

Eine Beschreibung von Hückel-Parametern mit Hilfe von Kennzahlen

R. Brüggemann und J. Voithländer

Institut für Physikalische Chemie der Universität München, W.-Germany

Z. Naturforsch. **34a**, 1463—1466 (1979); eingegangen am 22. November 1979

A Description of Hückel Parameters by Use of Characterizing Indices

In many cases simple graph theoretical eigenvalue methods suffice to explain properties of molecules. Introducing valuations or weights of graphs (e.g. Hückel-Coulomb- and Hückel-resonance integrals) one may ask how they are related to effective nuclear charges and bond distances.

We are interested in whether such relations are bijective (injective and surjective) mappings. Injectivity and/or surjectivity can be characterized by indices, for instance "solution numbers" of non linear equations.

Using as physically motivated starting points (I) a simple effective model Hamiltonian and (II) a semiempirical formula for β (resonance integral) and a general expression for α (Coulomb integral) we can show that the mappings resulting from (I) and (II) agree with respect to their indices. Therefore we conclude that omitted terms in (I) are immaterial with respect to the mapping properties.

1. Einleitung

In manchen Fällen genügen bereits einfache semiempirische Rechnungen zur erfolgreichen Deutung von Molekülklassen. So z.B. solche Verfahren, die man im weitesten Sinn als graphentheoretische Eigenwertprobleme (von σ - und π -Systemen) auffassen kann [1–4]. Dabei müssen Bewertungen eingeführt werden, die zur energetischen Skalierung [5] und zur Beschreibung des Einflusses von Heteroatomen [6] dienen.

Hier interessieren die Bewertungen, und zwar solche, die sich mit den „klassischen Hückel-Parametern“, dem Coulomb-Integral und dem Resonanzintegral, vergleichen lassen. Derartige Bewertungen sollen weiterhin mit „Hückel-Parameter“ bezeichnet werden.

2. Theoretische Minimalforderungen an die Hückel-Parameter

Damit die Bewertungen nicht nur als rein formale Größen eingeführt werden müssen, sollten sie letztlich über Definitionsgleichungen wie

$$\alpha_i = \int \Phi_i \hat{H}^{\text{eff}} \Phi_i d\tau, \\ \beta_{ij} = \int \Phi_i \hat{H}^{\text{eff}} \Phi_j d\tau, \quad i \neq j,$$

mit effektiven Kernladungszahlen „ z_i “ und Bindungsabständen „ R_{ij} “ verknüpft werden können.

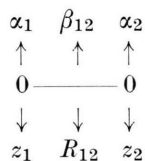
Reprint requests to Prof. Dr. J. Voithländer, Institut für Physikalische Chemie der Universität, Sophienstr. 11, D-8000 München 2, West-Germany.

Wir beschreiben diese Verknüpfung als eine Abbildung „ F “ zwischen den z_i bzw. R_{ij} einerseits und den α_i bzw. β_{ij} andererseits

$$F: \underbrace{(z_1, R_{12}, z_2, \dots)}_{\text{„P“}} \mapsto \underbrace{(\alpha_1, \beta_{12}, \alpha_2, \dots)}_{\text{„y“}}, \\ F: \underbrace{\{z_i > 0, R_{ij} > 0\}}_{\text{„N“}} \rightarrow \underbrace{\{\alpha_i < 0, \beta_{ij} < 0\}}_{\text{„M“}}. \quad (1)$$

Auf die Voraussetzungen, unter denen eine solche Abbildung formuliert werden darf, wird kurz in einer Arbeit [7] eingegangen.

Beschränkt man sich auf ein zweiatomiges System, das durch folgenden bewerteten Graphen repräsentiert wird:



dann sind die Eigenschaften des zunächst noch ganz allgemein gehaltenen Gleichungssystems

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= f_1(z_1, R_{12}, z_2), \\ \beta_{12} &= f_2(z_1, R_{12}, z_2), \\ \alpha_2 &= f_3(z_1, R_{12}, z_2), \end{aligned} \quad F = (f_1, f_2, f_3) \quad (2)$$

von Interesse:

Sieht man von numerischen Eigenschaften ab, so verlangt das Konzept der Bewertungen, daß zu vorgegebenem y eine Lösung $p \in N$ existieren sollte.

0340-4811 / 79 / 1200-1463 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Ist F dabei physikalisch sinnvoll gewählt, so reicht die Existenz von Lösungen $p \in N$ aus, um die Bewertungen letztlich als „quantenchemische“ Größen (nämlich darstellbar in Termen von z_i und R_{ij}) aufzufassen (Surjektivität von F).

Für die Praxis des Bewertungskonzepts nicht von offensichtlicher Relevanz (vgl. jedoch [8]) ist die zusätzliche Forderung, daß es zu numerisch vorgegebenem Tripel y genau ein $p \in N$ geben soll („Injektivität“ von F).

Einerseits soll diese Forderung sicherstellen, daß die Parametersysteme z_1, R_{12}, z_2 und $\alpha_1, \beta_{12}, \alpha_2$ zueinander äquivalent sind und der Wechsel der Beschreibung in Termen das einen oder anderen Parametersystems ohne Verlust an Information möglich ist. (Diesen Sachverhalt haben wir in anderen Arbeiten als „Wohldefiniertheit“ der Hückel-Parameter bezeichnet.)

Andererseits hängen Surjektivität und Injektivität miteinander zusammen: Es läßt sich nämlich zeigen, daß in den bisher von uns eingeführten Abbildungen F (siehe weiter unten) die Eigenschaften der Abbildungen, die Anlaß zur Nichtinjektivität geben, auch die Nichtsurjektivität bedingen.

3. Die Kennzahl $L(F, N, y)$

Die im vorangegangenen Abschnitt aufgestellten zwei Forderungen kann man kompakt mit der Kennzahl $L(F, N, y)$ beschreiben. Sie besagt: Zu vorgegebenem y ($\in M$) (vgl. (1)) gibt es bei analytisch bekannter Abbildung F L Lösungen

$$p_1, p_2, p_3, \dots, p_L \in N$$

(siehe (1)) (jeweils paarweise verschieden). Es leuchtet wohl unmittelbar ein, daß die Zahl der Lösungen L von der Abbildung F , von der Wahl von y und schließlich vom Umfang N abhängt.

Das Bewertungskonzept verlangt also:

$$L(F, N, y) \geq 1 \quad \text{für alle } y \in M. \quad (3)$$

Die Forderung nach Äquivalenz der beiden Parametersysteme verschärft außerdem (3) zu:

$$L(F, N, y) = 1 \quad \text{für alle } y \in M. \quad (4)$$

In der mathematischen Literatur gibt es für die Charakterisierung nichtlinearer Gleichungssysteme (dazu gehört auch (2)) eine Reihe von mehr oder weniger ähnlichen Kennzahlen (z.B. Abbildungsgrad [9], modulo-2-Schnittzahlen oder Schnittzahlen

auf orientierten Mannigfaltigkeiten [10] usw.), die bemerkenswert invariant gegenüber kleinen Modifizierungen an F sind.

Ohne eine Theorie etwa einer Invarianz von $L(F, N, y)$ gegenüber „Störungen“ an F entwickeln zu wollen, soll hier auf eine auffallende Gleichheit zwischen $L(F^{(1)}, N, y)$ und $L(F^{(2)}, N, y)$ (in einem noch zu präzisierenden Sinn, siehe unten) hingewiesen werden. Dabei entstammen $F^{(1)}$ und $F^{(2)}$ verschiedenen Ansätzen:

$F^{(1)}$:

Den Definitionsgleichungen für die Hückel-Parameter zufolge muß sich der effektive Hamilton-Operator als ein Einteilchen-Operator schreiben lassen. Diesen denken wir uns zerlegt in einen Operator der Abschirmfeldnäherung „ \hat{H}^0 “ [7]:

$$\hat{H}^0 := -\frac{1}{2} \Delta - \frac{z_1}{r_1} - \frac{z_2}{r_2} \quad \text{a. E.}$$

und einen Restoperator „ \hat{H}^R “.

Die Atomorbitale in den Hückel-Definitionsgleichungen sind nicht analytisch spezifiziert. Um dennoch zu einer auswertbaren Integralbeziehung zu gelangen, wird das Atomorbital in der Hückel-Definitionsgleichung in eine Summe von Slater-Atomorbital „ Φ_i^0 “ und einen Restterm „ Φ_i^R “ zerlegt. Also:

$$\hat{H}^{\text{eff}} = \hat{H}^0 + \hat{H}^R, \quad \Phi_i = \Phi_i^0 + \Phi_i^R. \quad (5)$$

Im Sinne unserer allgemeineren Auffassung von Hückel-Parametern können die Slater-Orbitale z. B. (normierte) $2p_\pi$ - oder $2p_\sigma$ -Orbitale sein.

Mit (5) ergibt sich:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \int \Phi_1 \hat{H}^{\text{eff}} \Phi_1 d\tau \\ &= \int \Phi_1^0 \hat{H}^0 \Phi_1^0 d\tau + \text{„Restterme“}, \\ \beta_{12} &= \int \Phi_1 \hat{H}^{\text{eff}} \Phi_2 d\tau \\ &= \int \Phi_1^0 \hat{H}^0 \Phi_2^0 d\tau + \text{„Restterme“}, \\ \alpha_2 &= \int \Phi_2 \hat{H}^{\text{eff}} \Phi_2 d\tau \\ &= \int \Phi_2^0 \hat{H}^0 \Phi_2^0 d\tau + \text{„Restterme“}. \end{aligned} \quad (6)$$

Berechnet man nur den ersten Summanden in den drei Gleichungen, so erhält man Funktionen der effektiven Kernladungszahlen und des Bindungsabstands, die zu $F^{(1)}$ zusammengefaßt werden:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \int \Phi_1^0 \hat{H}^0 \Phi_1^0 d\tau = f_1^{(1)}(z_1, R, z_2), \\ \beta_{12} &= \int \Phi_1^0 \hat{H}^0 \Phi_2^0 d\tau \\ &= f_2^{(1)}(z_1, R, z_2), \quad F^{(1)} = (f_1^{(1)}, f_2^{(1)}, f_3^{(1)}), \\ \alpha_2 &= \int \Phi_2^0 \hat{H}^0 \Phi_2^0 d\tau = f_3^{(1)}(z_1, R, z_2). \end{aligned}$$

Man darf annehmen, daß $F^{(1)}$ bereits eine qualitativ richtige Beschreibung der Hückel-Parameter beinhaltet. Denn anderenfalls müßten die zu „ F^R “ zusammengefaßten Restterme in (6) eine Gestalt der Form

$$F^{(R)} = -F^{(1)} + F^*$$

aufweisen. Darin müßte dann F^* von qualitativ ganz anderer Gestalt als $F^{(1)}$ sein. Dies ist in Hinblick auf das allgemein akzeptierte Abschirmfeld als nullter Näherung sicherlich auszuschließen.

In [7] wurde gezeigt:

$2p_\pi$ als Orbitalpaar:

- a) Es gibt $y: L(F^{(1)}, N, y) = 0$,
- b) es gibt eine offene Teilmenge von M mit:
 $L(F^{(1)}, N, y) = 1$;

$2p_\sigma$ als Orbitalpaar:

- a) Es gibt $y: L(F^{(1)}, N, y) = 0$,
- b) es gibt eine offene Teilmenge von M mit:
 $L(F^{(1)}, N, y) = 2$.

D.h. für beide Orbitaltypen ist die erste Forderung nur mit Einschränkung erfüllt, da eben *nicht* jedes y sich als Bildpunkt von F (hier: $F^{(1)}$) auffassen läßt. ($F^{(1)}$ ist in bezug auf M nicht surjektiv). Für $2p_\pi$ ist

$$F^{(1)}: N \rightarrow F^{(1)}(N)$$

eindeutig, d.h. die beiden Parametersysteme sind äquivalent.

Für $2p_\sigma$ ist

$$F^{(1)}: N \rightarrow F^{(1)}(N)$$

nicht eindeutig, so daß die Ecken- und Kantenbewertungen nicht als wohldefinierte Parameter aufzufassen sind. ($F^{(1)}$ für $2p_\sigma$ -Orbitalpaare ist nichtinjektiv.)

$F^{(2)}$:

Anstelle von (5) und (6) kann man auch einen mehr empirischen Standpunkt einnehmen. Und zwar kann man für das Resonanzintegral β_{12} eine Darstellung der folgenden Form wählen [11, 12]

$$\beta_{12} = k(z_1, z_2) \cdot S(z_1, R_{12}, z_2). \quad (7)$$

Darin ist S das Überlappungsintegral und k eine noch von z_1 und z_2 abhängige Größe. Für die Eckenbewertungen (Coulomb-Integrale) kann man eine

Darstellung der Form

$$\alpha_i = f_i(z_i) \quad \text{mit} \quad f_i \text{ streng monoton} \quad (8)$$

heranziehen.

Die vom Orbitaltyp abhängigen Eigenschaften werden in (7) durch Spezifikation der verschiedenen Ableitungen in relevanten Punkten des Parameter-raums N festgelegt. Dies ist ausführlich und etwas verallgemeinerter in [12] behandelt. Im Gegensatz zur Vorgehensweise in [12] soll hier nicht eine in N lokale Betrachtung angestellt werden, sondern wir nehmen an, daß (7) und (8) in ganz N eine sinnvolle Beschreibung darstellen.

Faßt man (7) und (8) zusammen, so erhält man eine in Vergleich zu $F^{(1)}$ allgemeiner gehaltene Abbildung $F^{(2)}$ (in [12] in allgemeiner Form mit „ φ^E “ bezeichnet), die aber dennoch eine Reihe von Aussagen zuläßt, welche die beiden Minimalforderungen betreffen. Diese in [12] mit Hilfe einer von Kowalsky [13] vorgeschlagenen Entwicklung und unter Einsatz der Morse-Theorie [14, 15] gewonnenen Ergebnisse sollen auf den ganzen Parameterraum N bezogen und hier mit Hilfe der $L(F^{(2)}, N, y)$ -Zahl zusammengefaßt werden.

$2p_\pi$ als Orbitalpaar:

Es gibt eine offene Teilmenge von M mit

$$L(F^{(2)}, N, y) = 1. \quad (9a)$$

$2p_\sigma$ als Orbitalpaar:

Es gibt eine offene Teilmenge von M mit

$$L(F^{(2)}, N, y) = 2. \quad (9b)$$

(Sowohl in $F^{(1)}$ als auch in $F^{(2)}$ garantiert die Offenheit der jeweiligen Teilmengen von M , in bezug auf \mathbb{R}^3 , daß sich die Hückel-Parameter als voneinander unabhängige Größen auffassen lassen.)

Man kann über [12] hinaus zeigen, daß nach Vorgabe numerischer Werte für die beiden Coulomb-Integrale (7) eine beschränkte Funktion darstellt, so daß $F^{(2)}$ nicht surjektiv in bezug auf M ist. Somit folgt:

$$2p_\pi: L(F^{(1)}, N, y) = L(F^{(2)}, N, y) = 1,$$

$$2p_\sigma: L(F^{(1)}, N, y) = L(F^{(2)}, N, y) = 2.$$

Dies gilt für y -Tripel, die aus offenen Teilmengen von M gewählt werden dürfen, wobei diese Teilmengen für $F^{(1)}$ bzw. $F^{(2)}$ verschieden ausfallen können.

Etwas einfacher kann man die für das Konzept der Bewertung relevante Gleichheit von „Ab-

bildungskennzahlen“ formulieren, wenn man statt $L(F, N, y)$ die neue Kennzahl $L^*(F, N)$ einführt. Sie ist wie folgt definiert:

$$L^*(F, N) := \max_y \{L(F, N, y)\}. \quad (10)$$

Da es offene Teilmengen von M gibt, in denen sich die y -Tripel als Bildpunkte auffassen lassen, ist die Definition (10) sinnvoll und überdies vermeidet sie, daß bei verschiedenen $F^{(i)}$ triviale Änderungen, die sich aus

$$F^{(i)} \rightarrow F^{(i)} + \text{const}$$

ergeben, berücksichtigt werden müssen.

Mit Hilfe von (10) kann die Übereinstimmung der Kennzahlen für $F^{(1)}$ und $F^{(2)}$ formuliert werden, ohne daß auf die jeweiligen Bildmengen besonders Rücksicht genommen werden muß:

$$\begin{aligned} 2p\pi: L^*(F^{(1)}, N) &= L^*(F^{(2)}, N) = 1, \\ 2p\sigma: L^*(F^{(1)}, N) &= L^*(F^{(2)}, N) = 2. \end{aligned} \quad (11)$$

In bezug auf die Wohldefiniertheit der Hückel-Parameter findet man also eine bemerkenswerte Übereinstimmung in den entsprechenden Kennzahlen.

4. Zusammenfassung und Diskussion

In vorliegender Arbeit haben wir die bereits in [7] und [16] eingeführten Kennzahlen L bzw. L^* wieder aufgegriffen. Wir haben hier gezeigt, daß unter bestimmten Voraussetzungen das für die beiden Minimalforderungen entscheidende Abbildungsverhalten bei verschiedenen Ausgangspunkten ($F^{(1)}$

bzw. $F^{(2)}$) zu übereinstimmenden Kennzahlen L bzw. L^* führt.

Im Vergleich zu $F^{(1)}$, das wegen des Fehlens von F^R anfechtbar ist, erscheint uns $F^{(2)}$ als eine realistische Beschreibung der Hückel-Parameter. Hierfür spricht:

1. die Formulierung (7) wird im allgemeinen als eine qualitativ richtige Darstellung des Hückel-Resonanzintegrals akzeptiert,
2. die Beziehung (8) wiederum ist ausreichend allgemein gehalten,
3. in [12] wird gezeigt, daß hinreichend kleine Störungen das Abbildungsverhalten von $F^{(2)}$ nicht beeinflussen (Stabilität der Morse-Funktionen, Stabilität der global injektiven Immersionen (Mather, vgl. [15])).

Anhand von (11) kommen wir daher zu folgendem Schluß:

Wenn $F^{(2)}$ eine qualitativ richtige Darstellung der Hückel-Parameter ist, dann folgt aus (11), daß die vernachlässigten Terme F^R (die z.B. die Elektronenwechselwirkung explizit enthalten können, sowie Ausdrücke, die von Φ_i^R abhängen, usw.) für die Minimalforderungen, die für das Bewertungskonzept eine wichtige Rolle spielen, unwesentlich sind. Das heißt selbstverständlich nicht, daß diese Terme (zusammengefaßt in F^R) auch *numerisch* vernachlässigbar sein müßten.

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

- [1] I. Gutman, *Theor. Chim. Acta* **50**, 287 (1979).
- [2] W. C. Herndon, M. L. Ellzey u. K. S. Roghuveer, *J. Amer. Chem. Soc.* **100**, 2645 (1978).
- [3] R. B. Mallion u. N. Trinajstić, *Z. Naturforsch.* **29a**, 1481 (1974).
- [4] H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.* **45**, 3920 (1966).
- [5] H. Günthard u. H. Primas, *Helv. Chim. Acta* **39**, 1645 (1956).
- [6] H. Schmidtke, *Theor. Chim. Acta* **9**, 199 (1968).
- [7] R. Brüggemann u. J. Voithländer, *Match* **3**, 133 (1977).
- [8] R. Brüggemann u. J. Voithländer, *Z. Naturforsch.* **34a**, 13 (1979).
- [9] K. Deimling, *Nichtlineare Gleichungen und Abbildungsgrade*, Springer-Verlag, Berlin 1974.
- [10] V. Guillemin u. A. Pollack, *Differential Topology*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 1974.
- [11] A. G. Turner, *Methods in Molecular Orbital Theory*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.
- [12] R. Brüggemann u. J. Voithländer, *Match* **5**, 73 (1979).
- [13] H. J. Kowalsky, *Vektoranalysis I*, Gruyter, Berlin 1974.
- [14] T. Poston u. I. Stewart, *Taylor Expansions and Catastrophes*, Pitman, London 1976.
- [15] Y. C. Lu, *Singularity Theory and an Introduction to Catastrophe Theory*, Springer-Verlag, Berlin 1976.
- [16] R. Brüggemann u. J. Voithländer, *Z. Naturforsch.* **32a**, 1323 (1977).