

Eine Studie zu Abbildungseigenschaften von Hückel-Parametern

R. Brüggemann und J. Voithländer

Institut für Physikalische Chemie der Universität München

(Z. Naturforsch. **32 a**, 1323–1325 [1977];
eingegangen am 1. September 1977)

A Study on Mapping Properties of Hückel Parameters

A new method to study Hückel parameters is suggested, wherein the essential point is the number of solutions of a system of nonlinear equations.

1. Einleitung

Die theoretische Deutung semiempirischer Verfahren ist in den letzten Jahren zunehmend aktuell geworden^{1,2}. Dabei steht die Konstruktion effektiver Hamilton-Operatoren und besonders die korrekte Erfassung der Korrelation im Vordergrund¹.

Hier soll eine, nicht so sehr auf die richtige Berücksichtigung der Korrelationsbeiträge ausgerichtete, aber dafür mehr praxisorientierte Methode zur Untersuchung von semiempirischen Parametern vorgestellt werden. Als Beispiele dienen die Hückel-Parameter, denen einmal die $2p_\pi$ -Orbitale ($2p_\pi$ -HMO-Theorie) und – zum Vergleich – die $2p_\sigma$ -Orbitale ($2p_\sigma$ -HMO-Formalismus) zugrundegelegt sind.

Der hier relevante Teil der Praxis der HMO-Theorie läßt sich wie folgt beschreiben:

- I. Den Hückel-Parametern werden – insbesondere im Fall heteroatomarer Systeme – Zahlen zugewiesen, die letztlich experimentell erhalten wurden.
- II. Zur Simulation von Molekülreihen, induktiven Effekten usw. werden die Zahlenwerte der Hückel-Parameter unabhängig voneinander abgeändert.

Eine theoretische Begründung der Hückel-Parameter erachten wir als dann gesichert, wenn ein eindeutiger Bezug zu Parametern einer molekularen Schrödinger-Gleichung hergestellt werden kann. Es interessiert jedoch nicht, wie dieser Bezug exakt analytisch verifiziert werden kann.

2. Methode

In Abhängigkeit der verwendeten Approximationen wird man die Hückel-Parameter „ y_i “ in eine mathematische Beziehung zu den Parametern der Schrödinger-Gleichung „ z_j “ setzen können. Diese Beziehung soll mit „ φ “ bezeichnet werden.

Sonderdruckanforderungen an R. Brüggemann, Institut für Physikalische Chemie der Universität München, Sophienstr. 11, D-8000 München 2.

Im allgemeinen wird also ein nichtlineares Gleichungssystem gemäß

$$\begin{aligned} y_1 &= \varphi_1(z_1, z_2, \dots), \\ y_2 &= \varphi_2(z_1, z_2, \dots) \\ &\dots \end{aligned} \quad (1)$$

mit

$$\varphi = (\varphi_1, \varphi_2, \dots)$$

vorliegen. Unter bestimmten Voraussetzungen, die wir im folgenden als erfüllt ansehen, kann man φ als Abbildung auffassen:

$$\begin{aligned} \varphi: \mathbb{R}^n &\longrightarrow \mathbb{R}^n \\ (z_1, z_2, \dots) &\longrightarrow (y_1, y_2, \dots) \end{aligned} \quad (2)$$

i. allg.: $z_j > 0$ und $y_i < 0$.

Die von uns vorgestellte Methode zur Untersuchung von Hückel-Parametern besteht darin, die in (2) gegebene Abbildung auf folgende Eigenschaften hin zu diskutieren:

a) Läßt sich jeder zahlenmäßig gegebene Satz von Hückel-Parametern als Bild der Abbildung φ mit dem Urbild $(z_1, z_2, \dots)$ auffassen, so daß $(y_1, y_2, \dots)$ in Abhängigkeit der z_j prinzipiell physikalisch interpretiert werden kann? (Dies entspricht I.)

b) Sind die Komponenten φ_i der Abbildung φ unabhängig voneinander³? Nur wenn dies der Fall ist, können die Hückel-Parameter unabhängig voneinander verschiedene Zahlenwerte durchlaufen (dies entspricht II).

c) Wenn sich ein gegebener Satz von Hückel-Parametern als Bild der Abbildung φ auffassen läßt, gibt es dann genau einen Satz von z_j ? Dies heißt, die Abbildung φ soll eineindeutig (d. i. injektiv) sein. Nur dann hat das Gleichungssystem (1) genau eine Lösung und läßt sich der eindeutige Bezug zu den Parametern der Schrödinger-Gleichung herstellen.

Nur bei Erfüllung aller drei Kriterien a) – c) wird die entsprechende semiempirische Theorie als „gut“ angesehen. Für a) und c) ist (bei gegebener Abbildung φ) die Zahl der Urbilder „ $L(\varphi)$ “ entscheidend. Ist $L(\varphi)$ größer Eins, dann ist nur a) erfüllt; ist dagegen $L(\varphi)$ genau gleich Eins, so sind die Fragen a) und c) mit „ja“ zu beantworten.

Um zu einer konkreten funktionalen Beziehung für (2) zu gelangen, wird ein Zweizentrensystem und ein elektronischer molekularer Hamilton-Operator in Abschirmfeldnäherung zugrundegelegt:

$\hat{H}^M = - (1/2) \Delta - [Z_1^{\text{eff}}/r_1(R)] - [Z_2^{\text{eff}}/r_2(R)]$ a. E.
 Z_i^{eff} : effektive Kernladungszahlen der Kerne „ i “,
 $r_i(R)$: Der Abstand des Elektrons vom i -ten Kern.
 Der Bindungsabstand „ R “ tritt erst bei der Berechnung der Zweizentrenintegrale explizit auf.

Die Definitionsgleichungen von E. Hückel ⁴

$$\begin{aligned} y_1 &= \int \eta_1 \hat{H}^M \eta_1 d\tau \\ &= \varphi_1^M(Z_1^{\text{eff}}, R, Z_2^{\text{eff}}) \text{ „Coulomb-Integral“} \\ y_2 &= \int \eta_1 \hat{H}^M \eta_2 d\tau \\ &= \varphi_2^M(Z_1^{\text{eff}}, R, Z_2^{\text{eff}}) \text{ „Resonanzintegral“} \\ y_3 &= \int \eta_2 \hat{H}^M \eta_2 d\tau \\ &= \varphi_3^M(Z_1^{\text{eff}}, R, Z_2^{\text{eff}}) \text{ „Coulomb-Integral“} \end{aligned} \quad (3)$$

(η_i entweder $2p_\sigma$ - oder $2p_\pi$ -Atomorbital, und $\varphi^M := (\varphi_1^M, \varphi_2^M, \varphi_3^M)$ „Modellabbildung“) werden unter Verwendung von normierten Slater-Orbitalen für η_i und von $\hat{H}^M$ „wörtlich“ („literal“ ¹) genommen. D. h. also, abgesehen von der nichtberücksichtigten Kern-Wechselwirkung und der nur unvollständig erfaßten Elektronenwechselwirkung fehlt der Korrelationsbeitrag in (3).

3. Ergebnisse

Unter Anwendung der Funktionaldeterminante ⁵ und graphischer Methoden erhält man im Rahmen des Modells: Sowohl für $2p_\sigma$ - als auch für $2p_\pi$ -Slater-Orbitale ist nicht jedes zahlenmäßig vorgegebene Tripel (y_1, y_2, y_3) (Abk.: y) als Bild der Abbildung φ^M auffaßbar. Es gibt also für die Menge aller y eine Begrenzung so, daß Frage a) nur innerhalb dieses Bereichs positiv beantwortet werden kann. Befindet man sich innerhalb dieses „Bildbereiches“, so sind die Funktionen φ_i^M nicht abhängig voneinander. Damit ist Kriterium b) sichergestellt.

Bezüglich Punkt c) ergibt sich eine Differenzierung:

$2p_\pi$: Innerhalb des Bildbereichs ist zu jedem Bild y genau ein Urbild ($Z_1^{\text{eff}}, R, Z_2^{\text{eff}}$) zu finden. D. h. für die

$$2p_\pi\text{-HMO-Theorie ist: } L(\varphi^M) = 1$$

und diese somit prinzipiell theoretisch begründbar, da der Bezug zu den Parametern der Schrödinger-Gleichung (hier Z_i^{eff} und R) eindeutig ist.

$2p_\sigma$: Innerhalb des Bildbereichs gibt es zu jedem Bild y fast immer zwei Urbilder. D. h. fast immer ist für den

$$2p_\sigma\text{-HMO-Formalismus: } L(\varphi^M) = 2$$

und dieser somit theoretisch nicht ohne zusätzliche Einschränkungen deutbar.

Im Rahmen des Modells, dessen Annahmen in φ^M subsumiert sind, ist also die

$2p_\pi$ -HMO-Theorie

eine „noch gute“ Theorie, während der

$2p_\sigma$ -HMO-Formalismus

nicht als „gut“ bezeichnet werden kann.

4. Diskussion

Wenn man alle Wechselwirkungen, die zur richtigen Beschreibung von HMO-Parametern relevant sind, berücksichtigt, so würde man die „beste“ Abbildung „ φ^B “ erhalten. Die Modellabbildung φ^M ist nur eine grobe Näherung zu φ^B , zumal die Korrelationsbeiträge von vorneherein nicht berücksichtigt werden. Die Modellabbildung φ^M sollte jedoch in Hinblick auf die vorliegenden Fragestellungen, die ja nicht auf die exakte numerische Reproduktion von Meßgrößen usw. hinzielen, sondern auf die Beurteilung der Zahl der Urbilder, bereits einige wesentliche Züge richtig wiedergeben.

Daß die Zahl von Lösungen eines Gleichungssystems gegenüber Störungen, die zu einem modifizierten Gleichungssystem führen (in einem zu präzisierenden Sinn ^{6,7}), nicht sehr empfindlich ist, zeigen u. a. Anwendungen des für die Theorie nichtlinearer Gleichungssysteme wichtigen *Abbildungsgrads* ⁸. Seine *Homotopieinvarianz* ⁸ ist mit (mit gewissen Einschränkungen ⁸) ein Indiz für die Stabilität der Zahl der Lösungen. Sein Wert ungleich Null kann geradezu als ein Maß für die Stabilität eines mathematischen Modells angesehen werden ⁹. Ebenso spielen Überlegungen zur Stabilität mathematischer Modelle in R. Thoms „Katastrophentheorie“ ¹⁰ eine wichtige Rolle; insbesondere weist der Begriff der Transversalität ^{7,10} eine zentrale Bedeutung im Zusammenhang mit oben genannten Stabilitätsfragen auf.

Daß sich bei Erweiterungen an φ^M , die zu einer Annäherung an φ^B führen, die (Maximal-)Zahl von Lösungen (bei gegebenem Zahlensatz für die Hückel-Parameter gemäß I.) eher vergrößert als verringert, wird durch folgendes nahegelegt:

a) Eigene explizite Berechnungen ¹¹.

b) Noch keineswegs voll ausgeschöpfte Anwendungen des Abbildungsgrads und des Transversalitätsbegriffs ¹¹: Überlegungen im Zusammenhang mit dem Abbildungsgrad ergeben, daß (unter Beachtung der in die Berechnung des Abbildungsgrads eingehenden Voraussetzungen und der Einschränkungen bei Anwendung der Homotopieinvarianz ^{8,9}) die Zahl der Lösungen bei homotopen Abänderungen der Abbildung φ^M in beiden Fällen ($2p_\pi$ und $2p_\sigma$) nicht verringert wird. Zur graphischen Bestimmung der Zahl der Lösungen von (3) werden Schnittpunkte von Höhenlinien abgezählt ¹¹. Die Höhenlinien schneiden sich fast immer transversal. Auch dies ist ein Hinweis, daß sich die Zahl der Schnittpunkte (Zahl der Lösungen) bei kleinen Störungen (wenn überhaupt) eher erhöht als erniedrigt.

c) Die Erwartung, daß die Mitnahme zusätzlicher Wechselwirkungen in φ^M (z. B. in additiver Form)

eher „aufrauend“ als „glättend“ wirkt und somit Anlaß zu mehr Lösungen für (3) gibt.

Es wird daher vorgeschlagen, die durch φ^M nicht explizit erfaßten Wechselwirkungen (unter anderem auch die Korrelationsbeiträge) und ihren Einfluß auf die Zahl der Lösungen zu gegebenem Bild durch eine Ungleichung vom Typ

$$L(\varphi^B) \geq L(\varphi^M) \quad (4)$$

zu beschreiben.

Nimmt man (4) (u. U. in einer präzisierten Form¹¹) als bewiesen an, so ist die $2p_\pi$ -HMO-Theorie möglicherweise, der $2p_\sigma$ -HMO-Formalismus aber sicher nicht theoretisch zu begründen, weil im ersten Fall sich die Zahl der Lösungen gemäß (4) erhöhen kann, während im zweiten Fall die Mehrdeutigkeit

des Bezugs zu den Parametern der Schrödinger-Gleichung *erhalten bleibt*.

Es ist vorgesehen, neben Verbesserungen an φ^M vor allem (differential-)topologische Methoden^{6,7} zu verwenden, um den Gültigkeitsbereich einer Ungleichung wie (4) zu erfassen.

Die von uns vorgeschlagene Methode erscheint geeignet, Aussagen über semiempirische Parameter zu treffen, ohne außerordentlich aufwendige Rechnungen durchführen zu müssen.

Der Bayerischen Akademie der Wissenschaften danken wir für die Bereitstellung von Rechenmitteln im Leibniz-Rechenzentrum, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung des einen von uns (R. B.) und Herrn Dr. W. Sängers für hilfreiche Diskussionen.

¹ K. F. Freed, *Mod. Theor. Chem.* **7**, 201 [1977] und darin zitierte Literatur.

² P. Westhaus et al., *J. Chem. Phys.* **62**, 1607 [1975].

³ Die Unabhängigkeit von Funktionen geht über den Begriff der linearen Unabhängigkeit hinaus. Vgl.: F. Erwe, *Differential- und Integralrechnung I*; Bibliographisches Institut, Mannheim 1962.

⁴ Zum Beispiel: A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, J. Wiley Sons Inc., New York 1961.

⁵ R. Brüggemann u. J. Voitländer, *Zeitschr. Phys. Chem. N.F.* **90**, 205 [1974].

⁶ Y.-C. Lu, *Singularity Theory and an Introduction to Catastrophe Theory*, Springer-Verlag, New York usw. 1976.

⁷ V. Guillemin u. A. Pollack, *Differential Topology*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 1974.

⁸ K. Deimling, *Nichtlineare Gleichungen und Abbildungsgrade*, Springer-Verlag, Berlin 1974.

⁹ H. Steinlein, Mathematisches Institut d. Universität München, private Mitteilung.

¹⁰ R. Thom, *Structural Stability and Morphogenesis*, W. A. Benjamin Inc., Reading, Massachusetts 1975.

¹¹ R. Brüggemann, Zur Veröffentlichung vorgesehen.