

mit Papain dargestellten einen höheren Strepogenin-Gehalt und eine grössere biologische Wertigkeit. Sojaeiweiss-Hydrolysate zeigen eine wesentlich höhere Strepogeninwirkung (an *Lactobacillus casei* geprüft) als entsprechende Casein-Hydrolysate und erweisen sich — entgegen der üblichen Auffassung — diesen im Ernährungsversuch an der Ratte überlegen. Die Strepogeninwerte sind die einzigen experimentell festgestellten Werte, die mit der biologischen Wertigkeit der untersuchten Eiweiss-Hydrolysate parallel gehen.

Wissenschaftliche Laboratorien der  
*F. Hoffmann-La Roche & Co. AG.*, Basel.

---

## 275. Elektronenverteilung des Naphtalins

von O. Klement.

(4. X. 51.)

In einer vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> wurde gezeigt, dass man im Rahmen der *Heitler-Rumer*<sup>2)</sup> Methode neben der Energie auch die Elektronenverteilung einfacher Systeme berechnen kann. Dieses Verfahren soll nun in der vorliegenden Arbeit durch ein Beispiel illustriert werden. Zu diesem Zweck wählen wir einen möglichst einfachen aromatischen Kohlenwasserstoff, nämlich das Naphtalin, da hier die verschiedenen Kohlenstoffatome im Gegensatz zum Benzol nicht gleichwertig sind, sondern in drei Gruppen, in die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und meso-Stellungen, zerfallen. Man kann zum vornherein vermuten, dass dieser Unterschied auch in der Elektronenformel der isolierten Molekel zum Ausdruck kommen wird, und damit hätten wir bereits einen ersten Beweis für die Brauchbarkeit dieser Formel.

Die vollständige Naphtalinmolekel ist ein System bestehend aus 18 Kernen und 68 Elektronen. Beim heutigen Stand der Theorie ist die Lösung eines derartig grossen Systems praktisch undurchführbar. Deshalb sind wir gezwungen, ausser den in (*HR*) gemachten Vernachlässigungen, das Problem noch weiter zu reduzieren. Zu diesem Zweck werden wir nur zehn Elektronen in Betracht ziehen. Diese Vereinfachung wird übrigens bei den meisten Energieberechnungen aromatischer Molekeln vorgenommen. Wir betrachten also das System als eine dem Naphtalin ähnlich geschlossene Kette von zehn einvalentigen Atomen, und es wird sich zeigen, dass schon dieses einfache Modell Resultate liefert, welche mit der Erfahrung in Einklang stehen.

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

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

### Energiebestimmung.

Mit Hilfe von einvalentigen Atomeigenfunktionen  $u_n$  bilden wir gemäss (*HR*) die zum Spinkomoment  $s = 0$  gehörende Molekulareigenfunktion

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{1}{m!}} \sum_Q \eta_Q Q u_a(1) u_b(2) u_c(3) u_d(4) u_e(5) u_f(6) u_g(7) u_h(8) \\ u_i(9) u_k(10) \cdot [AB][CD][EF][GH][IK] \quad (1)$$

Die  $u_a, u_b, \dots, u_k$  repräsentieren hier die spinlosen Eigenfunktionen der Atome A, B, ..., K, während die Zahlen 1, 2, ..., 10 die verschiedenen Elektronen zum Ausdruck bringen. Die Permutationen der Elektronen werden durch  $Q$  vertreten, und  $\eta_Q$  ist gleich +1 oder -1, je nachdem  $Q$  eine gerade oder ungerade Permutation ist. Die Klammerausdrücke  $[AB] \dots [IK]$  sind Invarianten, die die Bedeutung von Spinfunktionen haben.  $m$  ist der Normierungsfaktor.

Zu jeder Funktion der Form (1) gehört ein reiner Valenzzustand. Man kann nun zeigen, dass die Zahl solcher Valenzzustände und dementsprechend die Zahl der Naphtalineigenfunktionen (1) durch die Relation  $(2n)!/2^n n!$  gegeben ist ( $2n$  ist gleich der Anzahl Elektronen). Diese 945 verschiedenen Valenzfunktionen des Naphtalins sind aber linear nicht unabhängig.

Gleichung (2) ermöglicht nun, aus der Gesamtheit aller Funktionen, eine unabhängige Basis herauszugreifen. Die Auswahl auf

$$[AB][CD] + [AC][DB] + [AD][BC] = 0 \quad (2)$$

Grund dieser Beziehung ist allerdings im Falle von komplizierteren Molekülen recht mühsam. Einfacher gestaltet sich die Aussortierung einer linear unabhängigen Basis von Invarianten auf Grund folgenden Rezeptes (*HR*): Man ordne die Atome auf einem Kreis an und bilde alle Valenzverteilungen, bei denen sich keine Valenzstriche kreuzen. Ihre Zahl ist gegeben durch die Beziehung  $(2n)!/n!(n+1)!$  ( $2n$  = Zahl der Elektronen). Auf diese Weise haben wir die in Tab. 1 angegebene unabhängige Basis von 42 Naphtalinvarianten isoliert.

Auf Grund der Invarianten der Tab. 1 können wir nun die Störungsenergie  $\varepsilon$  berechnen. Gemäss der Störungsrechnung für mehrfache Eigenwerte wird man auf ein System von 42 homogenen Gleichungen mit ebenso vielen Unbekannten  $c_1, \dots, c_{42}$  geführt.

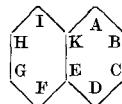
$$\begin{aligned} c_1 M_{11} + c_2 M_{12} + \dots + c_{42} M_{1 \cdot 42} &= 0 \\ c_1 M_{21} + c_2 M_{22} + \dots + c_{42} M_{2 \cdot 42} &= 0 \\ \dots & \\ c_1 M_{42 \cdot 1} + c_2 M_{42 \cdot 2} + \dots + c_{42} M_{42 \cdot 42} &= 0 \end{aligned} \quad (3)$$

wobei  $M_{ik} = \int \psi_i H \psi_k d\tau - \varepsilon \int \psi_i \psi_k d\tau$  ist mit  $H$  als Störungsfunktion. Die Reihenfolge, in der hier die Matrixelemente  $M_{ik}$  gesetzt wurden, entspricht der in der Tab. 1 mit arabischen Zahlen bezeichneten Reihenfolge der Invarianten.

Es ist wichtig für die effektive Berechnung der Energie  $\varepsilon$ , dass man auf Grund der Symmetrieverhältnisse der Naphtalinmolekel den Grad der Säkulargleichung (3) von 42 auf 16 reduzieren kann. Dies

kommt dadurch zustande, dass man die  $c_i$  zweier oder mehrerer symmetrischer Valenzverteilungen gleich setzen darf, und somit können auch die Werte der entsprechenden Matrixelemente  $M_{ik}$  einfach zusammengefasst werden. Die Invarianten, deren  $c_i$  man gleich setzt, sind in Tab. 1 mit den gleichen römischen Zahlen bezeichnet.

**Tabelle 1.**  
Unabhängige Basis der 42 Naphtalininvarianten.



1	[AB][CD][EF][GH][IK]	II	22	[AD][BC][EF][GK][HI]	XIII
2	[AB][CD][EK][GF][IH]	I	23	[AF][BE][CD][GH][IK]	XI
3	[BC][DE][FG][HI][AK]	II	24	[AF][BC][DE][GK][HI]	XI
4	[AD][BC][EK][GF][IH]	III	25	[AH][BE][CD][FG][IK]	X
5	[AD][BC][EF][GH][IK]	VIII	26	[AH][BG][CD][EF][IK]	XIV
6	[AF][BC][DE][GH][IK]	V	27	[AH][BC][DG][EF][IK]	XII
7	[BC][DE][FG][AH][IK]	IV	28	[AK][BE][CD][FI][GH]	XIII
8	[AK][BE][CD][FG][HI]	VI	29	[AK][BG][CF][DE][HI]	XIV
9	[AK][BG][CD][EF][HI]	VII	30	[AK][BI][CF][DE][GH]	XII
10	[AK][BI][CD][EF][GH]	IV	31	[AK][BI][CH][DE][FG]	XIV
11	[AB][CF][DE][GH][IK]	IV	32	[AK][BI][CD][EH][FG]	X
12	[AB][CH][DE][FG][IK]	VII	33	[AB][CF][DE][KG][IH]	X
13	[AB][CK][DE][FG][HI]	VI	34	[AB][CH][DG][EF][IK]	XIV
14	[AK][BC][DG][EF][HI]	IV	35	[AB][CK][DG][EF][HI]	X
15	[AK][BC][DI][EF][GH]	V	36	[AB][CK][DI][EF][GH]	XI
16	[AB][CD][EH][FG][IK]	VI	37	[AB][CK][DE][FI][GH]	XIII
17	[AB][CD][EK][FI][GH]	III	38	[AK][BC][DI][EH][FG]	XI
18	[AK][BC][DE][FI][GH]	VIII	39	[AH][BG][CF][DE][IK]	XVI
19	[AB][CD][EF][KG][IH]	VI	40	[AK][BI][CH][DG][EF]	XVI
20	[AD][BC][HE][GF][IK]	XIII	41	[AF][BE][CD][GK][HI]	XV
21	[AD][BC][EK][FI][GH]	IX	42	[AB][CK][DI][EH][FG]	XV

Zur Aufstellung der Säkulardeterminante müssen nun die Elemente  $M_{ik}$  der Gleichungen (3) nach (*HR*) auf Grund der Beziehung (4) bestimmt werden.

$$M_{ik} = \left[ C(\varphi_1 \varphi_k) - \sum_{a,b} (AB)(\varphi_1 t_{ab} \varphi_k) \right] - \epsilon \left[ (\varphi_1 \varphi_k) - \sum_{a,b} \Delta_{ab} (\varphi_1 t_{ab} \varphi_k) \right] \quad (4)$$

$C$  = Coulomb-Integral,  $(AB)$  = Austauschintegral,  $\Delta_{ab} = \int u_a(1) u_b(1) u_a(2) u_b(2) d\tau$ ,  $(\varphi_1 \varphi_k)$  = Skalarprodukt der Spinfunktionen,  $t_{ab}$  = Austauschoperator,  $\epsilon$  = Energie.  $\sum_{a,b}$  ist über alle Atompaare zu erstrecken.

Um aber die Berechnungen noch weiter zu vereinfachen, wollen wir in erster Näherung alle  $\Delta$ -Integrale sowie die Austauschintegrale zwischen nicht benachbarten Atomen vernachlässigen. Somit wird die Beziehung (4) durch die folgende einfache

$$M_{ik} = (C - \epsilon) (\varphi_1 \varphi_k) - \sum_{a,b} (AB) (\varphi_1 t_{ab} \varphi_k) \quad (5)$$

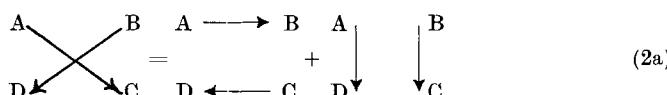
ersetzt, wo die Summation nur auf Paare der Nachbaratome zu erstrecken ist. Falls wir jetzt noch voraussetzen, dass zwischen allen Nachbaratomen des Naphtalins die gleiche Entfernung besteht — etwa 1,41 Å —, dann werden alle Austauschintegrale (AB), (BC), ... den gleichen Wert bekommen, den wir einfach mit A bezeichnen. Damit erhalten wir für jedes Matrixelement (5) einen Ausdruck der Form

$$M_{1k} = (C - \varepsilon) (\varphi_1 \varphi_k) - A [(\varphi_1 t_{ab} \varphi_k) + (\varphi_1 t_{bc} \varphi_k) + (\varphi_1 t_{cd} \varphi_k) + (\varphi_1 t_{de} \varphi_k) + (\varphi_1 t_{ef} \varphi_k) + (\varphi_1 t_{fg} \varphi_k) + (\varphi_1 t_{gh} \varphi_k) + (\varphi_1 t_{hi} \varphi_k) + (\varphi_1 t_{ik} \varphi_k) + (\varphi_1 t_{ka} \varphi_k) + (\varphi_1 t_{ke} \varphi_k)] \quad (5a)$$

Zur Berechnung der Matrixelemente auf Grund der Beziehung (5a) muss zunächst die Wirkung aller Austauschoperatoren  $t_{ab}$ ,  $t_{bc}$ , ... auf die Spinfunktion  $\varphi_k$  ermittelt werden. Man könnte dies natürlich auf rein analytischem Weg erreichen, doch ist es bedeutend bequemer, auf Grund der in (HR) oder in (I) angegebenen Regel von Heitler zu operieren. Um zu zeigen, wie das gemeint ist, soll hier die Wirkung der in (5a) vorkommenden  $t_{ab}$ ,  $t_{bc}$ , ... auf eine Spinfunktion durchgerechnet werden. Wir wählen zu diesem Zweck die Funktion  $\varphi_{29} = [AK][BG][CF][DE][HI]$  der Tab. 1.

$$\begin{aligned} t_{ab} ([AK][BG][CF][DE][HI]) &= [BK][AG][CF][DE][HI] = -\varphi_{43} \\ t_{bc} (, , ) &= [AK][CG][BF][DE][HI] = -\varphi_{44} \\ t_{cd} (, , ) &= [AK][BG][DF][CE][HI] = -\varphi_{45} \\ t_{de} (, , ) &= [AK][BG][CF][ED][HI] = -\varphi_{29} \\ t_{ef} (, , ) &= [AK][BG][CE][DF][HI] = -\varphi_{46} \\ t_{fg} (, , ) &= [AK][BF][CG][DE][HI] = -\varphi_{44} \\ t_{gh} (, , ) &= [AK][BH][CF][DE][GI] = -\varphi_{46} \\ t_{hi} (, , ) &= [AK][BG][CF][DE][IH] = -\varphi_{29} \\ t_{ik} (, , ) &= [AI][BG][CF][DE][HK] = -\varphi_{47} \\ t_{ka} (, , ) &= [KA][BG][CF][DE][HI] = -\varphi_{29} \\ t_{ek} (, , ) &= [AE][BG][CF][DK][HI] = -\varphi_{48} \end{aligned}$$

In manchen Fällen erhält man die Ausgangsfunktion mit verändertem Vorzeichen, in anderen dagegen solche die in der von uns gewählten unabhängigen Basis (Tab. 1) überhaupt nicht vorkommen. Diese müssen auf die unabhängigen Invarianten zurückgeführt werden. Zu diesem Zweck verwendet man den Valenzausdruck der Invariantenbeziehung (2a).



Mit Hilfe dieser Relation können alle gekreuzte Dispositionen in  $\varphi_{43}$ ,  $\varphi_{44}$ ,  $\varphi_{45}$ ,  $\varphi_{46}$ ,  $\varphi_{47}$ ,  $\varphi_{48}$  in nicht gekreuzte Valenzzustände aufgelöst werden.

$$\begin{aligned} \varphi_{43} + \varphi_{29} + \varphi_{33} &= 0 \\ \varphi_{44} + \varphi_{29} + \varphi_3 &= 0 \\ \varphi_{45} + \varphi_{29} + \varphi_9 &= 0 \\ \varphi_{46} + \varphi_{29} + \varphi_{30} &= 0 \\ \varphi_{47} + \varphi_{29} + \varphi_{30} &= 0 \end{aligned}$$

Für  $\varphi_{48}$  deren Zurückführung auf die unabhängige Basis mehrere Schritte benötigt, erhält man

$$\varphi_{48} + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_8 + \varphi_9 + \varphi_{13} + \varphi_{14} + 2\varphi_{19} + \varphi_{22} + \varphi_{24} + \varphi_{29} + \varphi_{33} + \varphi_{35} + \varphi_{41} = 0$$

Fassen wir diese Resultate zusammen und multiplizieren das Ganze mit einem  $\varphi_i$ , z. B. mit  $\varphi_{17}$ , so erhält man lauter Skalarprodukte, deren Summe den eckigen Klammerausdruck (5a) für das Matrixelement  $M_{17 \cdot 29}$  darstellt. Also

$$\sum_{a,b} (\varphi_{17} t_{ab} \varphi_{29}) = (\varphi_{17} \varphi_2) + 3(\varphi_{17} \varphi_3) + (\varphi_{17} \varphi_8) + 3(\varphi_{17} \varphi_9) + (\varphi_{17} \varphi_{13}) + (\varphi_{17} \varphi_{14}) + 2(\varphi_{17} \varphi_{19}) + (\varphi_{17} \varphi_{22}) + (\varphi_{17} \varphi_{24}) + 5(\varphi_{17} \varphi_{29}) + (\varphi_{17} \varphi_{30}) + 2(\varphi_{17} \varphi_{33}) + (\varphi_{17} \varphi_{35}) + (\varphi_{17} \varphi_{39}) + (\varphi_{17} \varphi_{41}) \quad (5b)$$

Somit haben wir Beziehungen, wo ausser dem Coulomb- und Austauschintegral nur mehr die Skalarprodukte zu bestimmen sind.

Unser Naphtalinmodell ist aus lauter einvalentigen Atomen aufgebaut. Wir dürfen daher aus Symmetriegründen zum vornherein alle Skalarprodukte ( $\varphi_i \varphi_i$ ) gleich

$$\varphi_1^2 = \varphi_2^2 = \varphi_3^2 = \dots = \varphi_{42}^2 = 1$$

setzen, falls wir gleichzeitig alles auf 1 normieren.

Die übrigen Skalarprodukte wurden mit Hilfe der Beziehung (2) bestimmt. Bei dieser Operation werden wiederum nicht nur die unabhängigen Valenzzustände (Tab. 1), sondern auch solche mit gekreuzten Valenzverteilungen in Mitleidenschaft gezogen. Zu einer systematischen Bestimmung aller Skalarprodukte müssen fast alle Varianten in Betracht gezogen werden, vornehmlich dann, wenn man eine andere unabhängige Basis als die in der Tab. 1 angegebene verwendet. Bereits beim Naphtalin ergibt dies eine äusserst langwierige Operation. Im Fall der unabhängigen Basis der Tab. 1 liegen die Verhältnisse doch etwas einfacher, so dass es möglich ist, durch ähnliche Entkreuzungen wie vorher bei der Operatorenberechnungen die Skalarprodukte zu bestimmen, ohne dass man die Relationen zwischen allen Naphtalinvarianten kennt. Z. B. würde man für einen besonders einfachen Fall wie  $\varphi_{49}$  folgendes finden:

$$[AC][DB][EF][GH][IK] + [AB][CD][EF][GH][IK] + [BC][AD][EF][GH][IK] = 0 \\ \varphi_{49} + \varphi_1 + \varphi_5 = 0$$

Multiplizieren wir nun diese Beziehung mit  $\varphi_1$ ,  $\varphi_5$ ,  $\varphi_{49}$ , so erhält man

$$(\varphi_1 \varphi_1) + (\varphi_5 \varphi_1) + (\varphi_{49} \varphi_1) = 0 \\ (\varphi_1 \varphi_5) + (\varphi_5 \varphi_5) + (\varphi_{49} \varphi_5) = 0 \\ (\varphi_1 \varphi_{49}) + (\varphi_5 \varphi_{49}) + (\varphi_{49} \varphi_{49}) = 0$$

$$\text{d. h. } (\varphi_1 \varphi_5) = (\varphi_1 \varphi_{49}) = (\varphi_5 \varphi_{49}) = -\frac{1}{2}.$$

Auf Grund solcher Berechnungen können wir dann schliesslich den numerischen Wert der Gleichungen (5b) bzw. (5a) für jedes Matrixelement angeben. Für das Element  $M_{17 \cdot 29}$  z. B. erhalten wir den Wert

$$\frac{1}{16}(C - \epsilon) + \frac{11}{16}A \quad (6)$$

So ein Ausdruck (6) muss für jedes Matrixelement  $M_{ik}$  des Gleichungssystems (3) berechnet werden. Von hieraus kann man dann die entsprechende 16gradige Matrix aufstellen. Bei der Auswertung der Säkulardeterminate ist es vorteilhaft, jedes Element noch mit A zu dividieren. Auf diese Weise ist die explizite Berechnung des Coulomb- und Austauschintegrals hier nicht unbedingt notwendig, da ihr Wert für alle Nachbaratompaare der gleiche ist.

Die Ausrechnung der Determinante führt zu einer Gleichung mit 16 Wurzeln, von denen hier nur die niedrigste von Interesse ist. Es ist aber möglich, den Grad der Säkulardeterminante dadurch weiter zu reduzieren, dass man von den Valenzzuständen der Tabelle 1 nur diejenige mit keiner bzw. mit einer langen Bindung in Betracht zieht. Das sind 19 Invarianten, die wegen der Symmetrie zu einer 8gradigen Determinante führen. Die Auswertung dieser Determinante ergab uns für die Energie den Wert  $\varepsilon = C + 4,00361A$ . *Sherman*<sup>1)</sup>, der sowohl die 8gradige als auch die 16gradige Gleichung berechnet hat, erhielt die Werte  $\varepsilon = C + 4,0036 A$  bzw.  $\varepsilon = C + 4,0400 A$ .

### Elektronendichtebestimmung.

Nachdem die Energie bekannt ist, kann die Elektronenverteilung des Naphtalins im Rahmen des *Heitler-Rumer*-Verfahrens auf Grund der in (I) gegebenen Beziehungen ebenfalls bestimmt werden. Die oben angegebenen Energiewerte der 16- bzw. 8gradigen Determinante unterscheiden sich nur wenig voneinander. Man kann also erwarten, dass die entsprechenden Elektronenverteilungen ebenfalls nur wenig sich unterscheiden werden. Wir wollen, ausgehend von beiden Energiewerten, die Elektronenformel ermitteln, um zu sehen, inwiefern die Bestimmung der Elektronenverteilung auf Grund der Valenzbilder ohne bzw. mit einer langen Bindung berechtigt ist oder nicht.

Der Ausgangspunkt zur Ermittlung der Elektronendichte wird die Bestimmung der Naphtalineigenfunktion nullter Näherung  $\psi$  sein, wobei man alle unabhängigen Molekeleigenfunktionen von Typ (1) linear kombiniert.

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + c_3 \psi_3 + \dots + c_{41} \psi_{41} + c_{42} \psi_{42} \quad (7)$$

Als unabhängige Basis wählen wir selbstverständlich die bereits bei der Energieberechnung verwendeten Eigenfunktionen. Die Reihenfolge der Bezeichnung ist dieselbe wie in der Tab. 1.

Es soll zunächst der reduzierte Fall behandelt werden mit den ersten 19 Funktionen der Beziehung (7). Zwecks Berechnung der Koeffizienten  $c_i$  führen wir den Energiewert  $X = (C - \varepsilon)/A = -4,00361$

<sup>1)</sup> *J. Sherman*, J. Chem. Phys. **2**, 488 (1934).

in das entsprechend reduzierte Gleichungssystem ein, dessen Auflösung die Koeffizienten (8) ergibt.

$$\psi = \psi_2 + 0,9925 (\psi_1 + \psi_3) - 0,7462 (\psi_4 + \psi_{17}) - 0,4341 (\psi_7 + \psi_{10} + \psi_{11} + \psi_{14}) + 0,3518 (\psi_6 + \psi_{15}) - 0,5944 (\psi_8 + \psi_{13} + \psi_{16} + \psi_{19}) + 0,2236 (\psi_9 + \psi_{19}) - 0,4532 (\psi_5 + \psi_{18}). \quad (8)$$

Zur Berechnung der Elektronenverteilung bildet man nun das Produkt der reduzierten Eigenfunktion nullter Näherung (8) mit sich selbst.

$$\psi\psi = \psi_2^2 + 1.985 (\psi_1\psi_2 + \psi_2\psi_3) + \dots \quad (9)$$

Es sei auch hier ausdrücklich bemerkt, dass die gemischten Produkte  $\psi_1 \psi_2, \psi_1 \psi_3, \dots$  in (9) auch von Null verschieden ausfallen, da ja die verwendeten Valenzeigenfunktionen  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{19}$  nicht orthogonal sind.

Die Berechnung der in (9) vorkommenden  $\psi_i \psi_k$  erfolgt im Fall des Naphtalins nach Gleichung (13).

$$\begin{aligned} \psi_i \psi_k = & K(\varphi_1 \varphi_k) - [\delta_{ab} (\varphi_1 t_{ab} \varphi_k) + \delta_{bc} (\varphi_1 t_{bc} \varphi_k) + \delta_{cd} (\varphi_1 t_{cd} \varphi_k) \\ & + \delta_{de} (\varphi_1 t_{de} \varphi_k) + \delta_{ef} (\varphi_1 t_{ef} \varphi_k) + \delta_{fg} (\varphi_1 t_{fg} \varphi_k) + \delta_{gh} (\varphi_1 t_{gh} \varphi_k) \\ & + \delta_{ai} (\varphi_1 t_{hi} \varphi_k) + \delta_{ka} (\varphi_1 t_{ka} \varphi_k) + \delta_{ek} (\varphi_1 t_{ek} \varphi_k)] \end{aligned} \quad (10)$$

Ebenso wie bei der Energieberechnung wurden auch hier nur Nachbaratome betrachtet.

Die in (10) auftretenden  $K$ ,  $\delta_{ab}$ ,  $\delta_{bc}$ , ...  $\delta_{ek}$  haben hier folgende Werte:

$$\begin{aligned} K &= u_a^2(1) u_b^2(2) u_c^2(3) \dots u_i^2(9) u_k^2(10) \\ \delta_{ab} &= u_a(1) u_b(1) u_a(2) u_b(2) u_c^2(3) \dots u_i^2(9) u_k^2(10) \\ &\dots \\ \delta_{ek} &= u_e^2(1) u_h^2(2) \dots u_e(5) u_k(5) u_e(10) u_k(10) \dots u_i^2(9). \end{aligned} \quad (11)$$

Die  $u_a(1), u_b(2), \dots$  sind die anfangs in die Gleichung (1) eingebrachten einvalentigen Atomeigenfunktionen, während die  $u_a(1)u_b(1), u_b(2)u_c(2), \dots$  Austauschfunktionen darstellen.

Die Wirkung der Austauschoperatoren  $t_{ab}, t_{bc}, \dots$  auf die Spinfunktionen  $\varphi_k$  sowie die Werte der skalaren Produkte  $(\varphi_i \varphi_k)$  in (10) sind uns von der Energieberechnung bekannt. Somit können die Koeffizienten in (10) ohne weiteres angegeben werden. Man erhält z. B. für

$$\begin{aligned}\psi_2\psi_1 = & K(\varphi_2\varphi_1) - \{-\delta_{ab}(\varphi_2\varphi_1) + \delta_{bc}[(\varphi_2\varphi_1) + (\varphi_2\varphi_5)] - \delta_{cd}(\varphi_2\varphi_1) + \delta_{de}[(\varphi_2\varphi_1) + (\varphi_2\varphi_{11})] \\ & - \delta_{ef}(\varphi_2\varphi_1) + \delta_{fg}[(\varphi_2\varphi_1) + (\varphi_2\varphi_{16})] - \delta_{gh}(\varphi_2\varphi_1) + \delta_{hi}[(\varphi_2\varphi_1) + (\varphi_2\varphi_{19})] \\ & - \delta_{ik}(\varphi_2\varphi_1) + \delta_{ka}[(\varphi_2\varphi_1) + (\varphi_2\varphi_{10})] + \delta_{ek}[(\varphi_2\varphi_1) + (\varphi_2\varphi_{17})]\}\end{aligned}$$

$$\text{bzw. } \psi_2 \psi_1 = \frac{1}{4} K + \frac{1}{4} (\delta_{ab} + \delta_{cd} + \delta_{ef} + \delta_{fg} + \delta_{gh} + \delta_{hi} + \delta_{ik} + \delta_{ek}) - \frac{1}{8} (\delta_{bc} + \delta_{de} + \delta_{ka}).$$

Multiplizieren wir nun die verschiedenen  $\psi_i \psi_k$  mit den entsprechenden Koeffizienten der Gleichung (9), so entsteht aus letzterer der Ausdruck (12).

$$\psi^2 = 34,119 \text{ K} + 18,603 (\delta_{ab} + \delta_{cd} + \delta_{fg} + \delta_{hi}) + 10,601 (\delta_{bc} + \delta_{gh}) + 8,304 (\delta_{de} + \delta_{ef} + \delta_{ik} + \delta_{kn}) + 7,770 \delta_{ek} \quad (12)$$

Ausgehend von (12) erhalten wir die Verteilung des ursprünglich zum Atom A gehörenden ersten Elektrons  $\varrho(1)$ , indem wir in Gleichung (12) die Koordinaten des ersten Elektrons festhalten und über die Koordinaten des zweiten, dritten, . . . zehnten Elektrons integrieren.

$$\begin{aligned}
& \varrho(1) = 34,119 \left[ u_a^2(1) \int u_b^2(2) d\tau_2 \int u_c^2(3) d\tau_3 \dots \dots \dots \int u_k^2(10) d\tau_{10} \right] \\
& + 18,603 \left[ u_a(1) u_b(1) d \int u_a(2) u_b(2) d\tau_2 \int u_c^2(3) d\tau_3 \dots \dots \int u_k^2(10) d\tau_{10} + \right. \\
& \quad u_a^2(1) \int u_b^2(2) d\tau_2 \int u_c(3) u_d(3) d\tau_3 \int u_e(4) u_d(4) d\tau_4 \int u_e^2(5) d\tau_5 \dots \int u_k^2(10) d\tau_{10} + \\
& \quad u_a^2(1) \int u_b^2(2) d\tau_2 \dots \int u_f(6) u_g(6) d\tau_6 \int u_f(7) u_g(7) d\tau_7 \int u_h^2(8) d\tau_8 \dots + \\
& \quad \left. u_a^2(1) \int u_b^2(2) d\tau_2 \dots \int u_h(8) u_i(8) d\tau_8 \int u_h(9) u_i(9) d\tau_9 \int u_k^2(10) d\tau_{10} \right] \\
& + 10,601 \left[ u_a^2(1) \int u_b(2) u_c(2) d\tau_2 \int u_b(3) u_c(3) d\tau_3 \int u_d^2(4) d\tau_4 \dots \dots + \right. \\
& \quad \left. u_a^2(1) \int u_b^2(2) d\tau_2 \dots \int u_g(7) u_h(7) d\tau_7 \int u_g(8) u_h(8) d\tau_8 \int u_i^2(9) d\tau_9 \dots \right] \\
& + 8,304 \left[ u_a^2(1) \int u_b^2(2) d\tau_2 \dots \int u_d(4) u_e(4) d\tau_4 \int u_d(5) u_e(5) d\tau_5 \int u_f^2(6) d\tau_6 \dots + \right. \\
& \quad u_a^2(1) \int u_b^2(2) d\tau_2 \dots \int u_e(5) u_f(5) d\tau_5 \int u_e(6) u_f(6) d\tau_6 \int u_g^2(7) d\tau_7 \dots + \\
& \quad u_a^2(1) \int u_b^2(2) d\tau_2 \dots \dots \int u_l(9) u_k(9) d\tau_9 \int u_l(10) u_k(10) d\tau_{10} + \\
& \quad \left. u_a(1) u_k(1) \int u_a(10) u_k(10) d\tau_{10} \int u_b^2(2) d\tau_2 \dots \right] \\
& + 7,770 \left[ u_a^2(1) \int u_b^2(2) d\tau_2 \dots \int u_e(5) u_k(5) d\tau_5 \int u_e(10) u_k(10) d\tau_{10} \int u_f^2(6) d\tau_6 \dots \right]
\end{aligned} \tag{13}$$

Auf ähnliche Weise entsteht die Verteilung des ursprünglich zum Atom B gehörenden zweiten Elektrons, indem wir in (12) die Koordinaten des zweiten Elektrons festhalten und über die Koordinaten aller übrigen Elektronen integrieren. Entsprechend müssen die Integrationen der übrigen acht Elektronen ausgeführt werden.

Die einvalentigen Atomeigenfunktionen  $u_a(1), u_b(2), \dots u_k(10)$  können als normiert vorausgesetzt werden, dann sind die Integrale von Typ  $\int u^2(m) d\tau_m$  gleich der Einheit. Die übrigen Integrale sollen wie bei der Energie mit

$$A_{ab} = \int u_a(1) u_b(1) d\tau_1 \int u_a(2) u_b(2) d\tau_2$$

.....

$$A_{ek} = \int u_e(5) u_k(5) d\tau_5 \int u_e(10) u_k(10) d\tau_{10}$$
(14)

bezeichnet werden. Damit entsteht aus (13) eine Beziehung  $\bar{\varrho}(r)$ , die die Elektronenverteilung unseres Naphtalinmodells repräsentiert. Um die endgültige Elektronenverteilung  $\varrho(r)$  zu erhalten, muss  $\varrho$  allerdings noch mit der Anzahl Elektronen  $n = 10$  und mit  $1/N$  multipliziert werden, wobei  $N$  den Normierungsfaktor bedeutet. D. h.

$$\varrho(r) = \frac{n}{N} \bar{\varrho}(r) \quad (15)$$

Zur Bestimmung von  $N = \int \bar{\rho}(r)dr$  ist eine nochmalige Integration von  $\bar{\rho}(r)$  über den Raum erforderlich.

Die auf diese Weise bestimmte Dichte  $\varrho(r)$  repräsentiert die kontinuierliche Elektronenverteilung des auf zehn einvalentigen Atomen reduzierten Naphtalins. Es stellt also ein Elektronenporträt dar, mit dessen Hilfe man eines dem Röntgendiagramm ähnliche Höhenschichtlinienbild aufstellen könnte. Doch ist die numerische Berechnung der kontinuierlichen Verteilung angesichts der zahlreichen Vernachlässigungen, die wir machen mussten, nicht von grossem Interesse. Nützlicher erscheint uns vom Standpunkt der Chemie die Berechnung einer diskreten Elektronenformel. Aber auch für dieses Bild werden wir die Elektronenverteilung nicht etwa pro atomare Volumeinheit angeben, sondern begnügen uns mit einer gröberen Verteilung.

In (I) wurden nämlich sogenannte Atom- und Bindungsindices definiert, die nun für das Naphtalinmodell berechnet werden sollen. Wegen der Symmetrie des Naphtalins kommen nur drei Atomindices  $\varrho(A)$ ,  $\varrho(B)$ ,  $\varrho(K)$  und vier Bindungsindices  $\varrho(AB)$ ,  $\varrho(BC)$ ,  $\varrho(AK)$ ,  $\varrho(EK)$  in Betracht. Gemäss (I) werden diese in unserem Fall folgende Form haben.

$$\begin{aligned}\varrho(A) &= \frac{n}{N} (a_0 + a_2 \Delta_{bc} + a_3 \Delta_{cd} + a_4 \Delta_{de} + a_5 \Delta_{ef} + a_6 \Delta_{fg} + a_7 \Delta_{gh} + a_8 \Delta_{hi} + a_9 \Delta_{ik} + a_{11} \Delta_{ek}) \\ \varrho(B) &= \frac{n}{N} (a_0 + a_3 \Delta_{cd} + a_4 \Delta_{de} + a_5 \Delta_{ef} + a_6 \Delta_{fg} + a_7 \Delta_{gh} + a_8 \Delta_{hi} + a_9 \Delta_{ik} + a_{10} \Delta_{ka} + a_{11} \Delta_{ek}) \\ \varrho(K) &= \frac{n}{N} (a_0 + a_1 \Delta_{ab} + a_2 \Delta_{bc} + a_3 \Delta_{cd} + a_4 \Delta_{de} + a_5 \Delta_{ef} + a_6 \Delta_{fg} + a_7 \Delta_{gh} + a_8 \Delta_{hi}) \\ \varrho(AB) &= \frac{2 n a_1 \Delta_{ab}}{N} & \varrho(BC) &= \frac{2 n a_2 \Delta_{bc}}{N} \\ \varrho(AK) &= \frac{2 n a_{10} \Delta_{ak}}{N} & \varrho(EK) &= \frac{2 n a_{11} \Delta_{ek}}{N}\end{aligned}\quad (16)$$

Die Indices (16) entstehen durch Integration der Beziehung (15) über den ganzen Raum, wobei alle Bestandteile, die aus den  $u_a^2$  durch Integration hervorgehen, in  $\varrho(A)$  zusammengefasst wurden, und entsprechend umfasst  $\varrho(B)$  diejenigen, die aus den  $u_b^2$  gebildet werden usw. Ähnliches gilt für die Austauschladungen  $\varrho(AB)$ ,  $\varrho(BC)$ , ... die ebenfalls bei der Integration von (15) aus den Austauschfunktionen  $u_a u_b$ ,  $u_b u_c$ , ... entstehen. Die in (16) vorkommenden Koeffizienten sind übrigens identisch mit den Koeffizienten der Gleichung (15) bzw. (13), und dementsprechend müssen auch  $a_1 = a_3 = a_6 = a_8$ ,  $a_2 = a_7$ ,  $a_4 = a_5 = a_9 = a_{10}$  gesetzt werden. Damit wird schliesslich die Elektronenverteilung des Naphtalin repräsentierenden Systems von zehn einvalentigen Atomen durch (17) gegeben, wobei der Wert von  $\Delta$  zwischen 0 und 1 liegt.

$$\begin{aligned}\varrho(A) &= \frac{1 + 3,215 \Delta}{1 + 4,004 \Delta} & \varrho(B) &= \frac{1 + 3,148 \Delta}{1 + 4,004 \Delta} & \varrho(K) &= \frac{1 + 3,289 \Delta}{1 + 4,004 \Delta} \\ \varrho(AB) &= \frac{1,090 \Delta}{1 + 4,004 \Delta} & \varrho(AK) &= \frac{0,487 \Delta}{1 + 4,004 \Delta} \\ \varrho(BC) &= \frac{0,621 \Delta}{1 + 4,004 \Delta} & \varrho(EK) &= \frac{0,455 \Delta}{1 + 4,004 \Delta}\end{aligned}\quad (17)$$

Um die Elektronenverteilung (17) zu erhalten, haben wir ausschliesslich mit solchen Eigenfunktionen operiert, denen in der Tab. 1 Valenzbilder mit keiner bzw. mit je einer langen Bindung entsprechen. Die vollständige Eigenfunktion nullter Näherung umfasst dagegen alle Invarianten der Tab. 1, auf Grund deren die Bestimmung der Elektronenverteilung natürlich bedeutend umfangreicher wird. Zur Beurteilung der Resultate (17) erscheint es aber trotzdem notwendig, die Rechnungen auch für diesen Fall durchzuführen.

Zur Bildung der vollständigen Eigenfunktion nullter Näherung (18) haben wir die bei *Sherman*<sup>1)</sup> angegebenen Koeffizienten  $c_i$  herangezogen.

$$\begin{aligned}\psi = & \psi_2 + 0,654 (\psi_1 + \psi_3) - 0,453 (\psi_4 + \psi_{17}) - 0,283 (\psi_7 + \psi_{10} + \psi_{11} + \psi_{14}) \\ & + 0,259 (\psi_6 + \psi_{15}) - 0,245 (\psi_8 + \psi_{13} + \psi_{16} + \psi_{19}) + 0,238 (\psi_9 + \psi_{12}) \\ & - 0,218 (\psi_5 + \psi_{18}) + 0,206 \psi_{21} + 0,114 (\psi_{25} + \psi_{32} + \psi_{33} + \psi_{35}) \\ & - 0,106 (\psi_{23} + \psi_{24} + \psi_{36} + \psi_{38}) + 0,076 (\psi_{27} + \psi_{30}) + 0,069 (\psi_{20} + \psi_{22} \\ & + \psi_{28} + \psi_{37}) - 0,046 (\psi_{26} + \psi_{29} + \psi_{31} + \psi_{34}) + 0,055 (\psi_{41} + \psi_{42}) \\ & + 0,011 (\psi_{39} + \psi_{40}).\end{aligned}\quad (18)$$

Mit der Eigenfunktion (18) verfährt man nun genau wie vorher. Die der Gleichung (12) entsprechende Relation ist in diesem Fall gegeben durch

$$\begin{aligned}\varphi^2 = & 20,170 \text{ K} + 10,744 (\delta_{ab} + \delta_{cd} + \delta_{fg} + \delta_{hi}) + 6,524 (\delta_{bc} + \delta_{gh}) \\ & + 5,162 (\delta_{de} + \delta_{ef} + \delta_{lk} + \delta_{ka}) + 4,826 \delta_{ek}.\end{aligned}$$

Während die Elektronenverteilung durch (19) repräsentiert wird.

$$\begin{aligned}\varrho(A) = & \frac{1+3,252 \Delta}{1+4,041 \Delta} & \varrho(B) = & \frac{1+3,184 \Delta}{1+4,041 \Delta} & \varrho(K) = & \frac{1+3,289 \Delta}{1+4,041 \Delta} \\ \varrho(AB) = & \frac{1,065 \Delta}{1+4,041 \Delta} & \varrho(AK) = & \frac{0,512 \Delta}{1+4,041 \Delta} \\ \varrho(BC) = & \frac{0,647 \Delta}{1+4,041 \Delta} & \varrho(EK) = & \frac{0,479 \Delta}{1+4,041 \Delta}\end{aligned}\quad (19)$$

### Besprechung der Ergebnisse.

Aus den bisherigen Ausführungen folgt, dass die erhaltenen Werte für die Elektronenverteilung nur als relative Werte aufzufassen sind. Denn abgesehen davon, dass der Wert von  $\Delta$  noch offen gelassen ist und dass das Naphtalin nur durch ein sehr einfaches Modell approximiert wurde, haben wir sogar im Rahmen des zehn-Elektronen-Systems zahlreiche Vernachlässigungen vorgenommen, die den absoluten Wert beeinflussen können. Beispielsweise haben wir aus Vereinfachungsgründen für die Atomentfernungen einen Mittelwert genommen, obwohl nach neueren experimentellen Untersuchungen eine beachtenswerte Abweichung zwischen den verschiedenen Atomabständen des Naphtalins besteht. Aber auch z. B. Austauschintegrale vom Typ AC, AE, AK, ... (siehe Bezeichnung der Tab. 1) dürfte man bei der nächsten Näherung kaum vernachlässigen. Auch

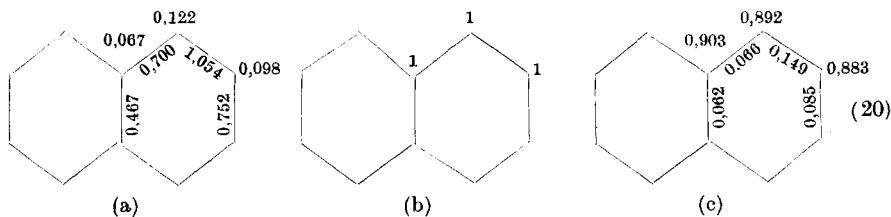
<sup>1)</sup> *I. Sherman, J. Chem. Phys. 2, 488 (1934).*

die bei der Störungsrechnung erhaltenen Eigenfunktion des Systems sollte nicht bloss in nulter, sondern in erster Näherung bestimmt werden. Angesichts all dieser Vernachlässigungen ist es vorläufig nicht möglich festzustellen, inwieweit die Absolutwerte von der Realität abweichen.

Vom chemischen Standpunkt ist aber häufig die Kenntnis der Absolutwerte nicht einmal notwendig. Wichtiger ist für den Chemiker, die Relativwerte zu kennen. Um die hier erhaltene Elektronenverteilung unter diesem Gesichtspunkt beurteilen zu können, werden wir im folgenden die Resultate mit anderen ähnlichen Ergebnissen vergleichen.

Es ist wohl allgemein bekannt, dass die quantenmechanische Strukturforschung chemischer Moleküle meistens auf zwei verschiedenen Wegen erfolgt: nach der sogenannten Valenzmethode (Valence Bond) und nach der Molekelpfannmethode (Molecular Orbital). Nach beiden Verfahren hat man Elektronenverteilungen organischer Derivate bestimmt. Allerdings waren die mit der Valenzmethode zunächst erzielten Resultate wegen der dort auftretenden methodischen Schwierigkeiten — Abhängigkeit der Resultate von der zur Rechnung herangezogenen unabhängigen Basis — unhaltbar. Deshalb kann die Zahlenverteilung (20a) als Elektronenformel nicht in Betracht kommen. In (I) wurde aber gezeigt, dass die Bestimmung der Elektronenverteilung im Rahmen der Valenzmethode trotzdem möglich ist, falls wir die Rechnungen nach *Heitler-Rumer* ausführen, wo die genannte Schwierigkeit automatisch verschwindet. Setzen wir also in (17) z. B.  $\Delta = 0,3$  ein, was uns ein vernünftiger Wert erscheint, so erhalten wir für die Elektronenformel im Rahmen der Valenzmethode die Zahlenverteilung (20c).

In zahlreichen Fällen sind auch Elektronenverteilungen nach der Molekelpathmethode bestimmt worden. Im Rahmen dieser Methode wurden für das isolierte Naphtalin die Werte (20b) erhalten<sup>1).</sup>



Dem absoluten Wert nach sind die Differenzen zwischen den entsprechenden Atomindices in den Verteilungen (20b) und unseren Werten (20c) zwar nicht übermäßig gross. Trotzdem besteht zwischen beiden ein wichtiger Unterschied. Aus (20b) folgt nämlich, dass im

<sup>1)</sup> G. W. Wheland & L. Pauling, Am. Soc. 57, 2086 (1935); C. A. Coulson & H. C. Longuet-Higgins, Revue Scientifique, 85, 929 (1947).

isolierten Naphtalin jede Stelle gleichwertig sein muss, und somit würde der bei den Naphtalin-Reaktionen beobachtete Unterschied zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellungen entweder von der Elektronenverteilung unabhängig sein oder er würde erst im Laufe der Reaktion auftreten. Die Formel (20c) zeigt dagegen, dass ein Unterschied in der Elektronendichte bereits im isolierten Naphtalin vorhanden ist, der auf einen Zusammenhang zwischen der Reaktionsfähigkeit und der Elektronenverteilung hindeuten würde.

Welche der beiden Verteilungen (20b) oder (20c) näher der Realität liegt, kann auf rein chemischem Weg kaum entschieden werden. *Abrahams, Robertson & White*<sup>1)</sup> haben aber experimentell mit Hilfe röntgenographischer Methoden gezeigt, dass die Elektronendichte der verschiedenen Kohlenstoffatome des Naphtalins am grössten in meso-Stellung und am kleinsten in  $\beta$ -Stellung ist. In  $\alpha$ -Stellung nimmt sie einen Zwischenwert an. Interatomar finden sie natürlich auch Elektronen, die wohl die Bindung repräsentieren. Der grösste Wert ist hier zwischen den Atomen A—B, der kleinste dagegen zwischen K—E zu finden (siehe Bezeichnung der Tab. 1). Genau diese Verhältnisse liegen aber auch in (20c) vor.

Diese qualitative Übereinstimmung der Elektronenverteilung (20c) mit der Erfahrung ist natürlich für die hier verwendete Methode eine besonders interessante Tatsache, das um so mehr, da wir das Naphtalin ja nur in sehr reduzierter Form als ein zehn- (statt 68) Elektronen-System behandelt haben. Wir dürfen somit erwarten, dass im Rahmen der hier verwendeten Valenzmethode von *Heitler* auch für andere ähnlich gebaute Moleküle mit der Erfahrung im Einklang stehende Werte erzielt werden können. Wir werden in einer folgenden Arbeit noch einige weitere nach dieser Methode erhaltenen Resultate angeben.

Auch hier möchte ich Herrn Professor *W. Heitler* meinen herzlichen Dank für seine Hilfe abstatte. Ich danke ebenfalls der „*Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie*“, die mir die Ausführung dieser Arbeit ermöglicht hat.

### Zusammenfassung.

Eine Elektronenformel des Naphtalins wurde angegeben. Die erhaltenen Werte der Elektronenverteilung sind von anderen ähnlichen Resultaten verschieden. Sie sind dagegen im Einklang mit den experimentell d. h. mit Hilfe röntgenographischer Methoden gefundenen Werten.

Universitäten Fribourg und Zürich.

---

<sup>1)</sup> *S. C. Abrahams, J. M. Robertson & J. G. White, Acta Cryst.* **2**, 238 (1949).