Theoret. Chim. Acta (Berl.) 61, 387–395 (1982)

THEORETICA CHIMICA ACTA

Eine qualitative Deutung der Hückel-Parameter mit Hilfe der Katastrophentheorie

A Qualitative Interpretation of the Hückel Parameter with the Help of the Catastrophe Theory

Rainer Brüggemann und Jürgen Voitländer

Institut für Physikalische Chemie der Universität München, Sophienstr. 11, D-8000 München 2, Federal Republic of Germany

Employing a mapping concept to study the parameters of HMO theory qualitative properties such as injectivity is of considerable importance. An essential aspect concerns the stability of mappings: in the case of unstable mappings small perturbations may affect the local injectivity. Catastrophe theory as an outstanding tool to probe the stability of mappings is used here.

Semiempirical methods for systems containing $2p_\pi$ electrons are shown to be characterized by stable injective mappings. In contrast to this method for systems involved with $2p_\sigma$ and $2s$, electrons in general do not yield injective mappings. Therefore, classical $2p_\pi$ HMO theory especially turns out to be a well-founded semiempirical theory.

Key words: HMO-theory – Mapping concept – Stability of mappings – Catastrophe theory.

1. Einleitung

Bei einfachen semiempirischen Beschreibungen molekularer Systeme spielen Hückel-Parameter oder Parameter, vergleichbar mit Coulomb- und Resonanzintegralen ("graphentheoretische Bewertungen" von Ecken (Atome) und Kanten (Bindungen)) eine wichtige Rolle [1]. In einer Reihe von Arbeiten [2–8] haben wir uns mit diesen Parametern unter Zugrundelegung eines Zweizentrensystems und unter den üblichen HMO-Prämissen befaßt. Zur Untersuchung dieser

0040-5744/82/0061/0387/$01.80

Parameter, die wir mit

$\alpha_1 = p_1$: Coulomb-Integral des Zentrums 1

$\beta = p_2$: Resonanzintegral der Bindung

$\alpha_2 = p_3$: Coulomb-Integral des Zentrums 2

bezeichnen wollen, wird das Konzept der *Abbildungen* angewendet. Die Abbildung "F" vermittelt zwischen sogenannten "a priori Parametern"

$z_1 = q_1$: effektive Kernladungszahl des Zentrums 1

$R = q_2$: Bindungsabstand der beiden Zentren

$z_2 = q_3$: effektive Kernladungszahl des Zentrums 2

und dem Bewertungstripel $p = (p_1, p_2, p_3)$.

Als theoretisch fundiert werden die semiempirischen Parameter p_i dann angesehen, wenn die Abbildung F eindeutig umkehrbar ist. Denn dann kann man von experimentell gewonnenen Daten auf das Parametertripel p (Bedingungen hierzu: siehe [9]) und von diesem eindeutig auf die a priori Parameter schließen. Diese eher qualitative Fragestellung nach der sog. Injektivität (Eineindeutigkeit) der Abbildung F ermöglicht es, daß man die Abbildung F nicht numerisch genau kennen muß.

Interessiert man sich, wie in dieser Arbeit für die Injektivität der Abbildung in der Umgebung eines physikalisch relevanten Punktes q^0: "$N(q^0)$", dann genügt es zu wissen, ob die verschiedenen Ableitungen der Abbildung F in q^0 verschwinden oder nicht.

2. Konstruktion der Abbildung F in $N(q^0)$

In Anlehnung an die Ergebnisse im Rahmen der Abschirmfeldnäherung [2, 3] nehmen wir an, daß für die Abbildung

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= F_1(z_1, R, z_2) \\ \beta &= F_2(z_1, R, z_2), \qquad F = (F_1, F_2, F_3) \\ \alpha_2 &= F_3(z_1, R, z_2) \end{aligned} \tag{1}$$

gilt:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial F_1}{\partial z_1} \neq 0, \qquad \frac{\partial F_1}{\partial R} = \frac{\partial F_1}{\partial z_2} = 0 \\ &\frac{\partial F_3}{\partial z_2} \neq 0 \qquad \frac{\partial F_3}{\partial R} = \frac{\partial F_3}{\partial z_1} = 0. \end{aligned}\right\} \text{Für alle } q \in N(q^0) \tag{2}$$

Damit sind die Komponenten F_1 und F_3 der Abbildung F in Bezug auf z_1 bzw. z_2 eindeutig umkehrbar:

$$z_1 = F_1^{-1}(\alpha_1)$$

$$z_2 = F_3^{-1}(\alpha_2).$$

Setzt man dies in F_2 ein, so erhält man:

$$\beta = F_2(F_1^{-1}(\alpha_1), R, F_3^{-1}(\alpha_2)). \tag{3}$$

Mit Gln. (1) und (2) sind die hier interessierenden Eigenschaften (vergl. Abschnitt 3) der Abbildung F auf diejenigen der Komponente F_2 zurückgeführt. Im nächsten Schritt ist es daher nötig, den allgemeinen Aufbau von F_2 näher zu charakterisieren: Abschirmfeldnäherung und phänomenologische Ansätze wie

$$\beta = k(z_1, z_2) \cdot S(z_1, R, z_2) \tag{4}$$

mit dem Überlappungsintegral S [5, 6] legen nahe, mit

$$\left.\frac{\partial F_2}{\partial R}\right|_{q^0} \neq 0 \qquad \text{“Fall I”} \tag{5}$$

eine durch $2p_\pi$-Atomorbitale vermittelte Bindung, und mit

$$\left.\frac{\partial F_2}{\partial R}\right|_{q^0} = 0 \qquad \text{“Fall II”} \tag{6}$$

eine durch $2s$-$2p_\sigma$-Hybrid-Atomorbitale vermittelte Bindung zu assoziieren. Auch die Linderberg-Beziehung [7]

$$\beta = \frac{1}{R}\frac{\partial S}{\partial R} \tag{7}$$

widerspricht nicht der eingeführten Klassifizierung. Mit dem Fall I ist die (klassische) HMO-Theorie planarer π-Systeme, mit Fall II eine HMO-ähnliche Theorie von σ-Systemen zu verknüpfen. Keineswegs ist aber im Fall II die Extended-Hückel-Methode Gegenstand der vorliegenden Untersuchung.

3. Die Kennzahl $L^*(F, N(q^0))$

Die Kennzahl $L^*(F, N(q^0))$ ist wie folgt definiert:

$$L^*(F, N(q^0)) := \max_{p \in M} \{L(F, N(q^0), p); p \in M\}. \qquad [3, 4, 8] \tag{8}$$

Dabei sei M ein physikalisch sinnvoller Bereich für die p_i. $L(F, N(q^0), p)$ ist die Zahl der Lösungen von Gl. (1) innerhalb von $N(q^0)$, bei vorgegebenem Parametertripel p.

Denkt man sich zwei Abbildungen F und F', von denen F' eine im Vergleich zu F genauere, d.h. durch Berücksichtigung zusätzlicher physikalischer Forderungen modifizierte Abbildung ist, dann ist folgende Ungleichung naheliegend

[3]:

$$L^*(F', N(q^0)) \geq L^*(F, N(q^0)). \tag{9}$$

Beziehung (9) drückt aus, daß eine kleine Störung δF

$$\delta F := F' - F \tag{10}$$

im Innern von $N(q^0)$ zusätzliche kleine Verformungen, z.B. weitere kritische Punkte erzeugt. Eine Präzisierung dieses Sachverhalts erfolgt im nächsten Abschnitt.

F' ist im allgemeinen nicht explizit angebbar, d.h. man kann L^* nicht direkt aus F' ermitteln. Um so wichtiger ist es daher, aus den Eigenschaften der Abbildung F in $N(q^0)$ auf die Stabilität oder Instabilität von F gegenüber δF zu schließen. Ist nämlich F stabil, so gilt unter bestimmten Voraussetzungen in Gl. (9) das Gleichheitszeichen; bei instabilem F ist dagegen mit einer Erhöhung der Maximalzahl der Lösungen zu rechnen.

4. Stabilität und Instabilität der Abbildung F

Im Fall I ist die Abbildung F in $N(q^0)$ durch eine lineare Abbildung mit maximalem Rang approximierbar. Dort gilt also:

$$L^*(F, N(q^0)) = 1.$$

Denkt man z.B. an eine Erweiterung von F über Gl. (2) hinaus, so ist die entsprechende Störung wie folgt zu formulieren:

$$\begin{aligned} \delta\alpha_1 &= \delta_1 \cdot f_1(z_1, R, z_2) \\ \delta\alpha_2 &= \delta_3 \cdot f_3(z_1, R, z_2). \end{aligned} \tag{11}$$

Sie ist Ausdruck dafür, daß die Coulomb-Integrale von der molekularen Umgebung beeinflußt werden, also schwach abhängig sind vom Bindungsabstand und von der effektiven Kernladungszahl des benachbarten Zentrums.

Wegen der Stabilität linearer Abbildungen (als Folge letztlich der Stetigkeit der Funktionaldeterminante von Gl. (1) als Funktion ihrer Elemente) ist bei hinreichend kleiner Störung (11) die resultierende Beziehung (12)

$$\begin{aligned} \alpha_1 + \delta\alpha_1 &= F_1 + \delta_1 \cdot f_1(z_1, R, z_2) \\ \beta &= F_2 \\ \alpha_2 + \delta\alpha_2 &= F_3 + \delta_3 \cdot f_3(z_1, R, z_2) \end{aligned} \tag{12}$$

in $N(q^0)$ wieder durch eine lineare Abbildung mit maximalem Rang approximierbar.

Ähnlich kann man im Fall II argumentieren, wenn gilt:

$$\left.\frac{\partial^2 F_2}{\partial R^2}\right|_{q^0} \neq 0. \tag{13}$$

Hier ergibt sich aus der "Strukturstabilität" der Morse-Funktionen

$$L^*(F_2', N(q^0)) = L^*(F_2, N(q^0)) \tag{14a}$$

bzw. aus der Stabilität der Whitney schen Fold-Normalform:

$$L^*(F', N(q^0)) = L^*(F, N(q^0)) \tag{14b}$$

wobei hier F äquivalent zur Fold-Form ist. Die Störung δF sollte dabei hinreichend klein sein [6–8].

Ist also bei *stabiler* Abbildung F die Störung hinreichend klein (die Kleinheit ist zu charakterisieren mittels einer geeigneten Metrik im Funktionenraum), dann wirkt sie sich in $N(q^0)$ nicht auf die qualitative Gestalt von F aus, und es ergibt sich die Gleichheit in Gl. (9).

Bei *instabilen* Abbildungen gilt dies nicht so allgemein, denn auch beliebig kleine Störungen können in $N(q^0)$ eine qualitative Änderung von F herbeiführen. Dies wird durch den folgenden Satz aus der Katastrophentheorie näher charakterisiert [10]:

In einer Umgebung von Null habe die Funktion $F: \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ die Codimension c. Dann bewirkt eine beliebig kleine Störung δF, daß F' maximal $c+1$ kritische Punkte in der Nähe von Null erhalten kann. Dieser Satz sagt also aus, daß Funktionen deren Codimension ≥ 1 instabil sind.

Aus Gl. (2) geht hervor, daß die Teilabbildung

$$\begin{aligned} F_1'(z_1, R, z_2) &= F_1(z_1) + \delta_1 \cdot f_1(z_1, R, z_2) \quad \text{mit} \frac{\partial F_1'}{\partial z_2} \neq 0 \\ F_3'(z_1, R, z_2) &= F_3(z_2) + \delta_3 \cdot f_3(z_1, R, z_2) \quad \text{mit} \frac{\partial F_3'}{\partial z_1} \neq 0 \end{aligned} \tag{15}$$

in $N(q^0)$ linear mit maximalem Rang (hier also 2) approximiert werden kann. Störungen, die die z_1-bzw. die z_2-Abhängigkeit modifizieren, ändern also nichts an der Umkehrbarkeit von Gl. (15) in Bezug auf z_1 und z_2. Es folgt:

$$z_1 = F_1'^{-1}(\alpha_1 + \delta\alpha_1, R, \alpha_2 + \delta\alpha_2)$$

$$z_3 = F_3'^{-1}(\alpha_1 + \delta\alpha_1, R, \alpha_2 + \delta\alpha_2).$$

Läßt man die nach Voraussetzung schwache R-Abhängigkeit in F_1' und F_3' außer acht, dann erhält man also wieder eine Form wie Gl. (3). Unter den Prämissen (2) sind daher vor allem Störungen interessant, die die R-Abhängigkeit modifizieren. Es ist demnach sinnvoll, zusammen mit Gl. (3) nur Störungen der Form

$$\delta F_2 = \delta_2 \cdot f_2(R)$$

in Betracht zu ziehen.

Die für den Fall II eingeführte Annahme (13) erscheint als zu restriktiv. Für eine allgemeinere Behandlung wird daher die unter den Prämissen (2) gewonnene

Form (3) in eine Taylor-Reihe um q^0 entwickelt:

$$F_2 = F_2\Big|_{q^0} + \sum_{k=1} \frac{1}{k!} \frac{\partial^k F_2}{\partial R^k}\Big|_{q^0} \cdot r^k \tag{16}$$

Darin ist:

$$r := (R - R^0) \qquad q^0 = (z_1^0, R^0, z_2^0).$$

Es läßt sich zeigen, daß zur lokalen Beschreibung die Reihe (16) nach dem ersten nichtverschwindenden Term abgebrochen werden darf [10, 11]. Durch k_0 sei dieser Term bezeichnet. Gemäß Fall II ist die erste Ableitung in q^0 gleich Null. Es interessieren also die nachfolgenden Ableitungen: Ist F_2 als Funktion von r nichtmonoton in einer Umgebung von Null, dann muß k_0 die Form

$$k_0 = 2m_0 \qquad m_0 \in \mathbb{N}$$

aufweisen. Damit erhält man aus Gl. (16) folgende lokale Beschreibung:

$$\begin{aligned} &F_2 \sim F_2\Big|_{q^0} + \frac{1}{(2m_0)!} \frac{\partial^2 m_0 F_2}{\partial R^{2m_0}}\Big|_{q^0} \cdot r^{2m_0} \\ &\frac{\partial^k F_2}{\partial R^k}\Big|_{q^0} = 0 \quad \text{für } 1 \leq k < 2m_0. \end{aligned} \tag{17}$$

In $q^0(r=0)$ ist die Codimension von F_2 ("Cod (F_2)"): [10, 11]

$$\mathrm{Cod}\,(F_2) = 2m_0 - 2.$$

Ist $m_0 = 1$, so liegt Gl. (13) vor. Entsprechend der beabsichtigten Verallgemeinerung interessiert hier:

$$m_0 > 1.$$

Somit folgt:

$$\mathrm{Cod}\,(F_2) = 2, 4, 6 \ldots$$

d.h. F_2 ist eine instabile Funktion.[1] Dem angeführten Satz aus der Katastrophentheorie zufolge können sogar beliebig kleine Störungen zwei, drei oder mehr Extrema erzeugen. Je nach Lage der Extrema in Bezug auf die Ordinate resultieren (zu gegebenem p) daraus 2, 4, 6, ... Lösungen.

Betrachtet man im Vergleich dazu die *ungestörte* ursprüngliche Funktion F_2, so ergibt sich unter Berücksichtigung von $k_0 = 2m_0$

$$L^*(F_2, N(q^0)) = 2.$$

---

[1] Die Formulierung (17) steckt den Rahmen ab, innerhalb dessen man sich selbst Beispiele für instabile Abbildungen konstruieren kann (z.B. Funktionen, deren 1.–3. Ableitung nach R in q^0 verschwindet)

Ob physikalisch relevante Funktionen für $F_2(R)$ instabil sind, hängt unter den gewählten Voraussetzungen von der Abhängigkeit des Überlappungsintegrals von R und dieses wieder vom mehr oder weniger detailliert formulierten effektiven Hamilton-Operator ab. Eine dahingehende Untersuchung liegt jedoch außerhalb der hier vorgelegten Arbeit

Trifft also im Fall II die Annahme (13) nicht zu, so erhält man in der Umgebung von $r=0$ instabile Funktionen der Form (17). Beliebig kleine Störungen an F_2 führen somit nicht zu einer Verringerung der L^*-Zahl, d.h.

$$L^*(F_2', N(q^0)) \geq L^*(F_2, N(q^0)) \quad \text{bzw. wegen Gl. (2)}$$

$$L^*(F', N(q^0)) \geq L^*(F, N(q^0)).$$

Es sollte jedoch beachtet werden, daß dieses Ergebnis nur für eine Umgebung von q^0 erhalten wurde. Es ist nicht ohne weiteres auf den gesamten a priori Parameterraum übertragbar.

5. Diskussion

Verschwindet die erste Ableitung in $N(q^0)$ nicht (Fall I) bzw. liegt eine Whitney-Fold-Form (Fall II) vor, dann sind die entsprechenden Abbildungen in $N(q^0)$ stabil und es ergibt sich die Gleichheit in Gl. (9). Wird der Fall II dagegen nicht durch Gl. (13) charakterisiert, dann ergibt sich eine instabile Funktion. Diese kann ihre qualitative Gestalt auch dann ändern, wenn man Störungen beliebig klein macht.

Die Katastrophentheorie lehrt aber auch, wie man solch instabile Funktionen (wie Gl. (17) mit $m_0 > 1$) lokal "stabilisieren" kann: Dazu ist Gl. (17) durch die Terme

$$\{r, r^2, \ldots, r^{2m_0-2}\} \tag{18}$$

(sog. *Cobasis* von F_2 in $N(q^0)$) in folgender Weise zur "universellen *Entfaltung*" [12] zu erweitern:

$$UF_2 = t_1 r + t_2 r^2 + \cdots + t_{2m_0-2} r^{2m_0-2} + \frac{1}{(2m_0)!} \frac{\partial^{2m_0} F_2}{\partial R^{2m_0}}\bigg|_{q^0} \cdot r^{2m_0}. \tag{19}$$

Darin sind $t_1 \ldots, t_{2m_0-2}$ skalare Größen und werden als "Entfaltungsparameter" bezeichnet. Keine Rolle spielen dagegen die Terme

$$r^{2m_0-1}, r^{2m_0+1}, r^{2m_0+2}, \ldots. \tag{20}$$

Die Stabilisierung von Gl. (17) durch die Terme (18) unter Bildung von UF_2 kann man so interpretieren:

Störungen, die sich durch Elemente von Gl. (18) beschreiben lassen, sind für Gl. (17) kritisch und können in $N(q^0)$ entsprechend des Codimensionssatzes die L^*-Zahl erhöhen. Dagegen sind Störungen in Form von Gl. (20) nicht relevant, bzw. wirken sich nicht auf die qualitative Gestalt von F_2 in $N(q^0)$ aus, wenn man sie genügend klein macht.

Einen wichtigen Einfluß könnten speziell diejenigen Störungen besitzen, die sich in einer $r=0$ umfassenden Teilmenge von $N(q^0)$ linear approximieren lassen; denn nur lineare Terme beeinflussen in Gl. (17) auch die Lage des ursprünglichen singulären Punktes.

Viele Folgerungen hätte man auch bereits im Rahmen einfacher algebraischer Überlegungen gewinnen können. Den Einsatz der Katastrophen-Theorie halten wir als das allgemeinere mathematische Instrument jedoch für gerechtfertigt.

In dieser Arbeit sollte gezeigt werden, daß die vorgeschlagene Ungleichung (9) unter bestimmten Voraussetzungen gilt. Dies hat, wie in anderen Arbeiten [3, 4] bereits vorweggenommen, die Konsequenz, daß HMO-ähnliche Theorien, die sich mit p_σ-gebundenen Systemen befassen, theoretisch nicht wohlfundiert sind. Eine Verbesserung der qualitativen Beschreibung, wie sie durch Gln. (4), (5) und (7) für den Fall II nahegelegt wird, kann allenfalls zu einer Erhöhung der Maximalzahl der Lösungen führen, d.h. die bereits an einfachen Modellabbildungen gefundene Nichtinjektivität bleibt bestehen, auch wenn man realistischere Beschreibungen heranziehen würde. Entsprechend den Ergebnissen dieser Arbeit sollte man zur Behandlung von p_σ-Systemen solche Parameter wählen, die von vorneherein aus einem vorgegebenen Satz von a priori Parametern abgeschätzt werden (z.B. Parameter der Extended Hückel-Theorie), so daß das Problem der Mehrdeutigkeit gar nicht erst entsteht. Dagegen ist die HMO-Theorie planarer π-Systeme lokal wohldefiniert, d.h. im Rahmen des Abbildungskonzepts: hinreichend kleine Störungen ändern nichts an den Schlußfolgerungen, die bereits an einfachen Modellabbildungen gewonnen wurden.

Weiter wurde gezeigt, wie eine instabile Funktion (Codimension ≥ 1) lokal "stabilisiert" werden kann. Die zur Stabilisierung nötigen Terme sind auch für die physikalische Deutung der Störung δF die wichtigsten; d.h., würde man z.B. F durch Mitnahme der Elektronenkorrelation erweitern, so spielten nur zusätzliche Terme gemäß Gl. (18) für die qualitative Gestalt von F in $N(q^0)$ eine Rolle.

Abschließend seien noch folgende kritische Anmerkungen hinzugefügt:

Weitere Untersuchungen müßten in die folgende Richtung gehen:
a) Angabe von oberen und unteren Schranken von $N(q^0)$;
b) die weitere physikalische und mathematische Charakterisierung von Störungen;
c) die Erweiterung der katastrophentheoretischen Behandlung auf Funktionen

$$F_2 : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R} \qquad n > 1.$$

Sie wird z.B. dann nötig, wenn man in Gl. (3) die Terme α_1 und α_2 variabel läßt. Es ist dann

$$F_2 : \mathbb{R}^3 \to \mathbb{R}$$

$$F_2 : (\alpha_1, R, \alpha_2) \mapsto \beta$$

zu analysieren.

Der eine von uns (R.B.) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für gewährte Unterstützungen.

Literatur

1. Gutman, I.: Theor. Chim. Acta (Berl.) **50**, 287 (1979)
   Günthard, H., Primas, H.: Helv. Chim. Acta **39**, 1645 (1956)
2. Brüggemann, R., Voitländer, J.: Z. Phys. Chem. N.F. **90**, 205 (1974)
3. Brüggemann, R., Voitländer, J.: Match **3**, 133 (1977)
4. Brüggemann, R., Voitländer, J.: Z. Naturforsch. **32a**, 1323 (1977)
5. Brüggemann, R., Voitländer, J.: Z. Naturforsch. **34a**, 13 (1979)
6. Brüggemann, R., Voitländer, J.: Match **5**, 73 (1979)
7. Brüggemann, R., Voitländer, J.: Int. J. Quant. Chem. **18**, 775 (1980)
8. Brüggemann, R., Voitländer, J.: Z. Naturforsch. **34a**, 1463 (1979)
9. Karwowski, J.: Acta Phys. Polon. **A37**, 417 (1970)
10. Poston, T., Stewart, I.: Taylor expansions and catastrophes. London: Pitman, 1976
11. Lu, Y. C.: Singularity theory and an introduction to catastrophe theory. Berlin: Springer, 1976
12. Thom, R.: Structural stability and morphogenesis. Reading, Massachusetts: W. A. Benjamin Inc. 1975

Eingegangen 12 Februar 81/15 März 1982