

197. Zusammenhang von Graphentheorie und MO-Theorie von Molekeln mit Systemen konjugierter Bindungen

von Hs. H. Günthard und H. Primas.

(28. VII. 56.)

1. Einleitung.

In dieser Arbeit möchten wir auf einen Zusammenhang zwischen der häufig benützten zweiparametrischen Form der MO-Theorie und der Graphentheorie hinweisen. Es wird dabei das Ziel verfolgt, Aussagen der einfachen MO-Theorie konjugierter Systeme in der üblichen LCAO-Approximation in einen physikalischen und einen topologischen Teil zu trennen. Es ergibt sich dabei einerseits ein Verfahren zur Berechnung der Energie-Eigenwertspektren durch elementare geometrische Abzählungen. Andererseits stellt sich heraus, dass die Struktur dieser Spektren, die Bindungsordnungen (bond orders) und Ladungsordnungen (charge orders) bestimmt sind durch ein der Topologie des konjugierten Systems eindeutig zugeordnetes Eigenwertproblem, welches völlig ohne Bezug auf das quantenmechanische Modell der Molekel formuliert werden kann.

In der heute öfters benützten einfachen Form ergibt die MO-Theorie in einer LCAO-Approximation für Molekeln mit Systemen konjugierter Doppelbindungen oft qualitativ richtige Resultate für die Energieeigenwerte und die Frequenz der N-V-Übergänge. Wird sie zur Berechnung¹⁾ von elektrischen und magnetischen Eigenschaften angewandt, so führt sie zu viel zu hohen Werten. Es ist dies zum Teil darin begründet, dass die Energieeigenwerte bei variationsmässiger Bestimmung in 1. Näherung in einem weiten Rahmen von der Wahl der Versuchsfunktionen nur wenig abhängig sind, andererseits andere physikalische Eigenschaften stark von der Versuchsbasis abhängig sein können²⁾. Zudem ist die Güte der so erreichbaren Approximation aus mathematischen Gründen nur sehr schwer angebar.

Die Unempfindlichkeit der 1. Approximation gegenüber der Wahl der Ausgangsfunktion des Variationsverfahrens lässt vermuten, dass die einfache MO-Theorie nur ganz allgemeine Eigenschaften der Elektronenstruktur konjugierter Systeme widerspiegelt. Wir möchten mittels der folgenden Überlegungen zeigen, dass es sich hierbei um Eigenschaften handelt, die schon durch die Topologie des Elektronensystems bestimmt sind und die nicht von dem quantenmechanischen Modell desselben abhängen.

Wir definieren zunächst Matrizen, die der Topologie von Graphen zugeordnet sind. Sodann zeigen wir durch Vergleich die Überein-

¹⁾ Zu einem angenähert richtigen Resultat für das Dipolmoment von Fulven führte eine von C. W. Wheland & D. E. Mann, J. Chem. Physics **17**, 264 (1949), durchgeführte Rechnung mit mehrfacher Iteration.

²⁾ Es lässt sich bekanntlich zeigen, dass die Folge der Eigenwerte selbst dann konvergent sein kann, wenn die Folge der Versuchsfunktionen (Minimalfolge) nicht gegen die Lösung des Variationsproblems konvergiert; siehe z. B. R. Courant & D. Hilbert, Methoden der mathematischen Physik, Bd. 1, S. 150; Bd. 2, S. 471 ff.; P. Gombas, Theorie und Lösungsmethoden der Mehrteilchenprobleme der Wellenmechanik, Basel 1950, S. 152 ff.

stimmung des Eigenwertproblems dieser Matrizen mit denjenigen der einfachen MO-Theorie.

2. Eigenwertprobleme der MO-Theorie³⁾.

2.1. Es sei H_{op} der *Hamilton-Operator* eines Elektrons des π -Systems im selfconsistent field aller übrigen Elektronen und $\delta E = \delta \int \psi^* H_{op} \psi dq$ das zugehörige Variationsproblem für die Energie E des betreffenden Elektronenzustandes. Die Extremalen werden approximiert durch eine Linearkombination

$$\psi = \sum c_i \Phi_i$$

als Ausgangsfunktion der Minimalfolge. Die Funktionen $\Phi_i(\vec{x})$, $i = 1, 2, \dots, n$ sollen das Unabhängigkeitsmass $r > 0$ besitzen; d. h. die hermitesche Form $G(c, c) = (c)^\dagger G(c)$ mit $G_{ik} = \int \Phi_i^* \Phi_k dq = G_{ki}^*$ (Überlappungsintegral) sei positiv definit. Es gilt

$$\int \psi^* H_{op} \psi dq = (c)^\dagger H(c)$$

mit $H_{ik} = H_{ki}^* = \int \Phi_i^* H_{op} \Phi_k dq$ (Energie- bzw. Resonanzintegrale). Dann werden die Energieeigenwerte approximiert durch die Eigenwerte von H bzgl. der Metrik G :

$$|H - E \cdot G| = 0.$$

In der einfachsten Form wird, wenn ψ als reelle Linearkombination von reellen Atomeigenfunktionen definiert ist, die Metrik G als Einheitsmatrix angenommen. Ferner werden für die Elemente von H die Annahmen getroffen:

$$H_{ii} = \alpha > 0, \text{ reell; } H_{ik} = \beta, \text{ reell,}$$

wenn die Atome i und k nächste Nachbarn sind und nur eine Atomsorte am π -System teilnimmt. Dadurch vereinfacht sich das Eigenwertproblem auf die Bestimmung der char. Zahlen von H bzgl. I :

$$|H - E \cdot I| = 0^4)$$

3. Graphen⁵⁾ und zugehörige Eigenwertprobleme.

Unter einem Graphen G verstehen wir eine Menge $\mathbf{II}(G)$ von α_0 Punkten (Ecken) $P_1, P_2, \dots, P_{\alpha_0}$ und eine Menge $\mathbf{K}(G)$ von Kanten $K_1, K_2, \dots, K_{\alpha_1}$, von denen jede zwei verschiedene Punkte aus \mathbf{II} verbindet⁶⁾.

³⁾ Siehe z. B. *C. A. Coulson*, Valence, Oxford 1952, S. 68 ff.; *G. Herzberg*, Spectra of Diatomic Molecules, D. Van Nostrand, New York, 1950; *A. Weissberger*, Chemical Applications of Spectroscopy, Interscience Publ. New York, 1956, S. 593.

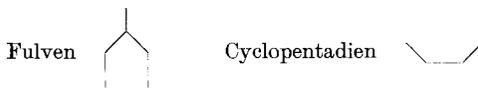
⁴⁾ I ist im folgenden die Einheitsmatrix.

⁵⁾ *D. König*, Theorie der endlichen und unendlichen Graphen, Leipzig 1936.

⁶⁾ Die Verwendung der Graphentheorie zur Beschreibung der Konstitution (Topologie) organischer Molekeln ist schon alt. Sie wurde insbesondere von *A. Cayley*, Phil. Magazine **47**, 444 (1874), zur Abzählung der Isomeren organischer Verbindungen benützt. Die Kanten der Graphen wurden dabei in gewissen Fällen einfachen Bindungen zugeordnet. Eine weitere Anwendung findet sich in der *Rumer'schen Regel* (*G. Rumer*, Göttinger Nachr. Math. phys. Klasse **1932**, 377), die die Aufstellung einer vollständigen Basis von Spinvarianten (kanonischen Strukturen) durch eine Anzahlbestimmung an einem in unserem Sinne einem π -Elektronensystem zugeordneten Graphen erlaubt. Wohlbekannte

Ein System von Atomen $P_1, P_2, \dots, P_{\alpha_0}$, deren jedes mit einem Elektron an einem konjugierten System von Doppelbindungen $K_1, K_2, \dots, K_{\alpha_1}$ teilnimmt, lässt sich in natürlicher Weise durch einen Graphen darstellen: Ordnet man jedem Atom i eine Ecke P_i und jeder Bindung, über die die Delokalisierung der π -Elektronen erfolgen kann, eine Kante K zu, so repräsentiert der entstehende Streckenkomplex das konjugierte System hinsichtlich der Topologie.

Zum Beispiel seien folgende Zuordnungen von Graphen zu konjugierten Systemen genannt:



Eine Kante, die zwei Ecken verbindet, heisst mit diesen Ecken inzident. Die Mengen \mathbf{II} und \mathbf{K} können unendlich viele Elemente enthalten. Die Zahl der Kanten, die mit einer bestimmten Ecke inzidieren, heisst die Ordnung der letzteren. In den Graphen der π -Systeme können keine Ecken von höherer als dritter Ordnung auftreten.

Jedem Graphen \mathbf{G} kommt eine Gruppe \mathfrak{G} zu: Versteht man unter Abbildungen von \mathbf{G} auf sich selbst Abbildungen von \mathbf{II} bzw. \mathbf{K} auf sich, derart, dass inzidente Elemente wieder inzidenten Elementen entsprechen, so bildet die Menge dieser Abbildungen die Gruppe \mathfrak{G} des Graphen \mathbf{G}).

Die oben definierten, π -Elektronensystemen zugeordneten Graphen können noch bestimmte ausgezeichnete Untergruppen \mathfrak{S} von \mathfrak{G} besitzen, die durch die geometrische Symmetrie des Kerngerüsts bestimmt sind. Auf diese gehen wir w. u. noch näher ein.

3.2. Bewertung von Graphen, Inzidenzmatrizen. 3.21. Ordnet man jedem $P_i \in \mathbf{II}(\mathbf{G})$ eine positive Zahl A_{ii} zu und jedem Eckenpaar $P_i P_k \in \mathbf{II}$ eine reelle Zahl $A_{ik} \neq 0$, wenn P_i und P_k mit einer Kante $K_i \in \mathbf{K}(\mathbf{G})$ inzident sind, so erhält man eine reelle Bewertung von \mathbf{G} .

Neben der Bewertung (A_{ik}) wollen wir noch eine analoge zweite (G_{ik}) einführen, die wie folgt beschaffen sei:

$$\left. \begin{array}{l} P_i \in \mathbf{II}(\mathbf{G}): G_{ii} = 1 \\ P_i P_k \in \mathbf{K}(\mathbf{G}) \\ P_i P_k \in \mathbf{K}(\mathbf{G}) \end{array} \right\} G_{ik} = \begin{cases} 0 \\ G_{ik} (\neq 0, \text{ reell, } |G_{ik}| < 1) \end{cases}$$

Beide Bewertungen unterwerfen wir ferner der Symmetriebedingung $A_{ik} = A_{ki}$, $G_{ik} = G_{ki}$.

3.22. Inzidenzmatrizen \mathbf{A} und \mathbf{G} : Ordnet man die Zahlen A_{ik} und G_{ik} in ein quadratisches Schema, dessen Zeilen und Kolonnen nach den $P_i \in \mathbf{II}(\mathbf{G})$ numeriert sind, so erhält man zwei symmetrische Matrizen (A_{ik}) und (G_{ik}) . Diese Matrizen sind dem Graphen \mathbf{G} ein-

Regeln über Bruttoformeln, Zahl der Zyklen usw. organischer Verbindungen sind graphentheoretisch leicht zu begründen. Wir nennen etwa die Regel, wonach die Anzahl der ungeradwertigen Atome einer Molekel gerade sein muss, die in der Graphentheorie „die Anzahl der Ecken ungerader Ordnung ist stets gerade“ lautet. Ferner hat die Formel für den Index μ eines Graphen $\mu = \alpha_1 - \alpha_0 + 1$ eine direkte Analogie als Regel für die Anzahl der Ringe und Mehrfachbindungen einer Molekel. Ist α_{0i} die Anzahl der Atome der Sorte i und Valenz n_i , die am Aufbau einer Molekel beteiligt sind, so ist die genannte Anzahl

$$\frac{1}{2} \sum n_i \alpha_{0i} - \sum \alpha_{0i} + 1.$$

7) Siehe *D. König*, loc. cit. 5), S. 4 und S. 75 ff.

deutig zugeordnet und stellen die Topologie von \mathbf{G} übersichtlich dar; wir bezeichnen (A_{ik}) als Inzidenzmatrix und (G_{ik}) als metrische Matrix von \mathbf{G} .

3.23. Eigenwertproblem des Graphen. Definiert man als zu \mathbf{G} gehöriges Eigenwertproblem

$$|(A_{ik}) - \lambda(G_{ik})| = 0,$$

so wird \mathbf{G} ein Spektrum und ein System von Eigenvektoren zugeordnet, und zwar (abgesehen von Phasenfaktoren und der Reihenfolge) eindeutig.

4. Zusammenhang zwischen den Eigenwertproblemen der MO-Theorie und der Graphentheorie.

4.1. Vergleicht man die Eigenwertprobleme 2.1 und 2.23, so ergibt sich, dass die beiden nicht nur vom selben Typus sind, sondern exakt übereinstimmen, wenn man gewisse Bewertungen wählt. Insbesondere erhält man die Eigenwertprobleme der einfachen MO-Theorie für konjugierte Kohlenwasserstoffe, wenn man die folgenden speziellen Bewertungen festsetzt:

$$A_{ii} = \alpha, A_{ik} = \begin{cases} 0 & \overline{P_i P_k} \in K(\mathbf{G}) \\ \beta & \overline{P_i P_k} \in K(\mathbf{G}) \end{cases} \\ (G_{ik}) = I$$

Das Eigenwertspektrum von \mathbf{G} wird dann identisch mit dem durch

$$|H - E \cdot I| = 0$$

definierten der einfachen MO-Theorie.

4.2. Für das Eigenwertspektrum von \mathbf{G} lässt sich zeigen, dass die Struktur des Spektrums von der Wahl der Bewertungen (α, β) nicht beeinflusst wird: aus

$$|A - \lambda I| = |\alpha \cdot I + \beta C - \lambda I| = 0$$

folgt:

$$|C - ((\lambda' - \alpha)/\beta) \cdot I| = |C - \lambda' \cdot I| = 0$$

mit

$$\lambda = (\lambda' - \alpha)/\beta.$$

Man hat daher nur das Eigenwertproblem von \mathbf{C} zu lösen. Dabei spiegelt \mathbf{C} umkehrbar eindeutig die Topologie des Graphen wider. Es folgt für Spektrum von \mathbf{A} die Beziehung $\lambda' = \alpha + \beta \lambda$.

Ferner haben \mathbf{C} und $\mathbf{A} = \alpha \cdot \mathbf{I} + \beta \cdot \mathbf{C}$ dieselben Eigenvektoren, da $[\mathbf{C}, \mathbf{A}] = (0)$.

Demnach bedeutet die Einführung der willkürlichen Bewertung α, β offensichtlich nur eine Parallelverschiebung und Streckung des Spektrums der Inzidenzmatrix \mathbf{C} , während die Struktur des Spektrums eindeutig durch die Topologie des Graphen \mathbf{G} bestimmt ist.

Ferner sind die Eigenvektoren unabhängig von den Parametern (α, β) eindeutig durch die Topologie allein festgelegt.

Die Leistungsfähigkeit des einfachen MO-Verfahrens als Beschreibung des physikalischen Zustandes eines π -Systems ist somit

auf eine passende Wahl der Bewertung (α, β) beschränkt. Zudem beeinflusst diese Bewertung nur das Eigenwertspektrum. Die Eigenvektoren sind davon unabhängig, und alle physikalischen Eigenschaften, die aus ihnen abgeleitet werden, besitzen lediglich topologische Bedeutung^{7a)}8).

Vermindern liesse sich dieser dominierende Einfluss der Topologie nur durch Benützung allgemeinerer Bewertungen, d. h. durch eine korrekte Benützung des quantenmechanischen Modells und des *Hartree-Fock*'schen Energieintegrals.

4.3. Geometrische Symmetrie. Besitzt das (ebene) Gerüst der am π -System beteiligten Atome eine geometrische (Flächen-) Symmetrie \mathfrak{S} , so ist \mathfrak{S} holomorph mit einer Untergruppe der Gruppe \mathfrak{G} des Graphen \mathbf{G} .

Im Rahmen der einfachen MO-Theorie hat dies zur Folge, dass die Inzidenzmatrix \mathbf{C} durch reelle elementare Zeilen- und Kolonnenoperationen in unter der Gruppe \mathfrak{G} irreduzible reelle Bestandteile zerlegt werden kann⁹⁾.

Ist \mathfrak{G} die Symmetriegruppe von \mathbf{G} , so lassen alle Abbildungen $\mathbf{G}_{\text{op}} \in \mathfrak{G}$ die Inzidenzmatrix von \mathbf{G} invariant (gemäss Def. der \mathbf{G}_{op} lassen diese die Topologie von \mathbf{G} unverändert). Bilden $\Gamma^{(1)}, \Gamma^{(2)} \dots$ ein vollständiges System irreduzibler Darstellungen von \mathfrak{G} und sei Γ eine Darstellung der Abb. $\mathbf{G}_{\text{op}} \in \mathfrak{G}$ von \mathbf{G} auf sich durch lineare Transformationen der als Basis aufgefassten Ecken $\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \dots, \mathbf{P}_{\alpha} \in \mathbf{H}(\mathbf{G})$

$$\mathbf{G}_{\text{op}} \{ \tilde{\mathbf{P}} \} = \{ \tilde{\mathbf{P}} \} \Gamma(\mathbf{G}),$$

so gilt $\Gamma = c_1 \Gamma^{(1)} \dot{+} c_2 \Gamma^{(2)} \dot{+} \dots$.

Ist \mathbf{X} die Γ reduzierende Matrix

$$\mathbf{X}^{-1} \Gamma \mathbf{X} = \sum_1 c_1 \Gamma^{(1)},$$

^{7a)} Eine graphentheoretische Behandlung lässt sich auch für das Problem der Eigenschwingungen einer Molekel formulieren. In diesem Fall führen die nur die Topologie der Molekel kennzeichnenden Bewertungen des Graphen (im *Cayley*'schen Sinne) zu Eigenwertproblemen, deren Spektren schon in einfachsten Fällen auch der Struktur nach von denen des Schwingungseigenwertproblems verschieden sind. Um Übereinstimmung mit den letzteren zu erhalten, müssen wesentlich kompliziertere Bewertungen eingeführt werden, die dann aber auch die Struktur des Spektrums beeinflussen.

⁸⁾ Die Vermutung, dass in der einfachen MO-Theorie die Topologie des π -Systems ausschlaggebend ist, wurde schon gelegentlich ausgesprochen, siehe z. B. *E. Heilbronner*, Habilitationsschrift ETH., 1954, Zürich.

⁹⁾ Sind alle irreduziblen Darstellungen von \mathfrak{G} eindimensional, so ist dieser Prozess mit Ähnlichkeitstransformationen von \mathbf{C} mit nur \mathbf{E}_{ik} -Matrizen identisch (siehe z. B. *F. Neiss*, Determinanten und Matrizen, Berlin 1955, S. 64); in diesem Fall muss \mathfrak{G} abelsch sein. Ist dies nicht der Fall, so sind die elementaren Reihenoperationen, die \mathbf{C} reduzieren, nicht ohne weiteres angebar. Die Reduktion lässt sich wegen $[\mathbf{C}, \mathbf{A}] = 0$ auch an der Matrix \mathbf{A} ausführen, so z. B. bei *B. Pullman & Mme A. Pullman*, Les Théories Electroniques de la Chimie Organique, Paris 1952. Diese Reduzibilität ist jedoch (bei der einfachen MO-Theorie) eine Eigenschaft der Inzidenzmatrix des Graphen, weswegen wir sie auch an \mathbf{C} diskutieren. Ferner liegt die Reduktion von \mathbf{A} durch elementare Reihenoperationen auch einem als Faltungsmethode bezeichneten Verfahren zugrunde; siehe *E. Heilbronner*, Helv. 37, 913 (1954).

so liefert die Ähnlichkeitstransformation

$$X^{-1}CX = \sum_1 c^{(1)} = c',$$

die Zerlegung von C in die unter \mathfrak{G} irreduziblen Bestandteile¹⁰⁾.

Hinsichtlich der Gruppe \mathfrak{G} des Graphen und der geometrischen Symmetriegruppe \mathfrak{H} des π -Systems lässt sich noch sagen, dass \mathfrak{H} eine (echte oder unechte) Untergruppe von \mathfrak{G} sein muss. Dazu ist zu bemerken, dass wir in unserer Definition des Graphen eines π -Systems nur ebene Graphen aufgenommen haben. Wir haben also ausdrücklich nur Flächensymmetrien als Symmetriegruppen zugelassen, dabei kann (im Falle eines unendlichen Graphen) \mathfrak{G} auch Translationsoperationen enthalten. Ferner ist infolge $\mathfrak{H} \in \mathfrak{G}$ die Symmetrie des Graphen nie niedriger als die geometrische Symmetrie des Gerüsts¹¹⁾. Da die Reduzibilität der Inzidenzmatrix C von \mathfrak{G} allein abhängt, so wird durch die einfache MO-Theorie in gewissen Fällen eine zu hohe Symmetrie in das Eigenwertproblem eingeführt. Da andererseits die Ebenensymmetrie nur eine Untergruppe der Symmetriegruppe einer Molekel sein kann, so kann in gewissen Fällen die geometrische Symmetrie bei der Zerlegung der Matrix C in irreduzible Bestandteile nicht voll ausgenützt werden.

5. Erweiterungen und spezielle Fälle.

5.1. Nehmen am π -System verschiedene Atomsorten teil, so muss man zu allgemeineren Bewertungen (mit mehr als zwei Parametern) übergehen. Hat man das Eigenwertproblem für ein aus nur einer Atomsorte bestehendes π -System mit demselben Graphen wie ein gegebenes heteroatomares System gelöst, so lässt sich das Spektrum des letzteren wohl in den meisten Fällen durch Störungsrechnung aus dem des ersteren bestimmen.

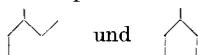
Verknüpft man zwei unabhängige π -Systeme (d. h. ein π -System mit nichtzusammenhängenden Graphen mit Inzidenzmatrix $C_1 \dot{+} C_2 = C$) zu einem Gesamtsystem, so bedeutet die Einführung von π -Bindungen zwischen den beiden Teilsystemen das Auftreten einer Kreuzung zwischen den Teilen C_1 und C_2 in der Matrix $C_1 \dot{+} C_2$. In diesem Fall lassen sich die Eigenwerte des Gesamtsystems mittels der Löwdin'schen Störungsrechnung¹²⁾ aus den Eigenwertspektren von C_1 und C_2 berechnen.

5.2. In manchen Fällen sind die Matrizen C Matrizen, deren Eigenwertspektren geschlossen angebbbar sind. Dies ist u. a. bei den folgenden Beispielen der Fall.

¹⁰⁾ Beweis α). Sind alle $\Gamma^{(1)}$ eindimensional, und besteht Γ nicht nur aus totalsymmetrischen Bestandteilen, dann ist C' auf Diagonalform, da es mit von der Einheit verschiedenen Diagonalmatrizen vertauschbar ist.

β) Enthält Γ auch 2—... usw. dimensionale irreduzible Bestandteile, so sind alle $X^{-1}\Gamma X$ gleichartige Stufenmatrizen, welche mit C vertauschbar sind. Folglich ist C' ebenfalls eine gleichartige Stufenmatrix, denn die in den zu nicht äquivalenten irreduziblen Darstellungen stehenden Teile von C müssen nach einer Verallgemeinerung des Schur'schen Lemmas Nullmatrizen sein (siehe z. B. *E. Wigner*, Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren, Braunschweig 1931, S. 84).

¹¹⁾ So haben z. B. die beiden Graphen



dieselbe Gruppe V_2 . Sie können jedoch verschiedenen geometrischen Gruppen (C_1 bzw. C_2) zugeordnet werden.

¹²⁾ *Per-Olov Löwdin*, J. chem. Physics **19**, 1396 (1951).

5.21. G sei ein Weg, also ist

$$C = (\delta_{1, k+1} + \delta_{1+1, k}).$$

C ist in diesem Falle eine elementare Kontinuante $Q(0,0,0)$, mit

$$Q(x, a, b) = \begin{pmatrix} x+a & 1 & 0 & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & 1 & x & 1 & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & 1 & x & 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & 1 & x+b \end{pmatrix}.$$

Für die Determinante von $Q(x,0,0)$ gilt

$$|Q(x, 0, 0)| = \Pi (x - 2 \cos k\pi/n + 1)^{13});$$

also sind die Eigenwerte von C

$$\lambda = 2 \cos k\pi/n + 1.$$

5.22. G sei ein Kreis mit n Knoten. Dann ist

$$C = F_n(1) + F_n(1)^+,$$

mit

$$F_n(\omega) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & & & \\ & 0 & 1 & & \\ & & & \ddots & \\ & & & & 1 \\ \omega & & & & 0 \end{bmatrix} \text{ (Frobenius'sche Matrix}^{14}).$$

Da $F_n(1)$ normal ist, $F_n(1)$ und $F_n(1)^+$ zueinander konjugiert komplexe Spektren haben und $F_n(1) + F_n(1)^+$ unitär äquivalent zu $(\delta_{ik} \cdot 2 \operatorname{Re} \exp 2i\pi k/n)$ ist, so wird das Spektrum von C durch die wohlbekannte Formel

$$\lambda_k = 2 \cos (2 \pi k/n); \quad k = 0, 1, \dots, n-1$$

dargestellt.

5.3. Bestimmung des charakteristischen Polynoms von C.

5.31. Das charakteristische Polynom der Inzidenzmatrix. C lässt sich nach einem Satz von *Collatz & Sinogowitz*¹⁵⁾ durch Abzählungen am Bild des Graphen vollständig angeben¹⁶⁾. Um dies zu zeigen, schicken wir die folgenden Feststellungen voraus:

1. Kann man im Graphen **G** von einer Ecke P_j über eine Folge von m Kanten zu einer Ecke P_k gelangen, so heisse diese eine Kantenfolge der Länge m von P_j zu P_k .

¹³⁾ Vgl. *D. E. Rutherford*, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, A. **62**, 229 (1948), A. **63**, 232 (1950/51); *H. Primas & Hs. H. Günthard*, Helv. **36**, 1659 (1953), wo Polynome derartiger Matrizen zur Behandlung komplizierterer Eigenwertprobleme verwendet wurden.

¹⁴⁾ Für die Anwendung derartiger Matrizen zur Behandlung von Eigenschwingungsproblemen von Kettenmolekeln siehe z. B. bei *H. Primas & Hs. Günthard*, Helv. **36**, 1791 (1953).

¹⁵⁾ *L. Collatz & U. Sinogowitz*, Spektren der Graphen; unveröffentlicht, referiert in *W. Süss*, „Reine Mathematik“, Teil 2, S. 251, Bd. 2 der deutschen Ausgabe der „FIAT Review“, Wiesbaden 1948. U. W. kommt die Zuordnung eines Eigenwertproblems zu einem Graphen erstmals bei *Collatz & Sinogowitz*, loc. cit. vor. Der oben formulierte Satz ist dort ohne Beweis und nur für die ersten Koeffizienten explizite angegeben.

¹⁶⁾ Wir vermuten, dass die Zuordnung eines Eigenwertspektrums zu einem Graphen unter trivialen Einschränkungen umkehrbar eindeutig ist. Falls dies zuträfe, müssten sich die Eigenvektoren der Inzidenzmatrix C aus ihren charakteristischen Zahlen berechnen lassen. Dann müsste sich jede Observable L in der zur Diskussion stehenden einfachen MO-Theorie als eine Funktion F_L von $\alpha_0 + 3$ Variablen (nämlich α_0 , den α_0 Eigenwerten von C und der beiden Parameter α und β) angeben lassen mit derselben Funktion F_L für alle konjugierten Systeme!

2. Die Zahl der verschiedenen Kantenfolgen des Graphen von P_j nach P_k von der Länge m sei $z_m(j, k)$ ¹⁷⁾.

3. Sei $Z_m(j) = \sum z_m(j, k)$ die Gesamtzahl der in der Ecke P_j beginnenden Kantenfolgen der Länge m und $S_m = \sum z_m(j, j)$ die Gesamtzahl der geschlossenen Kantenfolgen der Länge m im Graphen.

5.32. Satz: Es gelten die folgenden Relationen:

a) charakt. Polynom von C :

$$|\lambda \cdot E - C| = \sum_{j=0}^{\alpha_0} p_j \lambda^{\alpha_0-j}.$$

b) *Frobenius'sche Kovariante*¹⁸⁾:

$$P_k = \sum_{j=0}^{\alpha_0-1} B_j \lambda_k^{\alpha_0-j-1}; \quad k = 1, 2, \dots, \alpha_0.$$

c) Inverse zu C (falls $|C| \neq 0$):

$$C^{-1} = B_{\alpha_0-1} / p_{\alpha_0}.$$

d) Einen zum Eigenwert λ_k gehörigen Eigenvektor $(\tilde{x}_k) = (x_{1k} \dots x_{\alpha_0 k})$ erhält man aus¹⁹⁾

$$x_{1k} = \sum_{j=0}^{\alpha_0-1} \sum_{h=0}^j p_h \lambda_k^{\alpha_0-j-1} z_{j-h}(1);$$

dabei ist

$$-mp_m = S_m - \sum_{k=2}^{m-2} (S_k S_{m-k}/k),$$

$$(B_m)_{jk} = \sum_{l=0}^m p_l z_{m-1}(j, k).$$

Für die Zahlen p_m gelten die folgenden speziellen Formeln:

$$\begin{aligned} p_0 &= 1 \text{ (Festsetzung)} \\ p_1 &= 0 \\ -p_2 &= \alpha_0 \\ -p_3/2 &: \text{Zahl der Dreiecke im Graphen.} \end{aligned}$$

Zum Beweis dieses Satzes führen wir zunächst einen Satz von Sourian²⁰⁾ für eine beliebige Matrix M n -ten Grades mit charakteristischem Polynom

$$|\lambda I - M| = \sum_{j=0}^n p_j \lambda^{n-j}$$

an; danach ist

$$-jp_j = \chi(MB_{j-1}); \quad j = 1, 2, \dots, n_0; \quad p_0 = 1,$$

¹⁷⁾ Einzelne Kanten dürfen dabei beliebig oft durchlaufen werden. Kantenfolgen, die in verschiedenen Richtungen durchlaufene Kanten enthalten, gelten bei der Bestimmung von $z_m(j, k)$ als verschieden.

¹⁸⁾ Die *Frobenius'sche Kovariante* P_k ist das Residuum von $(\lambda I - C)^{-1}$ im Punkte $\lambda = \lambda_k$. Es gelten die Gleichungen

$$P_k P_j = \delta_{jk} P_k.$$

¹⁹⁾ Bei mehrfachen Eigenwerten erhält man auf diese Weise nicht alle Eigenvektoren.

²⁰⁾ *I. M. Sourian*, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. **227**, 1010 (1948), ohne Beweis; vgl. auch *W. Schmeidler*, Lineare Operatoren im Hilbertschen Raum, Stuttgart 1954, S. 57. Siehe ferner *H. E. Fettis*, Quarterly Rev. App. Math. **8**, 206 (1950) und *H. W. Turnbull*, Proc. Edinburgh Math. Soc. (2) **1**, 111 (1929).

wobei $\chi(M)$ die Spur bedeute und B_j durch die Rekursion $B_j = MB_{j-1} + p_j I$, $B_0 = I$ bestimmt ist. Da bei Inzidenzmatrizen $C\chi(C) = 0$, folgt mittels vollständiger Induktion

$$B_m = \sum_{j=0}^m p_j C^{m-j}$$

und somit

$$-mp_m = \chi(C^m) - \sum_{k=2}^{m-2} 1/k \cdot \chi((C^k) \cdot (C^{m-k})).$$

Andererseits besteht für die Anzahlen $z_n(j, k)$ die Rekursion

$$z_n(j, k) = \sum_i z_{n-1}(j, i) z_1(i, k),$$

und mittels vollständiger Induktion folgt hieraus

$$(A^n)_{jk} = z_n(j, k).$$

Damit folgen die zu beweisenden Relationen a) und b) des Satzes. Da jede Kolonne der *Frobenius'schen* Kovariante P_k Eigenvektor zum Eigenwert λ_k ist, also auch die Summe aller Kolonnen von P_k , erhält man die Behauptung d).

5.4. Definitionsgemäss hängen die Bindungsordnungen und die Ladungsordnungen in der zweiparametrischen MO-Theorie nur von den Eigenvektoren von C ab:

$q_\mu = \sum q_{\mu j}$ totale Ladungsordnung am Atom μ ,

$p_{\mu\nu} = \sum p_{j, \mu\nu}$ totale Bindungsordnung der Bindung zwischen den Atomen μ und ν ;

hierbei ist über alle besetzten MO zu summieren. Die Grössen $q_{\mu j}$ und $p_{j, \mu\nu}$ sind Quadrate und Produkte von Komponenten der Eigenvektoren. Alle diese Grössen können daher mittels des obigen Satzes direkt berechnet werden.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* (Projekt Nr. 721) und der Firma *Hoffmann-La Roche* für die Unterstützung dieser Arbeit.

SUMMARY.

Relations between the simple form of MO-theory (two parameter theory) and the theory of spectra of graphs are investigated. By the use of some theorems of graph theory it is shown that the spectra of energy eigenvalues given by the simple MO-theory are determined besides of scale factors by the topology of the conjugated systems. Furthermore bond orders and charge orders are completely determined by the topology. A procedure for the calculation of the characteristic polynom and the characteristic vectors directly from the graph is given.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.