

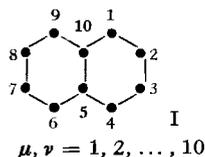
198. Über einen graphentheoretischen Zusammenhang zwischen dem HÜCKEL'schen MO-Verfahren und dem Formalismus der Resonanztheorie

von E. Heilbronner

(19. VI. 62)

Obschon die Resonanztheorie ursprünglich als eine qualitative Extrapolation der Valence-bond-Methode gedacht war, neigt man heute zur Ansicht, dass manche ihrer Erfolge im wesentlichen darauf zurückzuführen sind, dass das Arbeiten mit Grenzstrukturen in gewisser Hinsicht ein graphisch-approximatives Verfahren innerhalb der MO-Theorie darstellt^{1) 2)}. In der vorliegenden Notiz soll ein weiterer Hinweis auf den ausserordentlich engen Zusammenhang zwischen dem MO-Verfahren in der Näherung nach HÜCKEL (HMO-Verfahren) und dem Formalismus der Resonanztheorie geliefert werden.

Das HMO-Verfahren geht von einer als Graph \mathfrak{B} ³⁾ zu betrachtenden Formel aus, die den topologischen Zusammenhang zwischen den einzelnen Zentren x_μ des π -Elektronensystems einer Molekel (im konkreten Fall der Formel I, des Naphtalins) kennzeichnet.



Diesem Graph \mathfrak{B} entspricht eine assoziierte Matrix $\mathbf{B} = (B_{\mu\nu})$ (= Bindungsmatrix) deren Elemente $B_{\mu\nu}$ wie folgt definiert sind:

$B_{\mu\nu} = 1$ wenn die Zentren x_μ und x_ν im Graph \mathfrak{B} durch eine Bindung (Kante) verknüpft sind,

$B_{\mu\nu} = 0$ in allen anderen Fällen.

Für das Beispiel I des Naphtalins lautet die assoziierte Matrix \mathbf{B} wie folgt:

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \mathbf{B}$$

¹⁾ H. C. LONGUET-HIGGINS, J. chem. Physics 18, 265 (1950); M. J. S. DEWAR & H. C. LONGUET-HIGGINS, Proc. Roy. Soc. (London) A 214, 482 (1952).

²⁾ N. S. HAM, J. chem. Physics 29, 1229 (1954).

³⁾ C. BERGE, Théorie des graphes et ses applications, Paris 1958. D. KÖNIG, Theorie der endlichen und unendlichen Graphen, Leipzig 1936.

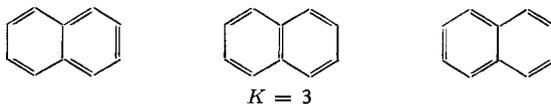
Ausgehend von \mathbf{B} liefert das Eigenwertproblem ($\mathbf{1}$ = Einheitsmatrix)

$$\|\mathbf{B} - \lambda \mathbf{1}\| = 0$$

Eigenwerte λ_j und Eigenvektoren C_j , die innerhalb des HMO-Verfahrens im Sinne von Energieeigenwerten $E_j = \alpha + \lambda_j \beta$ und Eigenfunktionen $\psi_j = \sum_{\mu} c_{j\mu} \Phi_{\mu}$ ($c_{j\mu}$ = Komponenten des Eigenvektors C_j) gedeutet werden, welche für die Bewegung eines π -Elektrons im Feld der Zentren des betreffenden π -Elektronensystems charakteristisch sein sollen. Eine Reihe der im hier skizzierten, üblichen Vorgehen des HMO-Verfahrens auftretenden Beziehungen sind von GÜNTHARD & PRIMAS graphentheoretisch formuliert worden⁴).

Darüber hinaus lässt sich nun mittels der Graphentheorie³) eine völlig neue Beziehung ableiten, die für eine grosse Klasse von π -Elektronensystemen einen direkten Zusammenhang zwischen dem Graphen \mathfrak{B} bzw. seiner assoziierten Matrix \mathbf{B} und den traditionellen «unangeregten» und «einfach angeregten» Grenzstrukturen der Resonanztheorie herstellt. Diese Beziehung gilt uneingeschränkt für alternierende π -Elektronensysteme gerader Zentrenzahl N , die sich aus beliebig verzweigten Ketten und aus sechsgliedrigen Ringen in beliebiger Kombination aufbauen lassen. (Sie gilt somit für ungesättigte Kohlenwasserstoffe, alle benzenoiden aromatischen Verbindungen und für kompliziertere, aus diesen Bausteinen aufgebaute Molekeln.)

Für ein π -Elektronensystem der genannten Klasse lassen sich K «unangeregte» Grenzstrukturen (KEKULÉ-Strukturen) schreiben. Für das Beispiel I:



Wir bestimmen nun für alle Indexpaare μ, ν ($\mu, \nu = 1, 2, \dots, 10$ im Fall des Beispiels I) die Zahlen $L_{\mu\nu}$ nach folgender Vorschrift:

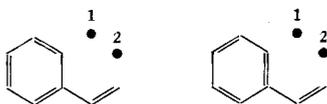
Man entferne aus dem Graph \mathfrak{B} (d. h. der Formel I unseres Beispiels) die beiden Zentren x_{μ} und x_{ν} . $L_{\mu\nu}$ ist die Zahl der «unangeregten» Grenzstrukturen die sich für das Restsystem schreiben lassen. ($L_{\mu\nu}$ ist offensichtlich nur dann von Null verschieden, wenn x_{μ} und x_{ν} in \mathfrak{B} durch eine ungerade Zahl von Kanten (Bindungen) getrennt sind.)

Ist $z_{\mu\nu}$ die Zahl der «Doppelbindungen», die im Restsystem zwischen x_{μ} und x_{ν} zu liegen kommt⁵), dann lassen sich aus den $L_{\mu\nu}$ die Grössen $R_{\mu\nu}$ nach der Beziehung (1) berechnen:

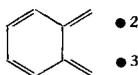
$$R_{\mu\nu} = \frac{(-1)^{z_{\mu\nu}}}{K} L_{\mu\nu} \quad (1)$$

Die hier gegebene Regel lässt sich am einfachsten anhand des Beispiels I verdeutlichen ($K = 3$).

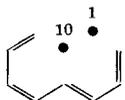
⁴) H. H. GÜNTHARD & H. PRIMAS, *Helv.* 39, 1645 (1956). Vgl. auch: I. SAMUEL, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci.* 229, 1236 (1949); E. HEILBRONNER, *Helv.* 36, 170 (1953); R. GOURNÉ, *J. Recherches Centre nat. Recherche sci. Lab. Bellevue (Paris)* 87 (1956).



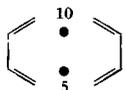
$$L_{1,2} = 2 \quad z_{1,2} = 0 \quad R_{1,2} = 2/3$$



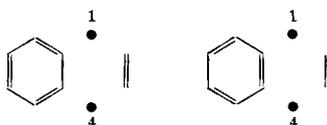
$$L_{2,3} = 1 \quad z_{2,3} = 0 \quad R_{2,3} = 1/3$$



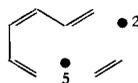
$$L_{1,10} = 1 \quad z_{1,10} = 0 \quad R_{1,10} = 1/3$$



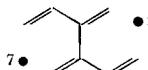
$$L_{5,10} = 1 \quad z_{5,10} = 0 \quad R_{5,10} = 1/3$$



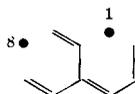
$$L_{1,4} = 2 \quad z_{1,4} = 1 \quad R_{1,4} = -2/3$$



$$L_{2,5} = 1 \quad z_{2,5} = 1 \quad R_{2,5} = -1/3$$



$$L_{2,7} = 1 \quad z_{2,7} = 2 \quad R_{2,7} = 1/3$$

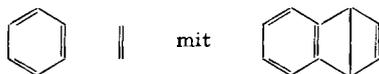


$$L_{1,8} = 1 \quad z_{1,8} = 1 \quad R_{1,8} = -1/3$$

Wie ersichtlich handelt es sich bei den Restsystemen um die Gesamtheit der «einfach angeregten» polaren Grenzstrukturen der Resonanztheorie. Beispielsweise:



Will man sich hingegen auf die apolaren Grenzstrukturen beziehen, d. h.



identifizieren, dann entsprechen die Fälle, in denen zwei in \mathfrak{B} miteinander verknüpfte Zentren entnommen wurden, in ihrer Gesamtheit den drei KEKULÉ-Strukturen.

⁵⁾ Da es nur darauf ankommt, ob $z_{\mu\nu}$ gerade oder ungerade ist, darf es entlang eines beliebigen Kantenzuges des Graphs \mathfrak{B} abgezählt werden. $z_{\mu\nu}$ kann auch als $z_{\mu\nu} = \frac{1}{2}(Z_{\mu\nu} - 1)$ berechnet werden, wobei $Z_{\mu\nu}$ die Zahl der Kanten (Bindungen) zwischen x_μ und x_ν entlang eines beliebigen Kantenzuges des Graphen \mathfrak{B} bedeutet.

Die aus den Elementen $R_{\mu\nu}$ gebildete Matrix $\mathbf{R} = (R_{\mu\nu})$ enthält somit die gesamte Information, die in den traditionellen Grenzstrukturen eines π -Elektronensystems der oben spezifizierten Klasse steckt. Für das Beispiel I lautet die Matrix \mathbf{R} :

$$1/3 \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 & -2 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 2 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & -1 \\ -2 & 0 & 2 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 2 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 2 & 0 & 1 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & -2 & 0 & 2 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \mathbf{R}.$$

Mit Hilfe der Regeln über die Multiplikation von Graphen³⁾ lässt sich nun ausgehend von \mathfrak{B} und den ebenfalls als Graphen auf der Basis der Zentren x_μ aufzufassenden Restsystemen zeigen, dass zwischen der Bindungsmatrix \mathbf{B} des HMO-Verfahrens und der Matrix \mathbf{R} welche sich ausschliesslich auf den Formalismus der Resonanztheorie stützt, folgende einfache Beziehung gilt:

$$\boxed{\mathbf{B} \cdot \mathbf{R} = \mathbf{1}} \quad (2)$$

Die Matrix \mathbf{R} ist somit die Inverse der HÜCKEL'schen Bindungsmatrix \mathbf{B} :

$$\mathbf{R} = \mathbf{B}^{-1}$$

Für das Beispiel I kann die Beziehung (2) leicht anhand der explizit gegebenen Matrizen \mathbf{B} und \mathbf{R} verifiziert werden.

Da $\mathbf{R} = \mathbf{B}^{-1}$ ist, beschränkt sich die oben gegebene Relation zwischen einem Graph \mathfrak{B} eines π -Elektronensystems und den entsprechenden Grenzstrukturen auf solche Systeme für die $\det \mathbf{B} \neq 0$ ist, so dass z. B. die Zahl N der Zentren nicht ungerade sein darf.

In der Beziehung (2) ist natürlich jenes, bereits von HAM²⁾ erhaltene Resultat eingeschlossen, dass, für in \mathfrak{B} gebundene Zentren x_μ und x_ν , die Elemente $R_{\mu\nu}$ von \mathbf{R} mit den PAULING'schen Bindungscharakteren $X_{\mu\nu}$ – die man durch Überlagerung der K KEKULÉ-Strukturen mit dem Gewicht $1/K$ erhält – identisch sind. (Vgl. dazu die Matrix \mathbf{R} des Beispiels I.)

Über die graphentheoretische Ableitung der Formel (2), über gewisse Grenzen ihrer Gültigkeit, sowie über die Konsequenzen, welche sie für die resonanztheoretische Diskussion von Elektronenspektren hat, soll an anderem Orte berichtet werden.

Diese Arbeit wurde durch den SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 2287) unterstützt.

SUMMARY

The complete set of «unexcited» polar resonance-structures that can be written for an even π -electron-system containing only six-membered rings and/or linear chains of orbitals, defines a matrix which is the inverse of the HÜCKEL-matrix of the same system.

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