

Berechnung der Elektronenverteilung

Objektyp: **Chapter**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles =
Bulletin der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg**

Band (Jahr): **54 (1964)**

PDF erstellt am: **18.07.2024**

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

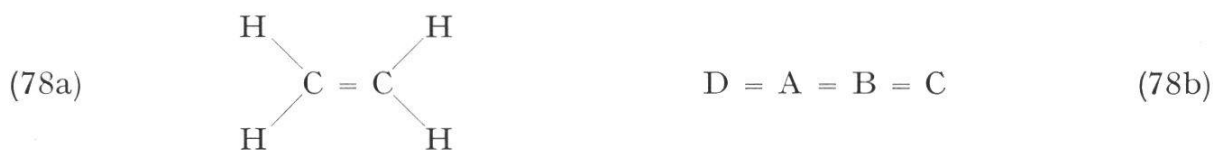
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

dreireihigen Determinante auch aus dem einfacheren System von zwei viervalentigen und zwei zweivalentigen Atomen berechnet werden können. Man kann also das ursprüngliche Modell des Äthylens (78a) durch (78b)



ersetzen. Von dieser Vereinfachung werden wir bei der Berechnung der Elektronenverteilung im Abschnitt 15 Gebrauch machen.

$$\begin{vmatrix} X+4C-8B & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -8B & X+4C-16B & -16B & -8B & -8B & 0 \\ 0 & -C & X+2C-4B & B & B & -6B \\ B-C & 0 & 0 & X+2C-6B & 0 & 0 \\ B-C & 0 & 0 & 0 & X+2C-6B & 0 \\ -C & 0 & -4C & -2C & -2C & X-2C+4B \end{vmatrix} = 0 \quad (79)$$

X ist hier die Differenz zwischen dem Coulombintegral und der Energie ϵ , während C und B Austauschintegrale zwischen den Kohlenstoffatomen bzw. zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen repräsentieren.

IV. Berechnung der Elektronenverteilung

14. Elektronenverteilung eines Systems von Atomen mit je einem Valenzelektron¹

Die grundlegende Beziehung der Quantenmechanik zur Berechnung der Elektronenverteilung in stationärem Zustand ist gegeben durch

$$\psi\psi^* d\tau \quad (1)$$

Hier ist ψ eine von den Koordinaten abhängige und ψ^* die zu ψ konjugiert-komplexe Funktion. Da wir ausschließlich mit reellen Funktionen zu tun haben, kann man statt (1) auch

$$\psi\psi d\tau = \psi\psi d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \dots \quad (2)$$

¹ O. KLEMENT, *Helv. Chim. Acta*, 34, 1368, 2230 (1951).

schreiben. Das ergibt die Wahrscheinlichkeit, daß sich das erste Teilchen im Volumelement $d\tau_1$, das zweite im Volumelement $d\tau_2$ usw. befindet. Bildet man das Integral

$$d\tau_1 \int \psi^2 d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_n \quad (3)$$

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

$$\int \psi^2 d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n = 1 \quad (4)$$

Auf Grund der Beziehung (2) war es möglich, die Elektronendichteverteilung des Wasserstoffatoms und des Wasserstoffmoleküls in befriedigender Weise zu ermitteln. Deshalb soll auch hier die Elektronenverteilung organischer Moleküle nach der Gleichung (2) berechnet werden.

Um die Überlegungen konkreter zu gestalten, sollen sie an Hand eines Beispiels durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wählen wir wiederum das System von sechs Elektronen, das wir bei der Energieberechnung zur Approximation des Benzols verwendet haben.

Wählen wir aus der Gesamtheit der 15 möglichen Valenzdispositionen (Einleitung (3)) eine unabhängige Basis aus, z. B. die Basis (III. 48). Den fünf Valenzverteilungen entsprechende vollständige Moleküleigenfunktionen sind

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6!}} \sum \eta_Q Q u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)u_e(5)u_f(6) \cdot [AB][CD][EF] \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{6!}} \sum \eta_Q Q u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)u_e(5)u_f(6) \cdot [AF][BC][DE] \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6!}} \sum \eta_Q Q u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)u_e(5)u_f(6) [AD][BC][EF] \\ \psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{6!}} \sum \eta_Q Q u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)u_e(5)u_f(6) [AF][BE][CD] \\ \psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{6!}} \sum \eta_Q Q u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)u_e(5)u_f(6) [AB][CF][DE] \end{aligned} \quad (5)$$

Die Linearkombination der fünf Funktionen gibt die Eigenfunktion nullter Näherung

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4 + c_5\psi_5 \quad (6)$$

Zur Bestimmung der Koeffizienten c_i wird man in der Störungsrechnung auf das System von fünf homogenen Gleichungen (I. 33) mit den c_1, c_2, c_3, c_4, c_5 als Unbekannten geführt. Ist die Energie bekannt, so wird man die c_i durch Auflösung des homogenen Gleichungssystems berechnen können.

Dem Gleichungssystem (III. 59) entsprechende Säkular determinante (III. 60a) ergibt für die kleinste Wurzel den Wert $X = -2,6055$. Sie ist in (III. 77) auf Grund einer der Säkulargleichung äquivalenten Gleichungssystem explizite berechnet. Führen wir diesen Wert in (III. 60a) bzw. in (III. 59) ein, so erhält man dem Grundzustand entsprechende Koeffizienten der Linearkombination (6) mit den numerischen Werten $c_1 = c_2 = 1$ und $c_3 = c_4 = c_5 = -0,4343$. Hierbei wurden die ursprünglich erhaltenen c_i durch c_1 dividiert, was bei einem homogenen Gleichungssystem erlaubt ist. Man erhält also für die Eigenfunktion nullter Näherung den Ausdruck

$$\psi = \psi_1 + \psi_2 - 0,4343 (\psi_3 + \psi_4 + \psi_5) \quad (7)$$

Zur Berechnung der Elektronenverteilung bildet man gemäß (2) das Quadrat der Eigenfunktion nullter Näherung (7). Da die Eigenfunktionen $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4, \psi_5$ nicht orthogonal sind, werden auch die gemischten Produkte von Null verschieden sein, d. h.

$$\begin{aligned} \psi_2 = & \psi_1^2 + \psi_2^2 + 0,1886 (\psi_3^2 + \psi_4^2 + \psi_5^2) + 2\psi_1\psi_2 \\ & - 0,8686 (\psi_1\psi_3 + \psi_1\psi_4 + \psi_1\psi_5 + \psi_2\psi_3 + \psi_2\psi_4 + \psi_2\psi_5) \\ & + 0,3772 (\psi_3\psi_4 + \psi_3\psi_5 + \psi_4\psi_5) \end{aligned} \quad (8)$$

Für die weitere Rechnung sollen zunächst die einzelnen Glieder $\psi_i \psi_k$ auf eine handlichere Form gebracht werden. Betrachten wir zu diesem Zweck ausführlicher das Produkt $\psi_1 \psi_1$

$$\begin{aligned} \psi_1\psi_1 = & \frac{1}{\sqrt{6!}} \sum \eta_{Q'} Q' u_a u_b u_c u_d u_e u_f [AB][CD][EF] \\ & \cdot \frac{1}{\sqrt{6!}} \sum \eta_Q Q u_a u_b u_c u_d u_e u_f \cdot [AB][CD][EF] \end{aligned} \quad (9)$$

das man einfacher auch so schreiben kann

$$\psi_1\psi_1 = \frac{1}{6!} \sum \eta_Q \eta_Q (Q' u_a u_b u_c u_d u_e u_f \cdot Q u_a u_b u_c u_d u_e u_f) (Q' \varphi_1 Q \varphi_1) \quad (10)$$

Genau wie bei der Energieberechnung in (III. 15) kann die doppelte Summation durch eine einfachere ersetzt werden und gleichzeitig hebt sich der Fakultätsfaktor weg, so daß man (10) in der einfacheren Form

$$\psi_1\psi_1 = \sum \eta_Q (u_a u_b u_c u_d u_e u_f Q u_a u_b u_c u_d u_e u_f) (\varphi_1 Q \varphi_1) \quad (11)$$

schreiben kann.

Von der Gesamtheit aller Permutationen sind bei der Energieberechnung nur die identische Permutation und die Transpositionen, d. h. die einfachen Permutationen, die nur zwei Elektronen zwischen zwei Atomen vertauschen, betrachtet worden. Alle höheren Permutationen wurden vernachlässigt. Die gleiche Vereinfachung soll auch hier verwendet werden. Somit bleiben von (11) nur die folgenden übrig

$$\begin{aligned} \psi_1^2 = & u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)u_e(5)u_f(6) \cdot u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)u_e(5)u_f(6) (\varphi_1\varphi_1) \\ & - u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)u_e(5)u_f(6) \cdot u_a(2)u_b(1)u_c(3)u_d(4)u_e(5)u_f(6) (\varphi_1 t_{ab} \varphi_1) \\ & - u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)u_e(5)u_f(6) \cdot u_a(3)u_b(2)u_c(1)u_d(4)u_e(5)u_f(6) (\varphi_1 t_{ac} \varphi_1) \\ & \dots \dots \dots \end{aligned} \quad (12)$$

Es folgen noch 13 analoge Summanden mit den übrigen Transpositionen. Der erste Summand in (12) ist positiv, weil η_Q der identischen Permutation entspricht, für alle anderen Permutationen ist die Anzahl von Inversionen ungerade und somit $\eta_T = -1$.

Bezeichnen wir den Koordinatenanteil im ersten Summanden mit

$$K = u_a^2(1)u_b^2(2)u_c^2(3)u_d^2(4)u_e^2(5)u_f^2(6) \quad (13)$$

Ferner soll der Koordinatenanteil des zweiten Summanden, wo ein Elektron des Atoms A mit einem Elektron des Atoms B vertauscht ist, mit δ_{ab} , im dritten Summanden, wo die Elektronen der Atome A und C vertauscht sind, mit δ_{ac} usw. bezeichnet werden, d. h.

$$\begin{aligned} \delta_{ab} = & u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)u_e(5)u_f(6) \cdot u_a(2)u_b(1)u_c(3)u_d(4)u_e(5)u_f(6) \\ \delta_{ac} = & u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)u_e(5)u_f(6) \cdot u_a(3)u_b(2)u_c(1)u_d(4)u_e(5)u_f(6) \\ & \dots \dots \dots \\ \delta_{ef} = & u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)u_e(5)u_f(6) \cdot u_a(1)u_b(2)u_c(3)u_d(4)u_e(6)u_f(5) \end{aligned} \quad (14)$$

Damit nimmt (12) die Form (15)

(15)

$$\begin{aligned} \psi_1^2 = (\varphi_1\varphi_1)K - [& (\varphi_1t_{ab}\varphi_1)\delta_{ab} + (\varphi_1t_{ac}\varphi_1)\delta_{ac} + (\varphi_1t_{ad}\varphi_1)\delta_{ad} + (\varphi_1t_{ae}\varphi_1)\delta_{ae} + \\ & + (\varphi_1t_{af}\varphi_1)\delta_{af} + (\varphi_1t_{bc}\varphi_1)\delta_{bc} + (\varphi_1t_{bd}\varphi_1)\delta_{bd} + (\varphi_1t_{be}\varphi_1)\delta_{be} + (\varphi_1t_{bf}\varphi_1)\delta_{bf} \\ & + (\varphi_1t_{cd}\varphi_1)\delta_{cd} + (\varphi_1t_{ce}\varphi_1)\delta_{ce} + (\varphi_1t_{cf}\varphi_1)\delta_{cf} + (\varphi_1t_{de}\varphi_1)\delta_{de} + (\varphi_1t_{df}\varphi_1)\delta_{df} \\ & + (\varphi_1t_{ef}\varphi_1)\delta_{ef}] \end{aligned}$$

oder (16) an.

$$\psi_1^2 = (\varphi_1\varphi_1) K - \sum_{a,b} (\varphi_1t_{ab}\varphi_1)\delta_{ab} \quad (16)$$

Die Summation ist hier über alle Atompaare zu erstrecken.

Genau dieselben Überlegungen können aber mit allen anderen Produkten (8) durchgeführt werden. Bei allen wird zunächst die doppelte Summation durch eine einfache ersetzt und von den Permutationen sind nur die identische und die Transpositionen zu berücksichtigen. In jedem Produkt bleibt eine Koordinatenfunktion K und 15 Austauschfunktionen $\delta_{ab}, \delta_{ac}, \dots, \delta_{ef}$ übrig. Für jedes Produkt erhält man also einen Ausdruck der Form (16), den man somit in der allgemeineren für alle $\psi_i \psi_k$ gültigen Form (17)

$$\psi_i\psi_k = (\varphi_i\varphi_k) K - \sum_{a,b} (\varphi_it_{ab}\varphi_k)\delta_{ab} \quad (17)$$

schreiben kann.

Im weiteren wollen wir zur Vereinfachung, – wie das bereits bei der Energieberechnung geschehen ist –, nur die Wechselwirkungen zwischen Nachbaratomen berücksichtigen, indem wir voraussetzen, daß die sechs Elektronen des betrachteten Systems zur Approximation der Elektronenverteilung des Benzols dienen soll. Von (17), wo die Summation sich auf alle Atompaare erstreckt, bleibt (18) übrig.

$$\begin{aligned} \psi_i\psi_k = (\varphi_i\varphi_k) K - [& (\varphi_it_{ab}\varphi_k)\delta_{ab} + (\varphi_it_{bc}\varphi_k)\delta_{bc} + (\varphi_it_{cd}\varphi_k)\delta_{cd} + \\ & + (\varphi_it_{de}\varphi_k)\delta_{de} + (\varphi_it_{ef}\varphi_k)\delta_{ef} + (\varphi_it_{fa}\varphi_k)\delta_{fa}] \end{aligned} \quad (18)$$

Einführen von (18) in (8) ergibt nun

$$\begin{aligned} \psi^2 = \{ & (\varphi_1\varphi_1) K - [(\varphi_1t_{ab}\varphi_1)\delta_{ab} + (\varphi_1t_{bc}\varphi_1)\delta_{bc} + (\varphi_1t_{cd}\varphi_1)\delta_{cd} + \\ & + (\varphi_1t_{de}\varphi_1)\delta_{de} + (\varphi_1t_{ef}\varphi_1)\delta_{ef} + (\varphi_1t_{fa}\varphi_1)\delta_{fa}] \} \\ & + \{(\varphi_2\varphi_2) K - [(\varphi_2t_{ab}\varphi_2)\delta_{ab} + (\varphi_2t_{bc}\varphi_2)\delta_{bc} + (\varphi_2t_{cd}\varphi_2)\delta_{cd} + \\ & + (\varphi_2t_{de}\varphi_2)\delta_{de} + (\varphi_2t_{ef}\varphi_2)\delta_{ef} + (\varphi_2t_{fa}\varphi_2)\delta_{fa}] \} \\ & + 0,1886 \{(\varphi_3\varphi_3) K - [(\varphi_3t_{ab}\varphi_3)\delta_{ab} + (\varphi_3t_{bc}\varphi_3)\delta_{bc} + (\varphi_3t_{cd}\varphi_3)\delta_{cd} + \\ & + (\varphi_3t_{de}\varphi_3)\delta_{de} + (\varphi_3t_{ef}\varphi_3)\delta_{ef} + (\varphi_3t_{fa}\varphi_3)\delta_{fa}] \} \\ & \dots\dots\dots \end{aligned} \quad (19)$$

Die Austauschoperationen sind aber schon von der Energieberechnung (III. 51) her bekannt; dasselbe gilt für die Skalarprodukte (III. 55).

Man kennt somit alle in (19) vorkommenden Koeffizienten, deren numerische Werte aus (III. 63) abgelesen werden können.

Bezeichnen wir allgemein die Summe der Koeffizienten von K mit a_0 , die Summe der Koeffizienten von δ_{ab} mit a_1 usw., so erhält man

$$\psi^2 = a_0 K + a_1 \delta_{ab} + a_2 \delta_{bc} + \dots + a_j \delta_{ik} + \dots \quad (20)$$

oder in unserem Fall

$$\psi^2 = 5,9535 K + 2,5854 (\delta_{ab} + \delta_{bc} + \delta_{cd} + \delta_{de} + \delta_{ef} + \delta_{fa}) \quad (21)$$

Die Verteilung des i -ten Elektrons des Systems (20) erhält man nun, indem man die Koordinaten des fraglichen Teilchens festhält und über die Koordinaten aller übrigen Elektronen integriert. Auf Grund von (21) erhalten wir also die Verteilung des ursprünglich zum Atom A gehörenden ersten Elektrons $\rho(1)$, indem wir in Gleichung (21) die Koordinaten des ersten Elektrons festhalten und über die Koordinaten des zweiten, dritten, ..., sechsten Elektrons integrieren.

$$\begin{aligned} \rho(1) = & 5,9535 \left[u_a^2(1) \int u_b^2(2) d\tau_2 \int u_c^2(3) d\tau_3 \int u_d^2(4) d\tau_4 \int u_e^2(5) d\tau_5 \int u_f^2(6) d\tau_6 \right] \\ & + 2,5854 \left[u_a(1) u_b(1) \int u_a(2) u_b(2) d\tau_2 \int u_c^2(3) d\tau_3 \int u_d^2(4) d\tau_4 \int u_e^2(5) d\tau_5 \int u_f^2(6) d\tau_6 \right. \\ & + u_a^2(1) \int u_b(2) u_c(2) d\tau_2 \int u_b(3) u_c(3) d\tau_3 \int u_d^2(4) d\tau_4 \int u_e^2(5) d\tau_5 \int u_f^2(6) d\tau_6 \\ & + u_a^2(1) \int u_b^2(2) d\tau_2 \int u_c(3) u_d(3) d\tau_3 \int u_c(4) u_d(4) d\tau_4 \int u_e^2(5) d\tau_5 \int u_f^2(6) d\tau_6 \\ & + u_a^2(1) \int u_b^2(2) d\tau_2 \int u_c^2(3) d\tau_3 \int u_d(4) u_e(4) d\tau_4 \int u_d(5) u_e(5) d\tau_5 \int u_f^2(6) d\tau_6 \\ & + u_a^2(1) \int u_b^2(2) d\tau_2 \int u_c^2(3) d\tau_3 \int u_d^2(4) d\tau_4 \int u_e(5) u_f(5) d\tau_5 \int u_e(6) u_f(6) d\tau_6 \\ & \left. + u_f(1) u_a(1) \int u_b^2(2) d\tau_2 \int u_c^2(3) d\tau_3 \int u_d^2(4) d\tau_4 \int u_e^2(5) d\tau_5 \int u_f(6) u_a(6) d\tau_6 \right] \end{aligned} \quad (22)$$

Auf analoge Weise bekommt man die Verteilung des ursprünglich zum Atom B gehörenden zweiten Elektrons, indem man in (20) die Koordinaten des zweiten Elektrons festhält und über alle übrigen Elektronen integriert.

$$\begin{aligned} \rho(2) = & 5,9535 \left[\int u_a^2(1) d\tau_1 \cdot u_b^2(2) \int u_c^2(3) d\tau_3 \int u_d^2(4) d\tau_4 \int u_e^2(5) d\tau_5 \int u_f^2(6) d\tau_6 \right] \\ & + 2,5854 \left[\int u_a(1) u_b(1) d\tau_1 \cdot u_a(2) u_b(2) \int u_c^2(3) d\tau_3 \int u_d^2(4) d\tau_4 \int u_e^2(5) d\tau_5 \int u_f^2(6) d\tau_6 \right. \\ & + \int u_a^2(1) d\tau_1 \cdot u_b(2) u_c(2) \int u_b(3) u_c(3) d\tau_3 \int u_d^2(4) d\tau_4 \int u_e^2(5) d\tau_5 \int u_f^2(6) d\tau_6 \\ & \left. + \int u_a^2(1) d\tau_1 \cdot u_b^2(2) \int u_c(3) u_d(3) d\tau_3 \int u_c(4) u_d(4) d\tau_4 \int u_e^2(5) d\tau_5 \int u_f^2(6) d\tau_6 \right] \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned}
& + \int u_a^2(1) d\tau_1 \cdot u_b^2(2) \int u_c^2(3) d\tau_3 \int u_d(4) u_e(4) d\tau_4 \int u_d(5) u_e(5) d\tau_5 \int u_f^2(6) d\tau_6 \\
& + \int u_a^2(1) d\tau_1 \cdot u_b^2(2) \int u_c^2(3) d\tau_3 \int u_d^2(4) d\tau_4 \int u_e(5) u_f(5) d\tau_5 \int u_e(6) u_f(6) d\tau_6 \\
& + \int u_a(1) u_f(1) d\tau_1 \cdot u_b^2(2) \int u_c^2(3) d\tau_3 \int u_d^2(4) d\tau_4 \int u_e^2(5) d\tau_5 \int u_a(6) u_f(6) d\tau_6]
\end{aligned}$$

Entsprechend müssen die Integrationen der anderen vier Elektronen, die ursprünglich zu den Atomen C, D, E und F gehören, durchgeführt werden. Wie man ohne weiteres feststellen kann, erhält man die erste Zeile von (22) durch Integration des ersten Summanden in (21), die zweite Zeile von (22) durch Integration des zweiten Summanden in (21) usw.; dieselbe Bemerkung gilt auch für (23).

Die einvalentigen Atomeigenfunktionen $u_a(1)$, $u_b(2)$, $u_c(3)$, $u_d(4)$, $u_e(5)$, $u_f(6)$ können als normiert vorausgesetzt werden, dann sind alle Integrale vom Typus $\int u_i^2(k) d\tau_k$ gleich der Einheit. Die übrigen Integrale sollen wie bei der Energieberechnung mit

$$\begin{aligned}
\Delta_{ab} &= \int u_a(1) u_b(1) d\tau_1 \int u_a(2) u_b(2) d\tau_2 \\
\Delta_{bc} &= \int u_b(2) u_c(2) d\tau_2 \int u_b(3) u_c(3) d\tau_3 \\
&\dots\dots\dots \\
\Delta_{fa} &= \int u_f(6) u_a(6) d\tau_6 \int u_f(1) u_a(1) d\tau_1
\end{aligned} \tag{24}$$

bezeichnet werden. Damit bekommt man aus (22), (23) und gemäß den entsprechenden Ergebnissen der Elektronen 3, 4, 5, 6 einen Ausdruck $\bar{\rho}(r)$, der die Elektronenverteilung unseres Benzolmodells repräsentiert, wobei die Numerierung der Elektronen weggelassen ist.

$$\begin{aligned}
\bar{\rho}(r) &= 5,9535(u_a^2 + u_b^2 + u_c^2 + u_d^2 + u_e^2 + u_f^2) \\
&+ 2,5854 (2u_a u_b \sqrt{\Delta_{ab}} + u_c^2 \Delta_{ab} + u_d^2 \Delta_{ab} + u_e^2 \Delta_{ab} + u_f^2 \Delta_{ab} \\
&\quad + u_a^2 \Delta_{bc} + 2u_b u_c \sqrt{\Delta_{bc}} + u_d^2 \Delta_{bc} + u_e^2 \Delta_{bc} + u_f^2 \Delta_{bc} \\
&\quad + u_a^2 \Delta_{cd} + u_b^2 \Delta_{cd} + 2u_c u_d \sqrt{\Delta_{cd}} + u_e^2 \Delta_{cd} + u_f^2 \Delta_{cd} \\
&\quad + u_a^2 \Delta_{de} + u_b^2 \Delta_{de} + u_c^2 \Delta_{de} + 2u_d u_e \sqrt{\Delta_{de}} + u_f^2 \Delta_{de} \\
&\quad + u_a^2 \Delta_{ef} + u_b^2 \Delta_{ef} + u_c^2 \Delta_{ef} + u_d^2 \Delta_{ef} + 2u_e u_f \sqrt{\Delta_{ef}} \\
&\quad + 2u_a u_f \sqrt{\Delta_{af}} + u_b^2 \Delta_{af} + u_c^2 \Delta_{af} + u_d^2 \Delta_{af} + u_e^2 \Delta_{af})
\end{aligned} \tag{25}$$

Um die endgültige Elektronenverteilung $\rho(r)$ zu erhalten, muß $\bar{\rho}(r)$ allerdings noch mit dem Normierungsfaktor $1/N$ und der Anzahl Elektronen 6 multipliziert werden, d. h.

$$\rho(r) = \frac{6}{N} \bar{\rho}(r) \quad (26)$$

Zur Ermittlung von $N = \int \bar{\rho}(r) dr$, ist noch eine Integration von $\bar{\rho}(r)$ über den Raum erforderlich, indem man gleichzeitig die Normierung der u_a^2, u_b^2, \dots und die Ausdrücke (24) berücksichtigt. Für N erhält man

$$N = 6[5,9535 + 2,5854 (\Delta_{ab} + \Delta_{bc} + \Delta_{cd} + \Delta_{de} + \Delta_{ef} + \Delta_{fa})] \quad (27)$$

Die auf diese Weise erhaltene Elektronendichte $\rho(r)$ repräsentiert die kontinuierliche Elektronenverteilung des auf sechs einvalentige Atome reduzierten Benzols. Man könnte damit ein dem Röntgendiagramm ähnliches Höhenschichtlinienbild aufstellen. Doch ist die numerische Berechnung der kontinuierlichen Verteilung angesichts der zahlreichen Vernachlässigungen, die gemacht worden sind, nicht von großem Interesse. Nützlicher erscheint vom Standpunkt der Chemie die Berechnung einer diskreten Elektronenformel.

Diese kann aus der kontinuierlichen Verteilung (26) respektive (25) erhalten werden. In (25) ist u_a nämlich im wesentlichen nur an der Stelle vom Atom A von Null verschieden, u_b ist ebenfalls hauptsächlich an der Stelle des Atoms B von Null verschieden usw. Andererseits stellt $u_a u_b$ eine Austauschladung zwischen den Atomen A und B dar, $u_b u_c$ eine Austauschladung zwischen den Atomen B und C usw., die für die Bindung dieser Atome verantwortlich sind. Wir können somit grob eine Elektronenverteilung angeben, indem wir (26) bzw. (25) über den Raum integrieren und die dabei von u_a^2 herrührenden Anteile mit $\rho(A)$ bezeichnen und die Elektronenzahl am Atom A nennen. Analog erhält man die Elektronenzahlen $\rho(B), \rho(C) \dots$ der anderen Atome B, C, ... aus u_b^2, u_c^2, \dots . Der von $u_a u_b$ herrührende Teil $\rho(AB)$ wird die Austauschladung zwischen A und B sein, dementsprechend man aus $u_b u_c$ die Austauschladung $\rho(BC)$ zwischen B und C usw. erhält. Auf diese Weise entstehen zwei Arten von Indizes: der Atomindex $\rho(I)$ und der Bindungsindex $\rho(IK)$. Aus (26) erhält man somit für das Benzol als Sechselektronensystem betrachtet

$$\begin{aligned} \rho(A) &= \frac{6}{N} [5,9535 + 2,5854 (\Delta_{bc} + \Delta_{cd} + \Delta_{de} + \Delta_{ef})] \\ \rho(B) &= \frac{6}{N} [5,9535 + 2,5854 (\Delta_{cd} + \Delta_{de} + \Delta_{ef} + \Delta_{fa})] \\ &\dots\dots\dots \\ \rho(AB) &= \frac{6}{N} \cdot 2 \cdot 2,5854 \Delta_{ab} \\ \rho(BC) &= \frac{6}{N} \cdot 2 \cdot 2,5854 \Delta_{bc} \end{aligned} \quad (28)$$

Nun sind aber die Integrale Δ_{ik} Funktionen der Atomabstände, die in unserem Benzolmodell gleich groß sind. Dementsprechend haben wir

$$\Delta_{ab} = \Delta_{bc} = \Delta_{cd} = \Delta_{de} = \Delta_{ef} = \Delta_{fa} \quad (29)$$

Mit (29) kann (27) jetzt einfacher auch so geschrieben werden

$$N = 6 [5,9535 + 15,5124 \Delta] \quad (27a)$$

Die Atom- und Bindungsindizes des Benzols (28) nehmen dann ebenfalls die einfachere Form (28a) an.

$$\begin{aligned} \rho(A) &= \frac{5,9535 + 10,3416 \Delta}{5,9535 + 15,5124 \Delta} = \frac{1 + 1,737 \Delta}{1 + 2,606 \Delta} = 0,854 \\ \rho(B) &= \frac{5,9535 + 10,3416 \Delta}{5,9535 + 15,5124 \Delta} = \frac{1 + 1,737 \Delta}{1 + 2,606 \Delta} = 0,854 \\ \dots\dots\dots & \\ \rho(AB) &= \frac{5,1708 \Delta}{5,9535 + 15,5124 \Delta} = \frac{0,869 \Delta}{1 + 2,606 \Delta} = 0,146 \\ \rho(BC) &= \frac{5,1708 \Delta}{5,9535 + 15,5124 \Delta} = \frac{0,869 \Delta}{1 + 2,606 \Delta} = 0,146 \\ \dots\dots\dots & \end{aligned} \quad (28a)$$

Selbstverständlich sind alle Atomindizes einerseits und alle Bindungsindizes andererseits gleich groß. Ferner muß die Summe der Bindungs- und Atomindizes gleich der Gesamtzahl der Elektronen des betrachteten Systems sein, d. h.

$$\begin{aligned} &\rho(A) + \rho(B) + \rho(C) + \rho(D) + \rho(E) + \rho(F) \\ &+ \rho(AB) + \rho(BC) + \rho(CD) + \rho(DE) + \rho(EF) + \rho(FA) = 6 \end{aligned} \quad (30)$$

Das ist in (28a) tatsächlich der Fall.

Es sei ferner bemerkt, daß das in den Ausdrücken (28a) vorkommende Δ unbekannt ist. Sein Wert liegt zwischen 0 und 1. Falls man Δ unbedingt numerisch ausdrücken will, so kann z. B. $\Delta = 0,3$ gesetzt werden, was uns ein vernünftiger Wert erscheint. Doch spielt diese Unbestimmtheit weiter gar keine große Rolle, weil Δ nur auf den Absolutwert, nicht aber auf die Relativwerte der Indizes einen Einfluß hat. Für die Chemie sind aber die Relativwerte von Wichtigkeit, wie z. B. bei der inneren Energie in der Thermodynamik.

Aus der obigen Ermittlung der Elektronenverteilung des Sechs-

$$\rho(AB) = \frac{2n a_1 \Delta_{ab}}{N}$$

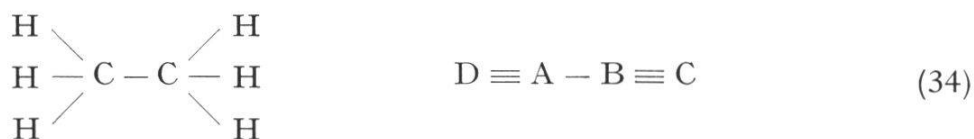
$$\rho(BC) = \frac{2n a_2 \Delta_{bc}}{N}$$

.....

*15. Elektronenverteilung eines Systems von Atomen
mit einem und mehreren Elektronen ¹*

Die im vorigen Abschnitt erhaltene Elektronenverteilung auf Grund eines Systems von einvalentigen Atomen kann selbstverständlich nur als eine erste Approximation der wirklichen Elektronendichte betrachtet werden. Die vollständige Berechnung mit allen Elektronen ist allerdings meistens recht kompliziert. Will man aber eine Elektronendichte erhalten, die als Grundlage für die Interpretation der Eigenschaften chemischer Moleküle dienen soll, so ist man gezwungen, trotz rechnerischer Komplikationen die Verteilung auf Grund aller Valenzelektronen zu ermitteln. Wir wollen deshalb die Berechnung der Elektronenverteilung auch für den allgemeinen Fall, also für den Fall von Systemen, bestehend aus ein- und mehrelektronigen Atomen, entwickeln.

Die Überlegungen sollen auch hier an Hand eines Beispiels, nämlich des Äthans, durchgeführt werden. Dieses Molekül, bestehend aus sechs Wasserstoffatomen und zwei Kohlenstoffatomen, kann wie das Äthylen im Abschnitt 14 durch das einfachere System von zwei viervalentigen Atomen A,B und zwei dreivalentigen Atomen C,D (34) ersetzt werden.



Die Rechnungen werden dadurch wesentlich einfacher. Während nämlich die ursprüngliche Basis des Äthans aus 20 Valenzdispositionen besteht, enthält die neue Basis nur 4 Valenzdispositionen.

Die den vier Atomen A,B,C,D entsprechenden Koordinateneigenfunktionen bezeichnen wir mit

¹ O. KLEMENT, *Helv. Chim. Acta*, 36, 691 (1953), 42, 1332 (1959).

$$\begin{aligned}
A &: u_a(1,2,3,4) \\
B &: u_b(5,6,7,8) \\
C &: u_c(9,10,11) \\
D &: u_d(12,13,14)
\end{aligned} \tag{35}$$

Die Zahlen sind Abkürzungen für die drei Ortskoordinaten der betreffenden Elektronen.

Die Atomeigenfunktionen (35) sind antisymmetrisch in allen ihren Elektronen. Aus Zweckmäßigkeitsgründen wollen wir sie in der bekannten Determinantenform (I. 40) schreiben.

$$u_a(1,2,3,4) = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} v_1(1) & v_1(2) & v_1(3) & v_1(4) \\ v_2(1) & v_2(2) & v_2(3) & v_2(4) \\ v_3(1) & v_3(2) & v_3(3) & v_3(4) \\ v_4(1) & v_4(2) & v_4(3) & v_4(4) \end{vmatrix} \tag{36}$$

Die Atomeigenfunktion $u_a(1,2,3,4)$ wurde hier aus Einelektron-eigenfunktionen $v_i(i)$ aufgebaut. Diese seien orthogonal und normiert. Die Zahlen in den Klammern bedeuten wiederum die drei Ortskoordinaten, während die Indizes 1, 2, 3, 4 als Abkürzungen für die drei Quantenzahlen des betreffenden Quantenzustandes zu betrachten sind. $\frac{1}{\sqrt{4!}}$ ist der Normierungsfaktor. Entsprechende Determinantenausdrücke gelten für die anderen Atomeigenfunktionen (35).

Die Moleküleigenfunktionen (37), die den vier Valenzdispositionen entsprechen, werden 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 (II. 26) bringt.

$$\begin{aligned}
\psi_1 &= \sqrt{\frac{4! 4! 3! 3!}{14!}} \sum \eta_Q Q u_a(1,2,3,4) u_b(5,6,7,8) u_c(9,10,11) u_d(12,13,14) \\
&\quad \cdot [AB] [AD]^3 [CB]^3 \\
\psi_2 &= \sqrt{\frac{4! 4! 3! 3!}{14!}} \sum \eta_Q Q u_a(1,2,3,4) u_b(5,6,7,8) u_c(9,10,11) u_d(12,13,14) \\
&\quad \cdot [AB]^2 [AD]^2 [CB]^2 [CD] \\
\psi_3 &= \sqrt{\frac{4! 4! 3! 3!}{14!}} \sum \eta_Q Q u_a(1,2,3,4) u_b(5,6,7,8) u_c(9,10,11) u_d(12,13,14) \\
&\quad \cdot [AB]^3 [AD] [CB] [CD]^2 \\
\psi_4 &= \sqrt{\frac{4! 4! 3! 3!}{14!}} \sum \eta_Q Q u_a(1,2,3,4) u_b(5,6,7,8) u_c(9,10,11) u_d(12,13,14) \\
&\quad \cdot [AB]^4 [CD]^3
\end{aligned} \tag{37}$$

Die entsprechende Eigenfunktion nullter Näherung lautet

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4 \quad (38)$$

Wie bei einvalentigen Atomen bildet man dann

$$\psi^2 = c_1^2\psi_1^2 + 2c_1c_2\psi_1\psi_2 + \dots \quad (39)$$

Betrachten wir im einzelnen eines dieser Produkte, z. B. ψ_1^2 . Man erhält hier zunächst einen dem (9) analogen Ausdruck, wo die doppelte Summation durch eine einfache ersetzt wird und gleichzeitig sich der Fakultätsfaktor weg hebt. Es bleibt somit eine Beziehung übrig, die formell der Relation (11) entspricht, nämlich

$$\psi_1\psi_1 = \sum \eta_Q(u_a u_b u_c u_d \cdot Q u_a u_b u_c u_d) (\varphi_1 Q \varphi_1) \quad (40)$$

Von den Permutationen sollen auch hier nur die Identität und die Transpositionen berücksichtigt werden. Dann bleiben von (40) folgende Anteile übrig:

$$\begin{aligned} K &= u_a(1,2,3,4)u_b(5,6,7,8)u_c(9,10,11)u_d(12,13,14) \cdot \\ &\quad u_a(1,2,3,4)u_b(5,6,7,8)u_c(9,10,11)u_d(12,13,14) \\ \delta_{ab} &= u_a(1,2,3,4)u_b(5,6,7,8)u_c(9,10,11)u_d(12,13,14) \\ &\quad T_{ab} u_a(1,2,3,4)u_b(5,6,7,8)u_c(9,10,11)u_d(12,13,14) \\ \delta_{ad} &= u_a(1,2,3,4)u_b(5,6,7,8)u_c(9,10,11)u_d(12,13,14) \\ &\quad T_{ad} u_a(1,2,3,4)u_b(5,6,7,8)u_c(9,10,11)u_d(12,13,14) \\ \delta_{bc} &= u_a(1,2,3,4)u_b(5,6,7,8)u_c(9,10,11)u_d(12,13,14) \\ &\quad T_{bc} u_a(1,2,3,4)u_b(5,6,7,8)u_c(9,10,11)u_d(12,13,14) \end{aligned} \quad (41)$$

Die T_{ab} , T_{ad} , T_{bc} repräsentieren hier Transpositionen von nur zwei Elektronen zwischen den Atomen A und B, A und D, B und C. Im ganzen gibt es 4.4 Transpositionen, die ein Elektron des Atoms A mit einem Elektron des Atoms B vertauschen, ferner sind 3.4 Transpositionen zwischen A und D und ebensoviele zwischen den Atomen B und C möglich. Wie bei der Energieberechnung ist es auch hier gleichgültig, welche Transposition für ein bestimmtes Atompaar gewählt wird. Deshalb kann der Koordinatenanteil, der sich in (40) auf die Vertauschung zweier Elektronen zwischen den Atomen A und B bezieht, wie bei einvalentigen Atomen (14) einfach mit δ_{ab} bezeichnet werden. Analoges gilt für die anderen Koordinatenanteile. Der der identischen Permutation entsprechende Koordinatenanteil ist auch hier mit K bezeichnet.

Die Produkte der zweiten Klammer in (40), d. h. die Koeffizienten von K , δ_{ab} , δ_{ad} , δ_{bc} müssen noch auf mehrvalentige Atome erweitert werden. Für die Identität, d. h. für $Q = I$, erhält man einfach ein Produkt der Spinfunktionen $(\varphi_1\varphi_1)$.

Für die Vertauschung eines Elektrons des Atoms A mit einem Elektron des Atoms B, also für $Q = T_{ab}$, können wir $(\varphi_1 T_{ab} \varphi_1)$ schreiben. Im Fall des Atompaars A und B sind aber 4.4 solche Koeffizienten zu berücksichtigen, nämlich

$$\begin{aligned} & (\varphi_1 T_{15} \varphi_1) + (\varphi_1 T_{16} \varphi_1) + (\varphi_1 T_{17} \varphi_1) + (\varphi_1 T_{18} \varphi_1) + \dots \\ & \dots + (\varphi_1 T_{45} \varphi_1) + (\varphi_1 T_{46} \varphi_1) + (\varphi_1 T_{47} \varphi_1) + (\varphi_1 T_{48} \varphi_1) = \sum_{T_{ab}} (\varphi_1 T_{ab} \varphi_1) \end{aligned} \quad (42)$$

wobei das erste Glied die Vertauschung des ersten Elektrons des Atoms A mit dem Elektron 5 des Atoms B zum Ausdruck bringt. Das letzte Glied repräsentiert die Vertauschung des Elektrons 4 vom Atom A mit dem Elektron 8 vom Atom B.

Da die Vertauschungen zweier Elektronen zwischen zwei Atomen wiederum gleichwertig sind, kann man zur Vereinfachung von (42) die Summe aller dieser Vertauschungen mit t_{ab} bezeichnen, also $t_{ab} = \sum T_{ab}$ setzen. Dann wird der Koeffizient von δ_{ab} einfach $(\varphi_1 t_{ab} \varphi_1)$ sein. Entsprechendes gilt natürlich auch für die Atompaare A und D, B und C.

Fassen wir nun alle Teilergebnisse zusammen, so erhält man für (40) den Ausdruck

$$\psi_1\psi_1 = (\varphi_1\varphi_1) K - [(\varphi_1 t_{ab} \varphi_1) \delta_{ab} + (\varphi_1 t_{ad} \varphi_1) \delta_{ad} + (\varphi_1 t_{bc} \varphi_1) \delta_{bc}] \quad (43)$$

Die hier vorkommenden $(\varphi_1\varphi_1)$, $(\varphi_1 t_{ab} \varphi_1)$, ... sind identisch mit denjenigen, welche bei der Energieberechnung auftreten. Sie werden somit nach dem dort angegebenen Verfahren berechnet. Ganz ähnlich erfolgt die Berechnung der anderen Produkte $\psi_i \psi_k$ in (39).

Führt man die so erhaltenen Ergebnisse in (39) ein, so erhält man

$$\begin{aligned} \psi^2 = & c_1^2 [K (\varphi_1\varphi_1) - \{\delta_{ab} (\varphi_1 t_{ab} \varphi_1) + \delta_{ad} (\varphi_1 t_{ad} \varphi_1) + \delta_{bc} (\varphi_1 t_{bc} \varphi_1)\}] \\ & + 2c_1 c_2 [K (\varphi_1\varphi_2) - \{\delta_{ab} (\varphi_1 t_{ab} \varphi_2) + \delta_{ad} (\varphi_1 t_{ad} \varphi_2) + \delta_{bc} (\varphi_1 t_{bc} \varphi_2)\}] \\ & \dots \dots \dots \end{aligned} \quad (44)$$

bzw.

$$\psi^2 = a_0 K + a_1 \delta_{ab} + a_2 \delta_{bc} + a_3 \delta_{ad} \quad (45)$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{3!} \int [v_{12}(12)A_{12,12} - v_{13}(12)A_{13,12} + v_{14}(12)A_{14,12}]^2 u_a^2(1,2,3,4) \\
& \quad u_b^2(5,6,7,8)u_c^2(9,10,11) d\tau_1 \dots d\tau_{11}d\tau_{13}d\tau_{14} \\
& \dots\dots\dots
\end{aligned}$$

Im ersten Integral, wo das Elektron 1 festgehalten ist, wurde die Determinante (36) 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 ihre Elektronen integrieren. So ergibt sich nach dem oben angegebenen Determinantensatz der Faktor $3!$. Die übrigen Funktionen u_b^2 , u_c^2 , u_d^2 werden als normiert vorausgesetzt und ergeben die Einheit. Das Ergebnis der Integrationen über die Elektronen 2 bis 14 ist der erste Klammerausdruck in (54). Im zweiten Integral (52) wird das Elektron 2 festgehalten und dementsprechend ist die Determinante (36) von u_a nach der zweiten Kolonne entwickelt worden. Die Integration über die Elektronen 1,3,4 ergibt den Faktor $3!$. Das Ergebnis beim Festhalten des Elektrons 2 ist in (54) durch den zweiten Klammerausdruck gegeben. Analoge Überlegungen gelten beim Festhalten der anderen Elektronen.

Somit erhält man für K als Resultat der verschiedenen Integrationen beim Festhalten der einzelnen Elektronen 1,2, ...,14

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{4} [v_1^2(1) + v_2^2(1) + v_3^2(1) + v_4^2(1)] + \frac{1}{4} [v_1^2(2) + v_2^2(2) + v_3^2(2) + v_4^2(2)] \\
& + \frac{1}{4} [v_1^2(3) + v_2^2(3) + v_3^2(3) + v_4^2(3)] + \frac{1}{4} [v_1^2(4) + v_2^2(4) + v_3^2(4) + v_4^2(4)] \\
& + \frac{1}{4} [v_5^2(5) + v_6^2(5) + v_7^2(5) + v_8^2(5)] + \frac{1}{4} [v_5^2(6) + v_6^2(6) + v_7^2(6) + v_8^2(6)] \\
& + \frac{1}{4} [v_5^2(7) + v_6^2(7) + v_7^2(7) + v_8^2(7)] + \frac{1}{4} [v_5^2(8) + v_6^2(8) + v_7^2(8) + v_8^2(8)] \quad (54) \\
& + \frac{1}{3} [v_9^2(9) + v_{10}^2(9) + v_{11}^2(9)] \quad + \frac{1}{3} [v_9^2(10) + v_{10}^2(10) + v_{11}^2(10)] \\
& + \frac{1}{3} [v_9^2(11) + v_{10}^2(11) + v_{11}^2(11)] \quad + \frac{1}{3} [v_{12}^2(12) + v_{13}^2(12) + v_{14}^2(12)] \\
& + \frac{1}{3} [v_{12}^2(13) + v_{13}^2(13) + v_{14}^2(13)] \quad + \frac{1}{3} [v_{12}^2(14) + v_{13}^2(14) + v_{14}^2(14)]
\end{aligned}$$

Mit Hilfe des obigen Determinantensatzes soll jetzt noch die Berechnung des Austausches δ_{ab} durchgeführt werden. Zu diesem Zweck verwenden wir die vier ersten Faktoren von (47a) in der Determinantenform, indem man gleichzeitig jeden nach der ersten Kolonne entwickelt.

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{4! \cdot 4!} \int [v_1(1)A_{1,1} - v_2(1)A_{2,1} + v_3(1)A_{3,1} - v_4(1)A_{4,1}] \\
& \quad [v_1(5)A_{1,5} - v_2(5)A_{2,5} + v_3(5)A_{3,5} - v_4(5)A_{4,5}] \\
& \quad [v_5(5)A_{5,5} - v_6(5)A_{6,5} + v_7(5)A_{7,5} - v_8(5)A_{8,5}] \\
& \quad [v_5(1)A_{5,1} - v_6(1)A_{6,1} + v_7(1)A_{7,1} - v_8(1)A_{8,1}] \\
& \quad \cdot u_c^2(9,10,11)u_d^2(12,13,14) d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_{14}
\end{aligned} \tag{55}$$

Die Integrationen über die Elektronen 9 bis 14 sind ohne weiteres durchführbar, da u_c^2 und u_d^2 ja die Einheit ergeben. Mit Ausnahme des ersten, das wir ja festhalten müssen, und des fünften Elektrons können wir ohne Schwierigkeit auch über die übrigen integrieren, falls man beachtet, daß die Adjunkten der ersten und zweiten Klammer einerseits und diejenigen der dritten und vierten andererseits Funktionen derselben Koordinaten sind. In beiden Fällen erhält man als Resultat $3!$. Somit läßt sich (55) folgendermaßen umformen:

$$\begin{aligned}
& \frac{3! \cdot 3!}{4! \cdot 4!} \int [v_1(1)v_1(5) + v_2(1)v_2(5) + v_3(1)v_3(5) + v_4(1)v_4(5)] \\
& \quad [v_5(5)v_5(1) + v_6(5)v_6(1) + v_7(5)v_7(1) + v_8(5)v_8(1)] d\tau_5
\end{aligned} \tag{56}$$

Wenn wir nun das Integral über das Elektron 5 in (56) mit

$$\sqrt{\Delta_{ik}} = \int v_i(5)v_k(5)d\tau_5$$

bezeichnen, so entsteht für den Austausch des ersten und fünften Elektrons zwischen den Atomen A und B beim Festhalten des ersten Elektrons der Ausdruck

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{4 \cdot 4} [v_1v_5 \sqrt{\Delta_{15}} + v_2v_5 \sqrt{\Delta_{25}} + v_3v_5 \sqrt{\Delta_{35}} + v_4v_5 \sqrt{\Delta_{45}} \\
& \quad + v_1v_6 \sqrt{\Delta_{16}} + v_2v_6 \sqrt{\Delta_{26}} + v_3v_6 \sqrt{\Delta_{36}} + v_4v_6 \sqrt{\Delta_{46}} \\
& \quad + v_1v_7 \sqrt{\Delta_{17}} + v_2v_7 \sqrt{\Delta_{27}} + v_3v_7 \sqrt{\Delta_{37}} + v_4v_7 \sqrt{\Delta_{47}} \\
& \quad + v_1v_8 \sqrt{\Delta_{18}} + v_2v_8 \sqrt{\Delta_{28}} + v_3v_8 \sqrt{\Delta_{38}} + v_4v_8 \sqrt{\Delta_{48}}] \\
& = \frac{1}{4 \cdot 4} \sum_{i=1}^4 \sum_{k=5}^8 v_i(1)v_k(1)\sqrt{\Delta_{ik}}
\end{aligned} \tag{57}$$

Der nächste Schritt betrifft die Berechnung von (47b) beim Festhalten des zweiten Elektrons. Dazu entwickelt man die Determinantenausdrücke des ersten und dritten Faktors nach der ersten und zweiten Spalte, während der zweite und vierte Faktor wie vorher nach der ersten Spalte entwickelt werden.

(58)

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{4! 4!} \int \left[\begin{aligned} & \left| \begin{array}{cc} v_1(1) & v_1(2) \\ v_2(1) & v_2(2) \end{array} \right| B_{12} - \left| \begin{array}{cc} v_1(1) & v_1(2) \\ v_3(1) & v_3(2) \end{array} \right| B_{13} + \left| \begin{array}{cc} v_1(1) & v_1(2) \\ v_4(1) & v_4(2) \end{array} \right| B_{14} + \left| \begin{array}{cc} v_2(1) & v_2(2) \\ v_3(1) & v_3(2) \end{array} \right| B_{23} \\ & - \left| \begin{array}{cc} v_2(1) & v_2(2) \\ v_4(1) & v_4(2) \end{array} \right| B_{24} - \left| \begin{array}{cc} v_3(1) & v_3(2) \\ v_4(1) & v_4(2) \end{array} \right| B_{34} \left[\left| \begin{array}{cc} v_1(5) & v_1(2) \\ v_2(5) & v_2(2) \end{array} \right| B_{12} - \left| \begin{array}{cc} v_1(5) & v_1(2) \\ v_3(5) & v_3(2) \end{array} \right| B_{13} \right. \\ & \left. + \left| \begin{array}{cc} v_1(5) & v_1(2) \\ v_4(5) & v_4(2) \end{array} \right| B_{14} + \left| \begin{array}{cc} v_2(5) & v_2(2) \\ v_3(5) & v_3(2) \end{array} \right| B_{23} - \left| \begin{array}{cc} v_2(5) & v_2(2) \\ v_4(5) & v_4(2) \end{array} \right| B_{24} + \left| \begin{array}{cc} v_3(5) & v_3(2) \\ v_4(5) & v_4(2) \end{array} \right| B_{34} \right] \\ & \cdot [v_5(5)A_{55} - v_6(5)A_{65} + v_7(5)A_{75} - v_8(5)A_{85}] \\ & [v_5(1)A_{51} - v_6(1)A_{61} + v_7(1)A_{71} - v_8(1)A_{81}] \\ & u_c^2(9,10,11)u_d^2(12,13,14) d\tau_1 d\tau_3 d\tau_4 \dots d\tau_{14} \end{aligned} \right]
\end{aligned}$$

Die Integration von u_c^2 und u_d^2 ergibt die Einheit. Die Adjunkten A_{ik} sind Funktionen der Elektronen 6, 7 und 8, über die man integrieren kann, wobei als Resultat $3!$ sich ergibt. Die Ausdrücke in den großen eckigen Klammern sind Kompositionen der Minoren zweiten Grades mit ihren Adjunkten; diese sind von der ersten und zweiten Kolonne unabhängig, sie sind Funktionen der Koordinaten der Elektronen 3 und 4. Bildet man das Produkt der großen eckigen Klammerausdrücke und integriert über die Elektronen 3 und 4, so entsteht, gemäß dem oben angegebenen Determinantensatz, $2!$. Aus (58) erhält man somit

$$\begin{aligned}
& \frac{3! 2!}{4! 4!} \int [v_1(1)v_2(2)v_1(5)v_2(2) - v_1(2)v_2(1)v_1(5)v_2(2) \\ & - v_1(1)v_2(2)v_1(2)v_2(5) + v_1(2)v_2(1)v_1(2)v_2(5) \\ & + v_1(1)v_3(2)v_1(5)v_3(2) - v_1(2)v_3(1)v_1(5)v_3(2) \\ & - v_1(1)v_3(2)v_1(2)v_3(5) + v_1(2)v_3(1)v_1(2)v_3(5) \\ & + v_1(1)v_4(2)v_1(5)v_4(2) - v_1(2)v_4(1)v_1(5)v_4(2) \\ & - v_1(1)v_4(2)v_1(2)v_4(5) + v_1(2)v_4(1)v_1(2)v_4(5) \\ & + v_2(1)v_3(2)v_2(5)v_3(2) - v_2(2)v_3(1)v_2(5)v_3(2) \\ & - v_2(1)v_3(2)v_2(2)v_3(5) + v_2(2)v_3(1)v_2(2)v_3(5) \\ & + v_2(1)v_4(2)v_2(5)v_4(2) - v_2(2)v_4(1)v_2(5)v_4(2) \\ & - v_2(1)v_4(2)v_2(2)v_4(5) + v_2(2)v_4(1)v_2(2)v_4(5) \\ & + v_3(1)v_4(2)v_3(5)v_4(2) - v_3(2)v_4(1)v_3(5)v_4(2) \\ & - v_3(1)v_4(2)v_3(2)v_4(5) + v_3(2)v_4(1)v_3(2)v_4(5)] \\ & [v_5(5)v_5(1) + v_6(5)v_6(1) + v_7(5)v_7(1) + v_8(5)v_8(1)] d\tau_1 d\tau_3
\end{aligned} \tag{59}$$

Diese können wir auch einfacher in der Summenform (60) schreiben

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{4 \cdot 4 \cdot 3} \int \sum_{i=1}^3 \sum_{\substack{k=2 \\ i < k}}^4 \sum_{j=5}^8 [v_i(1)v_j(1)v_i(5)v_j(5)v_k^2(2) \\ & - v_k(1)v_j(1)v_i(5)v_j(5)v_i(2)v_k(2) \\ & - v_i(1)v_j(1)v_k(5)v_j(5)v_k(2)v_i(2) \\ & + v_k(1)v_j(1)v_k(5)v_j(5)v_i^2(2)] d\tau_1 d\tau_2
\end{aligned} \tag{60}$$

Bezeichnen wir die Integrale über die Elektronen 1 und 5 mit

$$\begin{aligned}\Delta_{ij} &= \int v_i(1)v_j(1)v_i(5)v_j(5)d\tau_1d\tau_2 \\ \Delta_{kj} &= \int v_k(1)v_j(1)v_k(5)v_j(5)d\tau_1d\tau_2\end{aligned}\quad (61)$$

so erhält man schließlich für die Integration von (47b) beim Festhalten des zweiten Elektrons

$$\frac{1}{4 \cdot 4 \cdot 3} \sum_{\substack{i=1 \\ i < k}}^3 \sum_{k=2}^4 \sum_{j=5}^8 \Delta_{ij}v_k^2(2) - \sqrt{\Delta_{kj}}\sqrt{\Delta_{ij}} v_i(2)v_k(2) - \sqrt{\Delta_{ij}}\sqrt{\Delta_{kj}} v_k(2)v_i(2) + \Delta_{kj}v_i^2(2)\quad (62)$$

Die Berechnung von (47) beim Festhalten des dritten und vierten Elektrons erfolgt genau nach dem Schema des zweiten, und als Resultat erhält man für jedes Elektron einen Ausdruck (62), d. h. (63a) und (63b). Es genügt nämlich, die Determinanten anstatt nach der ersten und zweiten, nach der ersten und dritten bzw. nach der ersten und vierten Kolonne zu entwickeln. Dabei ändert sich höchstens das Vorzeichen, was aber für das Endergebnis belanglos ist.

$$\frac{1}{4 \cdot 4 \cdot 3} \sum_{\substack{i=1 \\ i < k}}^3 \sum_{k=2}^4 \sum_{j=5}^8 \Delta_{ij}v_k^2(3) - \sqrt{\Delta_{kj}}\sqrt{\Delta_{ij}} v_i(3)v_k(3) - \sqrt{\Delta_{ij}}\sqrt{\Delta_{kj}} v_k(3)v_i(3) + \Delta_{kj}v_i^2(3)\quad (63a)$$

$$\frac{1}{4 \cdot 4 \cdot 3} \sum_{\substack{i=1 \\ i < k}}^3 \sum_{k=2}^4 \sum_{j=5}^8 \Delta_{ij}v_k^2(4) - \sqrt{\Delta_{kj}}\sqrt{\Delta_{ij}} v_i(4)v_k(4) - \sqrt{\Delta_{ij}}\sqrt{\Delta_{kj}} v_k(4)v_i(4) + \Delta_{kj}v_i^2(4)\quad (63b)$$

Die Integrationen von δ_{ab} führen beim Festhalten der Elektronen 5, 6, 7, 8 des Atoms B zu Resultaten vom Typus (57) und (62). Wird nämlich das Elektron 5 festgehalten, so entsteht eine dem Ausdruck (57) entsprechende Relation (64). Für die anderen Elektronen 6, 7, 8 des Atoms B bekommt man dagegen Ausdrücke vom Typus (62), nämlich

$$\frac{1}{4 \cdot 4} \sum_{i=1}^4 \sum_{k=5}^8 v_i(5)v_k(5)\sqrt{\Delta_{ik}}\quad (64)$$

$$\frac{1}{4 \cdot 4 \cdot 3} \sum_{\substack{i=5 \\ i < k}}^7 \sum_{k=6}^8 \sum_{j=1}^4 \Delta_{ij}v_k^2(6) - \sqrt{\Delta_{kj}}\sqrt{\Delta_{ij}} v_i(6)v_k(6) - \sqrt{\Delta_{ij}}\sqrt{\Delta_{kj}} v_k(6)v_i(6) + \Delta_{kj}v_i^2(6)\quad (65)$$

.....

Eine dritte Art von Ergebnis (67) bekommt man aus (47) beim Festhalten des 9-ten und bei allen übrigen Elektronen, da in allen diesen Fällen das betrachtete Elektron zu einem Atom gehört, das von dem Austausch der Elektronen 1 und 5 überhaupt nicht berührt wird.

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{4! 4! 3!} \int [v_1(1)A_{1,1} - v_2(1)A_{2,1} + v_3(1)A_{3,1} - v_4(1)A_{4,1}] \\
& \quad [v_1(5)A_{1,5} - v_2(5)A_{2,5} + v_3(5)A_{3,5} - v_4(5)A_{4,5}] \\
& \quad [v_5(5)A_{5,5} - v_6(5)A_{6,5} + v_7(5)A_{7,5} - v_8(5)A_{8,5}] \\
& \quad [v_5(1)A_{5,1} - v_6(1)A_{6,1} + v_7(1)A_{7,1} - v_8(1)A_{8,1}] \\
& \quad [v_9(9)A_{9,9} - v_{10}(9)A_{10,9} + v_{11}(9)A_{11,9}]^2 \\
& \quad u_d^2(12,13,14) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_8 d\tau_{10} \dots d\tau_{14}
\end{aligned} \tag{66}$$

Die Adjunkten der ersten und zweiten Reihe umfassen die Elektronen 2, 3, 4, die Integration über diese ergibt 3!, diejenige der dritten und vierten Klammer ergibt ebenfalls 3!. In der fünften Reihe kann man über die Elektronen 10 und 11 integrieren, was zu 2! führt, während die Atomeigenfunktion $u_d^2(12, 13, 14)$ die Einheit ergibt. Die Integration über das erste und fünfte Elektron wird durch Ausdrücke vom Typus (61) repräsentiert. (47) ergibt somit beim Festhalten des Elektrons 9

$$\frac{1}{4 \cdot 4 \cdot 3} \sum_{i=1}^4 \sum_{k=5}^8 \sum_{l=9}^{11} \Delta_{ik} v_l^2(9) \tag{67}$$

Es folgen noch fünf analoge Resultate für die Integration von (47) beim Festhalten der Elektronen 10, 11, 12, 13, 14.

Auf diese Weise ist δ_{ab} durch (57), (62), (63), (64), (65) und (67) vollständig bestimmt. Die zwei anderen Austauschfunktionen δ_{bc} , δ_{ad} sind aber vom gleichen Typus wie δ_{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 der Ausdrücke vom Typus (57), (62) und (67) zusammenstellen.

Wir erhalten somit aus (45) für die Elektronenverteilung $\rho(r)$ unseres Systems bestehend aus zwei viervalentigen und zwei dreivalentigen Atomen die Beziehung (68).

$$\begin{aligned}
& a_0 \left\{ \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 [v_i^2(1) + v_i^2(2) + v_i^2(3) + v_i^2(4)] \right. \\
& + \frac{1}{4} \sum_{i=5}^8 [v_i^2(5) + v_i^2(6) + v_i^2(7) + v_i^2(8)] \\
& + \frac{1}{3} \sum_{i=9}^{11} [v_i^2(9) + v_i^2(10) + v_i^2(11)] \\
& \left. + \frac{1}{3} \sum_{i=12}^{14} [v_i^2(12) + v_i^2(13) + v_i^2(14)] \right\} + \tag{68} \\
& + \frac{a_1}{4 \cdot 4} \left\{ \sum_{i=1}^4 \sum_{k=5}^8 v_i(1)v_k(1)\sqrt{\Delta_{ik}} \right. \\
& + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{k=2}^4 \sum_{j=5}^8 \left([\Delta_{ij}v_k^2(2) - 2\sqrt{\Delta_{kj}}\sqrt{\Delta_{ij}}v_i(2)v_k(2) + \Delta_{kj}v_i^2(2)] \right. \\
& \quad \left. + [\Delta_{ij}v_k^2(3) - 2\sqrt{\Delta_{kj}}\sqrt{\Delta_{ij}}v_i(3)v_k(3) + \Delta_{kj}v_i^2(3)] \right. \\
& \quad \left. + [\Delta_{ij}v_k^2(4) - 2\sqrt{\Delta_{kj}}\sqrt{\Delta_{ij}}v_i(4)v_k(4) + \Delta_{kj}v_i^2(4)] \right) + \\
& + \sum_{i=1}^4 \sum_{k=5}^8 v_i(5)v_k(5)\sqrt{\Delta_{ik}} + \\
& + \frac{1}{3} \sum_{i=5}^7 \sum_{k=6}^8 \sum_{j=1}^4 \left([\Delta_{ij}v_k^2(6) - 2\sqrt{\Delta_{kj}}\sqrt{\Delta_{ij}}v_i(6)v_k(6) + \Delta_{kj}v_i^2(6)] \right. \\
& \quad \left. + [\Delta_{ij}v_k^2(7) - 2\sqrt{\Delta_{kj}}\sqrt{\Delta_{ij}}v_i(7)v_k(7) + \Delta_{kj}v_i^2(7)] \right. \\
& \quad \left. + [\Delta_{ij}v_k^2(8) - 2\sqrt{\Delta_{kj}}\sqrt{\Delta_{ij}}v_i(8)v_k(8) + \Delta_{kj}v_i^2(8)] \right) + \\
& + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^4 \sum_{k=5}^8 \sum_{l=9}^{11} \Delta_{ik} [v_l^2(9) + v_l^2(10) + v_l^2(11)] + \\
& \left. + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^4 \sum_{k=5}^8 \sum_{l=12}^{14} \Delta_{ik} [v_l^2(12) + v_l^2(13) + v_l^2(14)] \right\} + \\
& + \frac{a_2}{4 \cdot 3} \left\{ \frac{1}{4} \sum_{i=5}^8 \sum_{k=9}^{11} \sum_{l=1}^4 \Delta_{ik} [v_l^2(1) + v_l^2(2) + v_l^2(3) + v_l^2(4)] + \right. \\
& + \sum_{i=5}^8 \sum_{k=9}^{11} v_i(5)v_k(5)\sqrt{\Delta_{ik}} + \\
& \left. + \frac{1}{3} \sum_{i=5}^7 \sum_{k=6}^8 \sum_{j=9}^{11} \left([\Delta_{ij}v_k^2(6) - 2\sqrt{\Delta_{kj}}\sqrt{\Delta_{ij}}v_i(6)v_k(6) + \Delta_{kj}v_i^2(6)] \right) \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left[\Delta_{ij} v_k^2(7) - 2\sqrt{\Delta_{kj}} \sqrt{\Delta_{ij}} v_i(7) v_k(7) + \Delta_{kj} v_i^2(7) \right] \\
& + \left[\Delta_{ij} v_k^2(8) - 2\sqrt{\Delta_{kj}} \sqrt{\Delta_{ij}} v_i(8) v_k(8) + \Delta_{kj} v_i^2(8) \right] \Big) + \\
& + \sum_{i=5}^8 \sum_{k=9}^{11} v_i(9) v_k(9) \sqrt{\Delta_{ik}} \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i=9}^{10} \sum_{k=10}^{11} \sum_{j=5}^8 \left(\left[\Delta_{ij} v_k^2(10) - 2\sqrt{\Delta_{kj}} \sqrt{\Delta_{ij}} v_i(10) v_k(10) + \Delta_{kj} v_i^2(10) \right] \right. \\
& \quad \left. + \left[\Delta_{ij} v_k^2(11) - 2\sqrt{\Delta_{kj}} \sqrt{\Delta_{ij}} v_i(11) v_k(11) + \Delta_{kj} v_i^2(11) \right] \right) + \\
& + \frac{1}{3} \sum_{i=5}^8 \sum_{k=9}^{11} \sum_{l=12}^{14} \Delta_{ik} [v_l^2(12) + v_l^2(13) + v_l^2(14)] \Big\} + \\
& + \frac{a_3}{4 \cdot 3} \left\{ \sum_{i=1}^4 \sum_{k=12}^{14} v_i(1) v_k(1) \sqrt{\Delta_{ik}} + \right. \\
& \quad + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{k=2}^4 \sum_{j=12}^{14} \left(\left[\Delta_{ij} v_k^2(2) - 2\sqrt{\Delta_{kj}} \sqrt{\Delta_{ij}} v_i(2) v_k(2) + \Delta_{kj} v_i^2(2) \right] + \right. \\
& \quad \left. + \left[\Delta_{ij} v_k^2(3) - 2\sqrt{\Delta_{kj}} \sqrt{\Delta_{ij}} v_i(3) v_k(3) + \Delta_{kj} v_i^2(3) \right] + \right. \\
& \quad \left. + \left[\Delta_{ij} v_k^2(4) - 2\sqrt{\Delta_{kj}} \sqrt{\Delta_{ij}} v_i(4) v_k(4) + \Delta_{kj} v_i^2(4) \right] \right) + \\
& \quad + \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \sum_{k=12}^{14} \sum_{l=5}^8 \Delta_{ik} [v_l^2(5) + v_l^2(6) + v_l^2(7) + v_l^2(8)] + \\
& \quad + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^4 \sum_{k=12}^{14} \sum_{l=9}^{11} \Delta_{ik} [v_l^2(9) + v_l^2(10) + v_l^2(11)] \tag{68} \\
& \quad + \sum_{i=1}^4 \sum_{k=12}^{14} v_i(12) v_k(12) \sqrt{\Delta_{ik}} + \\
& \quad + \frac{1}{2} \sum_{i=12}^{13} \sum_{k=13}^{14} \sum_{j=1}^4 \left(\left[\Delta_{ij} v_k^2(13) - 2\sqrt{\Delta_{kj}} \sqrt{\Delta_{ij}} v_i(13) v_k(13) + \Delta_{kj} v_i^2(13) \right] \right. \\
& \quad \left. + \left[\Delta_{ij} v_k^2(14) - 2\sqrt{\Delta_{kj}} \sqrt{\Delta_{ij}} v_i(14) v_k(14) + \Delta_{kj} v_i^2(14) \right] \right) \Big\}
\end{aligned}$$

Der Ausdruck (68), in dem 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 nur in S-Zuständen

sind. Ferner haben wir in (41) für jedes Atompaar eine einzige Austauschfunktion δ_{ab} , δ_{bc} , δ_{ad} angenommen, und dementsprechend werden wir in (68) auch für jedes Atompaar ein einziges Δ -Integral haben, unabhängig davon, wie groß die Zahl der Valenzelektronen ist.

Aber noch eine weitgehende Vereinfachung kann erzielt werden, weil wir ja gar nicht die kontinuierliche Verteilung suchen, sondern uns mit einer gröberen Elektronenverteilung wie im Abschnitt 14 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 Elektronenverteilung wie im Abschnitt 14 durch zwei Arten von Elektronenzahlen: den Atomindex $\rho(I)$ und den Bindungsindex $\rho(IK)$ definieren. Der erste wird aus (68) dadurch erhalten, daß die aus v_i^2 durch Integration hervorgehenden Bestandteile für jedes Atom zusammengefaßt werden. Bei dieser Operation erhält man aber aus jeder v_i^2 die Einheit unabhängig davon, in welchem Zustand sich das Elektron befindet, was eine weitgehende Vereinfachung der Beziehung (68) darstellt. Entsprechend wird der Bindungsindex durch Integration der Austauschfunktion $v_i v_k$ erhalten, insofern i und k sich auf verschiedene Atome beziehen. Dabei entsteht, wie oben erwähnt wurde, für jedes Atompaar nur ein Δ -Integral. In allen Ausdrücken (68) der Form $-2\sqrt{\Delta_{kj}} \cdot \sqrt{\Delta_{ij}} v_i v_k$ beziehen sich die i und k auf dasselbe Atom und dementsprechend verschwinden sie bei der Integration zufolge der Orthogonalität der Einelektroneigenfunktionen.

Unter diesen Voraussetzungen erfolgt die Verteilung der verschiedenen Summanden von (68) auf die Atom- und Bindungsindizes $\rho(A)$, ... $\rho(AB)$... ohne Schwierigkeit, wenn man die ursprüngliche Numerierung der Elektronen in den vier Atomfunktionen (35) und die der Elektronenzustände in (36), (50), (51) und (52) beachtet. In der ersten Zeile von (68) erhält man z. B. durch Integration von $v_i^2(1)$, $v_i^2(2)$, $v_i^2(3)$, $v_i^2(4)$ überall die Einheit. Der Summationsindex läuft aber von 1 bis 4. Dementsprechend ergibt die erste Zeile einen Beitrag $a_0 \cdot \frac{1}{4} \cdot 16 = 4a_0$ zur Elektronenzahl $\rho(A)$ des Atoms A. Eine analoge Situation findet man bei der zweiten Zeile. Die dritte Zeile ergibt einen Beitrag $3a_0$ zur Elektronenzahl $\rho(C)$. In der fünften Zeile entsprechen i und k den Atomen A bzw. B. Der Ausdruck $v_i(1) v_k(1)$ repräsentiert eine Austauschladung zwischen A und B, die für die

Bindung verantwortlich ist. Durch Integration erhält man daraus $\sqrt{\Delta_{ik}}$, das wir auf die Atome A und B beziehen können, indem wir $\sqrt{\Delta_{ab}}$ schreiben. Die fünfte Zeile ergibt somit einen Beitrag $a_1 \Delta_{ab}$ zur Elektronenzahl $\rho(AB)$. Die folgenden drei Zeilen in (68) ergeben einen Beitrag $3 a_1 \Delta_{ab}$ zum Atomindex $\rho(A)$, wo wir statt Δ_{ik} und Δ_{kj} einfach Δ_{ab} schreiben. Analog verteilt man die übrigen Bestandteile von (68). Die vollständigen Atom- und Bindungsindizes unseres Systems bestehend aus zwei vierelektronigen und zwei dreielektronigen Atomen sind in (69) angegeben.

$$\begin{aligned}
 \rho(A) &= \frac{n}{N} (4a_0 + 3a_1\Delta_{ab} + 4a_2\Delta_{bc} + 3a_3\Delta_{ad}) \\
 \rho(B) &= \frac{n}{N} (4a_0 + 3a_1\Delta_{ab} + 3a_2\Delta_{bc} + 4a_3\Delta_{ad}) \\
 \rho(C) &= \frac{n}{N} (3a_0 + 3a_1\Delta_{ab} + 2a_2\Delta_{bc} + 3a_3\Delta_{ad}) \\
 \rho(D) &= \frac{n}{N} (3a_0 + 3a_1\Delta_{ab} + 3a_2\Delta_{bc} + 2a_3\Delta_{ad}) \\
 \rho(AB) &= \frac{n}{N} \cdot 2a_1\Delta_{ab} \quad \rho(BC) = \frac{n}{N} \cdot 2a_2\Delta_{bc} \quad \rho(AD) = \frac{n}{N} \cdot 2a_2\Delta_{ad}
 \end{aligned} \tag{69}$$

Hier repräsentiert $n = (n_a + n_b + n_c + n_d) = 4 + 4 + 3 + 3 = 14$ die Anzahl aller Elektronen, während N den Normierungsfaktor darstellt, den man aus (68) auf Grund von (4) erhält.

$$N = n (a_0 + a_1\Delta_{ab} + a_2\Delta_{bc} + a_3\Delta_{ad}) \tag{70}$$

Die Δ_{ab} , Δ_{bc} , Δ_{ad} sind Funktionen der Atomabstände von der Form

$$\Delta_{ab} = \int u_a(1,2,3,4)u_b(5,6,7,8)u_a(5,2,3,4)u_b(1,6,7,8) d\tau_1 d\tau_2 \tag{71}$$

Selbstverständlich ist auch hier

$$\rho(A) + \rho(B) + \rho(C) + \rho(D) + \rho(AB) + \rho(BC) + \rho(AD) = n \tag{72}$$

Nach (69) können wir schließlich die Elektronenzahlen auch im allgemeinen Fall angeben. Bezeichnen wir respektive mit n_a , n_b ,, n_h die Anzahl von Valenzelektronen der Atome A, B, ..., H, die eine offene Kette bilden, so erhält man für die Atom- und Bindungsindizes die Ausdrücke (73)

