigenfunktionen sind solche Linearkombinationen der reinen unabhängigen Valenzzustände, die sich bei einer cyclischen Vertauschung der Atome mit $e^{2\pi i n/N}$ ($n = 0, 1, 2, \dots, N$) multiplizieren. Für den tiefsten Eigenwert, der nicht entartet ist⁴⁾, ist die Eigenfunktion reell, d. h. $n = N$ oder $n = N/2$. Die Linearkombinationen sind bei der cyclischen Vertauschung ent-

³⁾ L. HULTHÉN, Ark. Mat., Astronomi Fysik, 26, Häfte 1 (1938).

⁴⁾ Da die HAMILTON-Funktion hier reell ist, sind Eigenwerte mit komplexen Eigenfunktionen notwendig entartet.

weder symmetrisch oder antisymmetrisch. Die Rechnung zeigt, dass der erste Fall bei $N = 4, 8 \dots$, der zweite Fall bei $N = 2, 6 \dots$ eintritt. Wir bilden also von vornherein die gegenüber cyclischen Vertauschungen symmetrischen bzw. antisymmetrischen Linearkombinationen der reinen unabhängigen Valenzzustände.

2 *H-Atome*. Es existiert ein reiner Valenzzustand, nämlich:

$$\varphi = [H_1 H_2], \quad \varepsilon + [C + (H_1 H_2)] / (1 + \Delta_{H_1 H_2})$$

4 *H-Atome*. Wir haben 3 reine Valenzzustände, nämlich:

$$\varphi_1 = [H_1 H_4] [H_2 H_3]; \quad \varphi_2 = [H_1 H_2] [H_4 H_3]; \quad \varphi_3 = [H_1 H_3] [H_2 H_4]$$

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \varphi_3$$

Bildet man die symmetrische Linearkombination $\psi = \varphi_1 + \varphi_2$, so ergibt sich nach (I) die Gleichung:

$$\varepsilon = \frac{C + 2(H_1 H_2) - 2(H_1 H_3) - 4(H_1 H_2 H_3)}{1 + 2 \Delta_{H_1 H_2} - 2 \Delta_{H_1 H_3} - 4 \Delta_{H_1 H_2 H_3}}$$

Mit der antisymmetrischen Linearkombination $\psi' = \varphi_1 - \varphi_2$ folgt:

$$\varepsilon - C - 2 \varepsilon \Delta_{H_1 H_2} + 2 \varepsilon \Delta_{H_1 H_3} - 4 \varepsilon \Delta_{H_1 H_2 H_3} + 2(H_1 H_2) - 2(H_1 H_3) + 4(H_1 H_2 H_3) = 0$$

$$\varepsilon = \frac{C - 2(H_1 H_2) + 2(H_1 H_3) - 4(H_1 H_2 H_3)}{1 - 2 \Delta_{H_1 H_2} + 2 \Delta_{H_1 H_3} - 4 \Delta_{H_1 H_2 H_3}}$$

Die symmetrische Kombination gibt den tieferen Eigenwert.

6 *H-Atome*. Bei 6 Atomen existieren 5 unabhängige Valenzzustände, nämlich:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= [H_1 H_2] [H_3 H_4] [H_5 H_6] & \varphi_3 &= [H_2 H_3] [H_1 H_4] [H_6 H_5] \\ \varphi_2 &= [H_2 H_3] [H_4 H_5] [H_6 H_1] & \varphi_4 &= [H_6 H_1] [H_5 H_2] [H_4 H_3] \\ \varphi_5 &= [H_1 H_2] [H_6 H_3] [H_5 H_4] \end{aligned}$$

Wir sehen sofort, dass diese Spinfunktionen in 2 Untergruppen eingeteilt werden können, bestehend aus φ_1, φ_2 einerseits und $\varphi_3, \varphi_4, \varphi_5$ andererseits. Die Valenzzustände einer Untergruppe gehen auseinander durch cyclische Vertauschung der Atomindizes hervor. Aus den Bindungsgleichungen (I) erhalten wir mit der gegenüber cyclischen Vertauschung symmetrischen Funktion $\psi = \varphi_1 + \varphi_2$ den Eigenwert:

$$\varepsilon = \frac{C - 6(H_1 H_2 H_3)}{1 - 6 \Delta_{H_1 H_2 H_3}}$$

Aus $\varphi_3, \varphi_4, \varphi_5$ lässt sich keine symmetrische Kombination bilden.

Die beiden antisymmetrischen Linearkombinationen sind:

$$\psi' = \varphi_1 - \varphi_2; \quad \eta' = \varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_5$$

Sie führen zu einem System von 2 linearen Gleichungen, woraus folgende quadratische Gleichung für ε resultiert:

$$\begin{aligned} & [\varepsilon - C - 6 \varepsilon \Delta_{H_1 H_2 H_3} + 6(H_1 H_2 H_3)] [\varepsilon - C - 2 \varepsilon \Delta_{H_1 H_2} - 6 \varepsilon \Delta_{H_1 H_3} + 4 \varepsilon \Delta_{H_1 H_2 H_3} + \\ & \quad + 2(H_1 H_2) + 6(H_1 H_3) - 4(H_1 H_2 H_3)] - \\ & - 6 [\varepsilon \Delta_{H_1 H_2} - 2 \varepsilon \Delta_{H_1 H_3} - (H_1 H_2) + 2(H_1 H_3)] [2 \varepsilon \Delta_{H_1 H_2} - 4 \varepsilon \Delta_{H_1 H_2 H_3} - 2(H_1 H_2) + \\ & \quad + 4(H_1 H_2 H_3)] = 0 \end{aligned}$$

Diese Gleichung liefert, wie wir sehen werden, den tiefsten Energiewert.

8 *H-Atome*. Die 14 reinen unabhängigen Valenzzustände können hier in drei Untergruppen eingeteilt werden, wobei wiederum die Valenzzustände einer solchen Untergruppe aus einem einzigen reinen Valenzzustand durch cyclische Permutation der Atomindices hervorgehen. Es ist hier nur je ein solcher Valenzzustand einer Untergruppe angegeben.

$$\varphi_1 = [H_1H_2] [H_3H_4] [H_5H_6] [H_7H_8] \quad 1)$$

$$\varphi_3 = [H_1H_2] [H_8H_3] [H_7H_4] [H_6H_5] \quad 2)$$

$$\varphi_7 = [H_1H_2] [H_8H_3] [H_4H_5] [H_6H_7] \quad 3)$$

Den tiefsten Energiewert für 8 Atome ($n = 4$) erhalten wir mit Hilfe der drei, gegenüber cyclischer Vertauschung symmetrischen Linearkombinationen:

$$\Phi = \varphi_1 + \varphi_2$$

$$\eta = \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6$$

$$\varrho = \varphi_7 + \varphi_8 + \varphi_9 + \varphi_{10} + \varphi_{11} + \varphi_{12} + \varphi_{13} + \varphi_{14}$$

Die Bindungsgleichungen (I) reduzieren sich zu:

$$a\Phi + o\eta + b\varrho = 0$$

$$2c\Phi + d\eta + (2e + 4f)\varrho = 0$$

$$8e\Phi + (2b + 4f)\eta + (g - 2e - 2f)\varrho = 0$$

worin:

$$a \equiv \varepsilon - C - 8\varepsilon \Delta_{H_1H_2H_3} + 8(H_1H_2H_3)$$

$$b \equiv -\varepsilon \Delta_{H_1H_2} + 2\varepsilon \Delta_{H_1H_3} + (H_1H_2) - 2(H_1H_3)$$

$$c \equiv 2\varepsilon \Delta_{H_1H_2} + 4\varepsilon \Delta_{H_1H_3} - 8\varepsilon \Delta_{H_1H_2H_3} - 2(H_1H_2) - 4(H_1H_3) + 8(H_1H_2H_3)$$

$$d \equiv \varepsilon - C - 4\varepsilon \Delta_{H_1H_2} - 4\varepsilon \Delta_{H_1H_3} + 4\varepsilon \Delta_{H_1H_2H_3} + 4(H_1H_2) + 4(H_1H_3) - 4(H_1H_2H_3)$$

$$2e \equiv -2\varepsilon \Delta_{H_1H_2} + 4\varepsilon \Delta_{H_1H_2H_3} + 2(H_1H_2) - 4(H_1H_2H_3)$$

$$2f \equiv 2\varepsilon \Delta_{H_1H_3} - 2\varepsilon \Delta_{H_1H_2H_3} - 2(H_1H_3) + 2(H_1H_2H_3)$$

$$g \equiv \varepsilon - C - 2\varepsilon \Delta_{H_1H_2} - 2\varepsilon \Delta_{H_1H_3} - 2\varepsilon \Delta_{H_1H_2H_3} + 2(H_1H_2) + 2(H_1H_3) + 2(H_1H_2H_3)$$

Null-Setzen der Determinante führt zu einer Gleichung dritten Grades in ε :

$$a[d(g - 2e - 2f) - (2b + 4f)(2e + 4f)] + b[2c(2b + 4f) - 8ed] = 0.$$

Die Berechnung der Energiewerte muss hier numerisch erfolgen. Da wir den Grenzfall einer langen linearen Kette betrachten, wollen wir diejenigen numerischen Werte einsetzen, die für eine lineare Anordnung gelten würden, d. h. wir wählen spez. die Abstände $3a_0$ (Abstand zwischen zwei unmittelbar benachbarten Atomen) und $6a_0$ (Abstand zwischen Übernachbarn). Dies hat natürlich für 4 Atome keine direkte physikalische Bedeutung, sondern dient nur für die Zwecke der späteren Extrapolation. In dieser Näherung kann jedoch die Extrapolation wesentlich sicherer ausgeführt werden, da die Energiewerte ε_N/N nicht sehr stark schwanken und bei $N = 6$ oder 8 der asymptotische Wert schon beinahe erreicht wird. Es zeigt sich zudem, dass falls man für die Abstände $3a_0, 6a_0$ den Energiewert für 4 Atome aus denjenigen Gleichungen berechnet, die für die geradlinige offene Kette gelten, sich dieser praktisch nicht unterscheidet vom Energiewert, der bei den gleichen Abständen aus den Gleichungen für die geschlossene Kette resultiert. Die obige Methode

(geschlossene Kette, Integralwerte für lineare Anordnung) ist also eine sehr gute Näherung für die offene lineare Kette. Für die N -Eck-Anordnung mit den tatsächlichen Abständen schwanken die Energiewerte stärker.

Es werden also im folgenden die Energiewerte angegeben (in e^2/a_0), die sich aus den Gleichungen für die geschlossene Kette ergeben, mit den Integralen

a) für lineare Anordnung; b) für tatsächliche N -Eck-Anordnung.

a) für die Abstände $3a_0, 6a_0$; b) für die tatsächlichen Abstände.

2 H -Atome:

$$\begin{array}{ll} \text{a) } R_{H_1H_2} = 3 a_0 & \text{b) } R_{H_1H_2} = 3 a_0 \cdot \\ \Delta_{H_1H_2} = 0,1214; C = -0,0074; (H_1H_2) = -0,0398 & \\ \varepsilon_{2H} = -0,0421 & \varepsilon_{2H} = -0,0421 \end{array}$$

4 H -Atome:

$$\begin{array}{ll} \text{a) } R_{H_1H_2} = 3 a_0; R_{H_1H_3} = 6 a_0 & \text{b) } R_{H_1H_2} = 3 a_0; R_{H_1H_3} = 4,24 a_0 \\ \Delta_{H_1H_2} = 0,1214; \Delta_{H_1H_3} = 0,0022; & \Delta_{H_1H_2} = 0,1214; \Delta_{H_1H_3} = 0,0241; \\ \Delta_{H_1H_2H_3} = 0,0057; & \Delta_{H_1H_2H_3} = 0,0195; \\ C = -0,0297; (H_1H_2) = -0,0718; & C = -0,0315; (H_1H_2) = -0,0780; \\ (H_1H_3) = -0,0021; (H_1H_2H_3) = -0,0067 & (H_1H_3) = -0,0217; (H_1H_2H_3) = -0,0236 \\ \varepsilon/4 = -0,0292 & \varepsilon/4 = -0,0111. \end{array}$$

Bei Berechnung der Energie aus den Gleichungen für die offene Kette folgt für $\varepsilon_4/4 = -0,0245 e^2/a_0$, was sich von a) nur wenig unterscheidet. Bei grösserer Anzahl von Atomen sind die Energieformeln für die offene Kette ungleich viel komplizierter, weshalb wir von einer Berechnung absehen.

6 H -Atome:

$$\begin{array}{ll} \text{a) } R_{H_1H_2} = 3 a_0; R_{H_1H_3} = 6 a_0 & \text{b) } R_{H_1H_2} = 3 a_0; R_{H_1H_3} = 5,19 a_0 \\ \Delta_{H_1H_2} = 0,1214; \Delta_{H_1H_3} = 0,0022; & \Delta_{H_1H_2} = 0,1214; \Delta_{H_1H_3} = 0,0065; \\ \Delta_{H_1H_2H_3} = 0,0057; & \Delta_{H_1H_2H_3} = 0,0101; \\ C = -0,0449; (H_1H_2) = -0,0786; & C = -0,0449; (H_1H_2) = -0,0824; \\ (H_1H_3) = -0,0021; (H_1H_2H_3) = -0,0070 & (H_1H_3) = -0,0074; (H_1H_2H_3) = -0,0167 \\ \varepsilon_6/6 = -0,0259; & \varepsilon_6/6 = -0,0169. \end{array}$$

8 H -Atome:

$$\begin{array}{ll} \text{a) } 3 a_0, 6 a_0 & \text{b) } 3 a_0, 5,54 a_0 \\ \Delta_{H_1H_2} = 0,1214; \Delta_{H_1H_3} = 0,0022; & \Delta_{H_1H_2} = 0,1214; \Delta_{H_1H_3} = 0,0030; \\ \Delta_{H_1H_2H_3} = 0,0057; & \Delta_{H_1H_2H_3} = 0,0078; \\ C = -0,0599; (H_1H_2) = -0,0802; & C = -0,0599; (H_1H_2) = -0,0816; \\ (H_1H_3) = -0,0021; (H_1H_2H_3) = -0,0070; & (H_1H_3) = -0,0042; (H_1H_2H_3) = -0,0103; \\ \varepsilon_8/8 = -0,0240; & \varepsilon_8/8 = -0,0210. \end{array}$$

Die Energiewerte sind in den Kurven der Fig. 1 wiedergegeben. Beide Kurven streben ersichtlich dem gleichen Grenzwert zu, der bei ungefähr $\varepsilon_N/N = -0,022$ liegt.

Prinzipiell kann also die Aussage gemacht werden, dass die Energie einer langen H -Kette bei Berücksichtigung des Dreier-Austausches und der Überlappungsintegrale proportional zur Zahl der H -Atome ist. Zum Vergleich mit der Formel von HULTHÉN ist zu sagen: Falls man für (H_1H_2) den Wert einsetzt (was man gewöhnlich tut), den man gewinnt, wenn man H mit $H_{H_1H_2}$ identifiziert und das COULOMB-Integral berücksichtigt, so erhält man für grosse N $\varepsilon_N/N = -0,018 e^2/a_0$. Berücksichtigt man aber im Austauschintegral (BC) nebst H_{bc} auch die Teile der HAMILTON-Funktion H_{ab} , H_{cd} , H_{ac} , H_{bd} , dann folgt für grosse N : $\varepsilon_N/N = -0,030 e^2/a_0$.

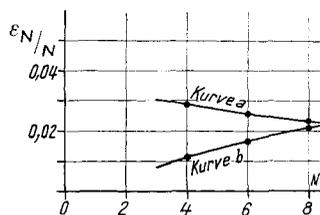


Fig. 1. Kurven der Energiewerte

Der Dreier-Austausch kompensiert also weitgehend die Abweichung des Austauschintegrals vom Wert, den es für 2 Atome haben würde. Dies mag eine Andeutung dafür sein, dass bei komplizierteren Molekeln eine halbempirische Methode, die nur Zweier-Austausche berücksichtigt und die Integrale aus der Erfahrung entnimmt, vernünftige Resultate liefern kann (siehe § 4).

§ 4. Energie einer Kette von Atomen mit 2 Valenzelektronen

Zweck der Rechnung ist es zu verifizieren, dass hier ebenfalls die Bindungsenergie additiv ist, und den Grenzwert der Energie zu berechnen. Dieser Fall kann als ein vereinfachtes Modell für die Paraffinkette $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ betrachtet werden, wobei die CH_2 -Gruppe durch ein zweiwertiges Atom ersetzt ist. Das Resultat kann direkt mit der Erfahrung verglichen werden. Wir berücksichtigen hier lediglich den Zweier-Austausch zwischen benachbarten Atomen, und die Überlappungsintegrale werden vernachlässigt, was für grosse Abstände, wie wir gesehen haben, zulässig ist. Die Atome denkt man sich wiederum in gleichen Abständen auf einem Kreis angeordnet und die Energie wird für $N = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ und 8 Atome berechnet, um daraus auf den Grenzwert für $N \rightarrow \infty$ schliessen zu können.

2 Atome. Es existiert ein unabhängiger reiner Valenzzustand, nämlich

$$\varphi = [A_1A_2]^2,$$

und es ist

$$t_{A_1A_2} \varphi = -2 \varphi; \quad \varepsilon_2 = C + 2 (A_1A_2).$$

3 Atome. Auch in diesem Falle ist nur ein unabhängiger reiner Valenzzustand für $s = 0$ vorhanden, und zwar

$$\varphi = [A_1A_2] [A_2A_3] [A_3A_1].$$

Es ist:

$$t_{A_1A_2} \varphi = -\varphi + \hat{p}_{A_1A_3} \hat{p}_{A_2A_3} \frac{[A_1A_3][A_2A_3]}{[A_1A_2][A_2A_3]} \varphi = 0; \quad t_{A_2A_3} \varphi = 0; \quad t_{A_3A_1} \varphi = 0,$$

woraus $\varepsilon_3 = C$ folgt.

Wie bei der *H*-Kette, so muss auch hier die Eigenfunktion symmetrisch bzw. antisymmetrisch gegenüber cyclischer Vertauschung der Atome sein (bei $N = 2, 3$ war das automatisch der Fall). Im Gegensatz zur *H*-Kette zeigt die Rechnung, dass der tiefste Eigenwert immer zu einer *symmetrischen* Eigenfunktion gehört.

4 *Atome*. Die drei unabhängigen reinen Valenzzustände sind:

$$\varphi_1 = [A_1A_2][A_2A_3][A_3A_4][A_4A_1]; \quad \varphi_2 = [A_2A_3]^2[A_4A_1]^2; \quad \varphi_3 = [A_1A_2]^2[A_3A_4]^2.$$

Für die symmetrischen Linearkombinationen $\Phi \equiv \varphi_1$; $\psi \equiv \varphi_2 + \varphi_3$ ergeben sich die Operatorenwirkungen:

$$(t_{A_1A_2} + t_{A_2A_3} + t_{A_3A_4} + t_{A_4A_1}) \Phi = -2(\varphi_2 + \varphi_3) \\ (t_{A_1A_2} + t_{A_2A_3} + t_{A_3A_4} + t_{A_4A_1}) \psi = -16\varphi_1 + 4(\varphi_2 + \varphi_3).$$

Daraus erhält man sofort die zwei Energien:

$$\varepsilon_1 = C + 4(A_1A_2); \quad \varepsilon_2 = C - 8(A_1A_2).$$

Mit der antisymmetrischen Linearkombination $\psi' = \varphi_2 - \varphi_3$ folgt $\varepsilon_3 = C - 4(A_1A_2)$. Die tiefste Energie, $(A_1A_2) < 0$, ist also:

$$\varepsilon_4 = C + 4(A_1A_2).$$

Sie ergibt sich aus der symmetrischen Eigenfunktion und das ist auch, wie man leicht verifizieren kann, für alle N so. Wir betrachten also im folgenden nur die gegenüber cyclischen Vertauschungen symmetrischen Eigenfunktionen.

5 *Atome*. Es existieren 6 unabhängige reine Valenzzustände, die sich in 2 Gruppen unterteilen lassen, so dass man aus einem entsprechenden Valenzzustand durch cyclische Vertauschung der Atomindices alle übrigen Zustände erhält, die zur gleichen Gruppe gehören.

$$\varphi_1 = [A_1A_2][A_2A_3][A_3A_4][A_4A_5][A_5A_1] \\ \varphi_2 = [A_1A_2][A_2A_5][A_5A_1][A_3A_4]^2.$$

Mit den symmetrischen Linearkombinationen:

$$\Phi \equiv \varphi_1; \quad \chi \equiv \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6$$

erhält man eine quadratische Gleichung für ε , mit dem tiefsten Energiewert:

$$\varepsilon_5 = C + 3,0622(A_1A_2).$$

6 *Atome*. Hier sind 15 reine unabhängige Valenzzustände vorhanden, die aus den 5 folgenden Zuständen durch cyclische Permutation der Atomindices erhalten werden:

$$\varphi_1 = [A_1A_2][A_2A_3][A_3A_4][A_4A_5][A_5A_6][A_6A_1] \\ \varphi_2 = [A_1A_2]^2[A_3A_4]^2[A_5A_6]^2 \\ \varphi_4 = [A_2A_3]^2[A_1A_4]^2[A_6A_5]^2 \\ \varphi_7 = [A_1A_2][A_2A_6][A_6A_1][A_3A_4][A_4A_5][A_5A_3] \\ \varphi_{10} = [A_1A_2]^2[A_3A_4][A_4A_5][A_5A_6][A_6A_3].$$

Mit Hilfe der Linearkombinationen:

$$\Phi = \varphi_1; \quad \psi = \varphi_2 + \varphi_3; \quad \eta = \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6;$$

$$\varrho = \varphi_7 + \varphi_8 + \varphi_9; \quad \pi = \varphi_{10} + \varphi_{11} + \varphi_{12} + \varphi_{13} + \varphi_{14} + \varphi_{15}$$

und der Abkürzung $(A_1A_2)/(e - C) = x$ erhält man die Gleichung 5ten Grades:

$$1 + 32x + 252x^2 - 368x^3 - 6144x^4 - 13824x^5 = 0$$

Da der Fall $(A_1A_2) < 0$ angenommen wird, ist der kleinste positive Wert von x zu bestimmen (d. h. wir erhalten auf diese Weise die tiefste Energie im antiferromagnetischen Falle und die höchste im ferromagnetischen Falle). Das Resultat ist:

$$x = 0,19; \quad \varepsilon_6 = C + 5,2623 (A_1A_2).$$

7 Atome. Für 7 Atome existieren 35 linear unabhängige reine Valenzzustände, die sich in 6 Gruppen unterteilen lassen, die die entsprechenden symmetrischen Linearkombinationen liefern. Die durchgeführte Rechnung führt zu einer Gleichung 6ten Grades:

$$1 + 56x + 1076x^2 + 7472x^3 - 5056x^4 - 241920x^5 - 612864x^6 = 0$$

$$x = 0,1944; \quad \varepsilon_7 = C + 5,1440 (A_1A_2).$$

8 Atome. Es gibt insgesamt 91 unabhängige reine Valenzzustände, welche in 14 Gruppen zerfallen, aus denen man die entsprechenden Linearkombinationen erhält. Nach einer langen Rechnung folgt schliesslich die Gleichung:

$$\begin{aligned} &1 + 154x + 10464x^2 + 411784x^3 + 10326446x^4 + 165478544x^5 + \\ &+ 1770084950x^6 + 11853959067x^7 - 4063445678x^8 - \\ &- 518254547549x^9 - 3926772054167x^{10} - 13352343216313x^{11} - \\ &- 13626458047870x^{12} + 423582080510x^{13} + 110382906097792x^{14} = 0 \end{aligned}$$

$$X = 0,1527; \quad \varepsilon_8 = C + 6,5487 (A_1A_2).$$

Wir diskutieren nun das Resultat. Das in unseren Formeln auftretende COULOMB-Integral C ist natürlich proportional zur Zahl N der Atome $C = N \cdot C_{A_1A_2}$. Da wir die Bindungsenergie pro Atom bestimmen wollen, bilden wir jeweils ε_N/N . Es ist

$$\varepsilon_N/N = C_{A_1A_2} + f_N (A_1A_2),$$

wo $N \cdot f_N$ der Faktor von (A_1A_2) in den vorigen Resultaten ist. Den Grenzwert von f_N für grosse N entnehmen wir aus der nachstehenden Fig. 2 zu ungefähr 0,78.

Für die tiefste Energie einer linearen Kette von Atomen mit 2 Valenzelektronen gilt also für grosse N :

$$\varepsilon_N = N [C_{A_1A_2} + 0,78 (A_1A_2)].$$

Für N gerade und ungerade ergibt sich der gleiche Grenzwert.

Es ist zu bemerken, dass der Faktor von (A_1A_2) wesentlich kleiner als 1 ist, also kleiner als man nach der chemischen Formel $-A-A-A-A-$ erwarten würde (wir erhalten pro Bindung etwas weniger als die halbe Bindungsenergie der zweiatomigen Molekel $A = A$).

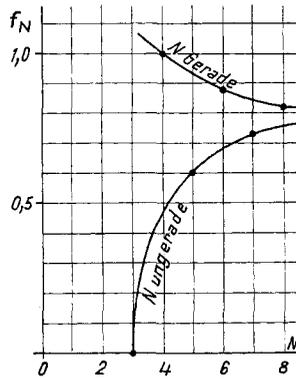


Fig. 2. Grenzwert von f_N bei steigendem N

Das Resultat kann mit der Energie einer langen Paraffinkette wie folgt verglichen werden:

Vor einiger Zeit wurden in einer Arbeit von HEITLER⁵⁾ die Integrale (C_1C_2) , (CH) usw. aus den Energien der einfachen Kohlenwasserstoffe wie CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 usw. halbempirisch bestimmt. Die Energien anderer Kohlenwasserstoffe ergaben sich dann in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung. Wenn die Energie eines CH_2 -Radikals gross gegenüber der C-C-Bindung wäre, könnten wir die Energie der langen $-CH_2-CH_2-$ -Kette darstellen als

$$\epsilon_{\text{Paraff.}} = N [C_{C_1C_2} + 0,78 (C_1C_2)] + N \epsilon_{CH_2},$$

wobei die Energie des CH_2 -Radikals

$$\epsilon_{CH_2} = 2 [C_{CH} + (CH)] - \delta - h$$

ist (δ = Anregungsenergie des 4-wertigen ⁵S-Zustandes des C-Atoms = 4,16 eV). Die genannten halbempirischen Werte der Integrale sind (unter der Annahme, dass die Dissoziationsenergie des Diamanten 7,4 eV = 170 kcal ist):

$$C_{C_1C_2} = 1,9 \text{ eV}, \quad (C_1C_2) = 3,8 \text{ eV}, \quad C_{CH} = 3,35 \text{ eV}, \quad (CH) = 2,75 \text{ eV}$$

h ist die Abstossungsenergie der H -Atome in CH_2 , die etwa 0,5 eV gesetzt werden kann.

Also $\epsilon_{CH_2} = 7,5 \text{ eV}$.

Ferner ist $C_{C_1C_2} + 0,78 (C_1C_2) = 4,85 \text{ eV}$.

ϵ_{CH_2} ist also ungefähr doppelt so gross wie die C-C-Bindung, was unsere obige Annahme wenigstens einigermassen rechtfertigt. Wir erhalten dann

$$\epsilon_{\text{Paraff.}}/N = 12,35 \text{ eV}$$

⁵⁾ W. HEITLER, Helv. 38, 5 (1955).

Empirisch ist die Bindungsenergie ungefähr 12 eV pro Kettenglied. Die Übereinstimmung ist recht befriedigend in Anbetracht der oben gemachten Näherung. Die kleine Diskrepanz beruht sicher auf der Annahme, dass ϵ_{CH_2} gross gegenüber der Energie der C-C-Bindung ist. Es zeigt sich auf jeden Fall, dass f_N wesentlich kleiner als 1 sein muss, wie es die Theorie vorhersagt. Mit $f_N = 1$ wäre die Diskrepanz wesentlich grösser.

Diese Arbeit ist unter der direkten Leitung von Herrn Prof. Dr. W. HEITLER entstanden, und ich möchte meinem Lehrer für seine diesbezügliche Mühe meinen aufrichtigen Dank aussprechen. – Herrn Dr. H. PREUSS, MAX PLANCK-Institut für Physik und Astrophysik in München, danke ich bestens für die Mitteilung der von mir benötigten numerischen Werte der Hilfsintegrale $H_2^0(m, \alpha, n, \beta)$.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine allgemeine Theorie für Dreier-Austausche in der Theorie der chemischen Bindung wird entwickelt. Numerische Anwendungen für 3 *H*-Atome in verschiedenen Anordnungen und für eine lange lineare Kette von *H*-Atomen werden gebracht. Es wird gezeigt, dass kein stabiles H_3 existiert und dass die Bindungsenergie für lange Ketten proportional zur Kettenlänge ist. Für genügend grosse Abstände (etwa 3 BOHR-Radius-Längen oder mehr) ist der Effekt des Dreier-Austausches, wie zu erwarten, klein gegenüber dem des Zweier-Austausches.

Zur weiteren Prüfung des Additivitätsproblems wird die lineare Kette zweitwertiger Atome betrachtet. Auch hier ergibt sich Additivität für lange Ketten. Diese lineare Kette kann als Modell der CH_2 -Kette angesehen werden. Mit den Zahlenwerten für die schon früher aus CH_4 , C_2H_6 usw. bestimmten Integrale ergibt sich eine vernünftige Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Institut für theoretische Physik der Universität Zürich

Erratum

Helv. 43, 143 (1960) Abh. Nr. 19 von W. VON PHILIPSBORN, W. ARNOLD, J. NAGYVARI, KARL BERNAUER, H. SCHMID und P. KARRER. – In der Formel Ia sind zwei Doppelbindungen ausgefallen. Die richtige Formel ist folgende:

