

Über Anzahlen von Linearfaktoren in hexagonalen Bändern

Peter John

Technische Hochschule Ilmenau

PSF 327, Ilmenau, 6300

(received: October 1992)

Abstract

A simple and simply handleable algorithm of low complexity is described. The algorithm enables the number of Kekulé structures and Pauling's bond orders to be determined for all edges of a hexagonal tape. The concepts of a regular and a singular perfect matching in a hexagonal tape are introduced and a fundamental connection with Clar's resonance theory is given.

Note that the algorithm described here can - in a suitably extended form - be applied to classes of graphs much larger than just the class of hexagonal tapes.

1. Einführung

Definitionen

Eine hexagonale Zelle (kurz: Zelle) ist ein geschlossenes ebenes Gebiet, welches durch ein reguläres Sechseck der Seitenlänge 1 berandet wird.

Ein hexagonales System (HS) ist ein endlicher 2-fach zusammenhängender ebener Graph, dessen endliche Gebiete Zellen sind (Abb. 2,4).

Ein hexagonales Band (kurz: Band) ist ein zusammenhängender, aus endlich vielen Zellen aufgebauter Graph: Je zwei der Zellen sind entweder disjunkt oder haben genau eine Kante und deren Endpunkte gemeinsam; im letzten Falle heißen die Zellen adjazent. In einem Band sind höchstens zwei (nicht adjazente) Zellen zu einer dritten adjazent.

Jede Kante ist in höchstens zwei Zellen enthalten: Diejenigen Kanten, die genau zwei Zellen angehören, heißen die Innenkanten, die übrigen Kanten heißen die Randkanten des Bandes. Die Innenkanten sind paarweise disjunkt, die Randkanten bilden den Rand des Bandes, auf dem alle Knotenpunkte angetroffen werden.

Einfache Bänder sind das leere Band (ohne Zelle, Kante und Knotenpunkt), das Band D (keine Zelle, aber genau eine Kante und deren Endknotenpunkte) und das aus genau einer Zelle bestehende Band Z; das leere Band sei aus den folgenden Betrachtungen ausgeschlossen.

Ein Band heißt offen, wenn es (mindestens) eine Zelle enthält, die zu höchstens einer anderen Zelle adjazent ist, im anderen Falle heißt es geschlossen. Während Z als offen betrachtet wird, ist D, je nach Art der Betrachtung, als offen oder geschlossen anzusehen.

Ein nichteinfaches offenes Band enthält genau zwei Zellen - die Endzellen - die jede zu genau einer anderen Zelle adjazent sind, während jede der übrigen Zellen - der Zwischenzellen - zu genau zwei anderen Zellen adjazent ist.

In einem nichteinfachen geschlossenen Band ist jede Zelle eine Zwischenzelle.

In Abb. 1 sind einfache Bänder und Zellentypen für nichteinfache Bänder dargestellt.

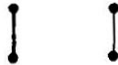
Die Anzahl der Zellen eines Bandes sei mit z bezeichnet; $z=0$ und $z=1$ charakterisieren die einfachen Bänder D und Z.

Ein offenes Band B hat dann folgende, höchstens bis auf Spiegelung an der horizontalen oder vertikalen Achse kanonische (symbolische) Darstellung $\mathcal{K}(B)$:

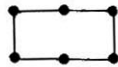
$\mathcal{K}(D) = \mathcal{L}$, $\mathcal{K}(Z) = \mathcal{Z}$ und für

$B \neq D, Z: \mathbb{K}(B) = \mathcal{E}_1, a_1, a_2, \dots, a_{z-2}, \mathcal{E}_r,$

wobei $a_i \in \{\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2\}$, $i = 1, 2, \dots, z-2$, ist.



Typ: α_0 (nur in D)



Typ: α_1 (nur in Z)

Endzellen:

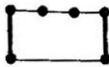


Typ: ϵ_l (linke Endzelle)

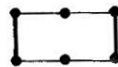


Typ: ϵ_r (rechte Endzelle)

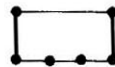
Zwischenzellen:



Typ: α_0



α_1



α_2

Abb. 1

Als Beispiel diene das in Abb. 2 gegebene offene Band B_0 , für welches wir $\mathbb{K}(B_0) = \mathcal{E}_1, \alpha_2, \alpha_0, \alpha_1, \alpha_0, \mathcal{E}_r$ erhalten.

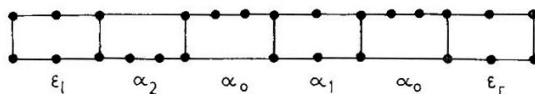
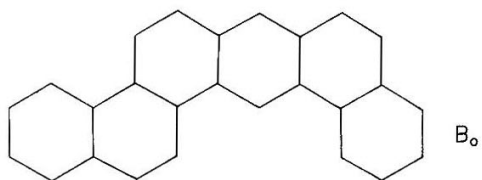
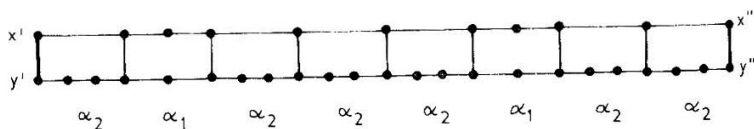
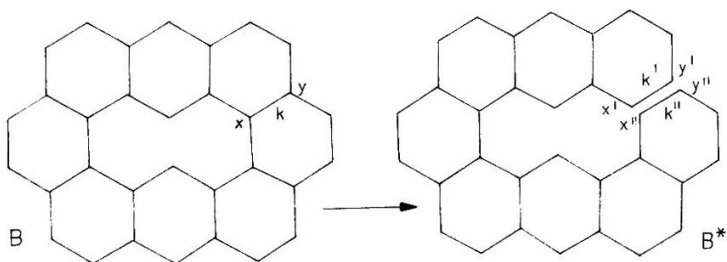


Abb. 2



und $x' = x''$, $y' = y''$

Abb. 3

Zur Darstellung eines nichteinfachen geschlossenen Bandes B wählen wir eine Innenkante k willkürlich aus und "zerschneiden B längs k ", so daß ein offenes Band B^* mit dem Kantenpaar k', k'' anstelle von k entsteht. B stellen wir nun dar als B^* (wobei die Endzellen als Zwischenzellen angesehen werden) und zusätzlichen Angaben über die Identifizierung von $k' = (x', y')$ und $k'' = (x'', y'')$ (s. Abb. 3).

Jede endliche, aus (wenigstens zwei) Symbolen $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2$ gebildete Folge, zusammen mit einer Identifizierungsvorschrift $x' = x''$, $y' = y''$ oder $x' = y''$, $y' = x''$, stellt ein geschlossenes Band dar.

Die Menge der geschlossenen Bänder sei \underline{B} , und die Menge der offenen Bänder sei \underline{B}^* .

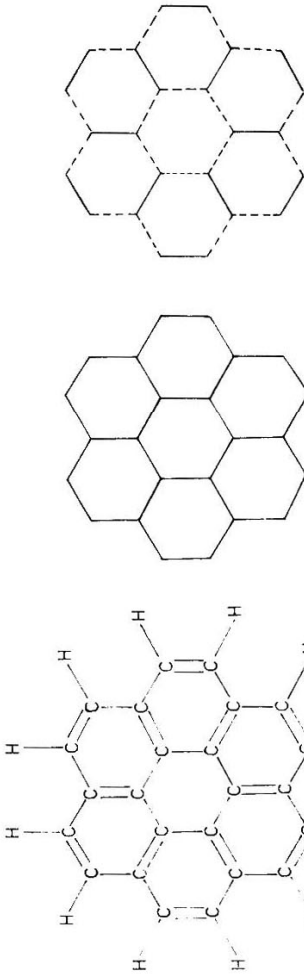
\underline{B} zerfällt auf zwei Weisen in zwei disjunkte Teilmengen:

- (i) die Menge \underline{B}_p der paaren und die Menge \underline{B}_q der nichtpaaren geschlossenen Bänder,
- (ii) die Menge \underline{B}_M der Möbius-Bänder, bei denen der Rand aus genau einer Komponente (einem Kreis) besteht, und die Menge \underline{B}_H der Hückel-Bänder, bei denen der Rand in genau zwei Komponenten (zwei disjunkte Kreise) zerfällt.

Somit erhalten wir eine Zerlegung von \underline{B} in die vier paarweise disjunkten Teilmengen:

$$\underline{B}_{pH}, \underline{B}_{pM}, \underline{B}_{qM} \text{ und } \underline{B}_{qH}.$$

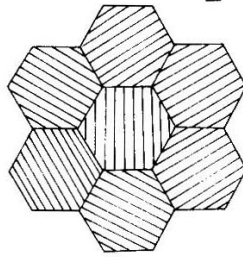
Ein Linearfaktor (LF, perfect matching, 1-factor) eines Graphen G ist eine Menge paarweise disjunkter Kanten, die alle Knotenpunkte von G überdecken. Wie üblich denken wir uns die Kanten, die zu einem LF von G gehören, rot und alle übrigen blau gefärbt.



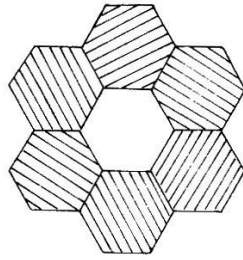
Eine Kekulé' - Struktur von C

das Skelett S=S(C)

ein linearfaktor von S



H_2



B_2

Coronen (C)

Abb. 4

Chemischer Hintergrund

Die Strukturformel eines benzenoiden Kohlenwasserstoffs (BH) besteht aus einem hexagonalen System HS, welches durch die Kohlenstoffatome aufgespannt wird, und einigen hängenden Kanten, so daß jedes Kohlenstoffatom, welches genau (mehr als) einer Zelle von H angehört, mit genau einem (mit keinem) Wasserstoffatom verbunden ist; nennen wir H das Skelett des BHs. Wenden wir das Kekulé-Modell auf ein BH an, so repräsentieren die Kanten von H Einfach- oder Doppelbindungen, da die Valenz jedes Kohlenstoffatoms vier ist. Diejenigen Kanten von H, die Doppelbindungen repräsentieren, bilden einen LF von H (Abb. 4).

Jedoch müssen die Doppelbindungen im Kekulé-Modell nicht fixiert sein; es ist bekannt, daß die Eigenschaften (z. B. Stabilität, Reaktivität) eines gegebenen BHs von der Gesamtheit aller LFN seines Skeletts H abhängen /1,2/. Deshalb ist das Studium der LFN in derartigen Skeletten (HSen/10,21/, Bändern) nicht nur Gegenstand mathematischer Ästhetik, sondern auch unmittelbar chemisch relevant.

Die BHs Coronen (C) und Kekuléns (K) sind seit längerer Zeit bekannt /3,4,5,6/. Während das Skelett S(K) von K eindeutig ein Band $B_1 = S(K)$ ist, kann das Skelett S(C) von C einerseits als hexagonales System $H_2 = S(C)$ und andererseits als Band $B_2 = S(C)$ gesehen werden (Abb. 4). Hierzu sollen abschließend einige im Zusammenhang mit der Clar'schen Theorie /3,7,8/ stehende Bemerkungen gegeben werden.

Es sei erwähnt, daß (hexagonale) Bänder in der Literatur u.a. als "caterpillar" /9/, "chevron" /10/, "snowflake" /11/, "hollow hexagons" /12/ bekannt sind (siehe auch /13/ - /17/).

Bezeichnungen

Die Anzahl der LFn von B werde mit $m = m(B)$ und die Anzahl der LFn von B, die eine gegebene Kante e enthalten bzw. nicht enthalten, werde mit $r(B;e)$ bzw. $b(B;e)$ bezeichnet. Offensichtlich ist für jede Kante e von B

$$(1) \quad r(B;e) + b(B;e) = m(B).$$

Ebenso finden wir für einen beliebigen Knotenpunkt v von B

$$(2) \quad \sum_{e' \cdot v} r(B;e') = m(B),$$

wobei sich die Summe über alle mit v inzidierenden Kanten erstreckt.

Wenn alle LFn von B als gleichwahrscheinlich vorausgesetzt werden, so gibt

$$(3) \quad p(B;e) = \frac{r(B;e)}{m}$$

die Wahrscheinlichkeit an, Kante e in einem LF von B zu finden. $p(B;e)$ ist die Wahrscheinlichkeit, eine Doppelbindung zwischen dem Kohlenstoffatompaar zu finden, welches durch e repräsentiert wird; $p(B;e)$ wird als Pauling'sche Bindungsordnung /18/ bezeichnet. Über Anzahlen von Linearfaktoren in hexagonalen Bändern sind mehrere Arbeiten erschienen. Einen guten Überblick findet der Leser z. B. in /19,20,21/. In dieser Arbeit wird ein einfacher Algorithmus zur Berechnung der Anzahl der LFn eines (hexagonalen) Bandes B und der Pauling'schen Bindungsordnung für jede Kante von B gegeben.

2. Reguläre und singuläre Linearfaktoren

Es seien $B \in \underline{B}$ und k eine beliebige Innenkante von B.

Beobachtung 1: Die Gesamtlänge des Randes von $B \in \underline{B}$ ist durch 4 teilbar und damit gerade. Die Länge des Randkreises eines offenen Bandes ist kongruent 2, modulo 4, also ebenfalls gerade. Die beiden Randkreise von $D \in \underline{B}_{pH}$ haben die Länge null. \square

Hilfssatz 1:

Jeder der beiden Randkreise eines Bandes $B \in \underline{B}_{qH}$ hat ungerade Länge.

Zum Beweis nehmen wir an, daß einer der beiden Randkreise gerade Länge habe, dann hätte (wegen Beobachtung 1) auch der andere Randkreis gerade Länge und wir könnten auf jedem der beiden Kreise die Knotenpunkte so alternierend weiß und schwarz färben, daß Innenkante k einen weißen Punkt mit einem schwarzen verbindet. Dann aber würde jede Innenkante einen weißen Punkt mit einem schwarzen verbinden, was $B \in \underline{B}_p$ nach sich ziehen würde. Widerspruch! \square

Hilfssatz 2:

Färbt man die Knotenpunkte von $B \in \underline{B}_{qM}$, einem Umlauf des Randkreises folgend, alternierend schwarz und weiß, so verbindet jede Innenkante Knotenpunkte gleicher Farbe.

Zum Beweis nehmen wir an, es gäbe eine Innenkante, die einen schwarzen mit einem weißen Knotenpunkt verbindet; dann hätte jede Innenkante diese Eigenschaft, und das bedeutet (da auch jede Randkante einen schwarzen mit einem weißen Knotenpunkt verbindet) $B \in \underline{B}_p$. Widerspruch! \square

Satz 1:

Jedes Band hat einen Linearfaktor.

Beweis:

- (i) Im Falle eines Bandes aus \underline{B}^* , \underline{B}_p oder \underline{B}_M ist jede Randkomponente ein Kreis gerader Länge; wir färben die Innenkanten blau und die Kanten auf den Randkreisen (die Randkanten) alternierend blau und rot.

(ii) Für ein Band $B \in \underline{B}_{qH}$ haben nach Hilfssatz 1 beide Randkreise ungerade Längen. Wir schneiden B längs Innenkante k auf, wobei B in $B^* \in \underline{B}^*$ und k in k', k'' übergehen möge, färben die Randkanten von B^* alternierend rot und blau so, daß k' die Farbe rot erhält. Dann hat auch k'' die Farbe rot. Durch Identifizierung von k' und k'' kehren wir zu B zurück und haben in den roten Kanten einen LF von B gefunden (bei dem alle bis auf eine Innenkante blau sind). \square

Es seien B ein Band, k eine Innenkante und L ein LF von B. Wir sagen, L erzeuge ein Bein (k_1, k, k_2) , wenn k blau gefärbt ist und die beiden zu k adjazenten roten Kanten k_1 und k_2 zu verschiedenen Zellen gehören (Abb. 5).

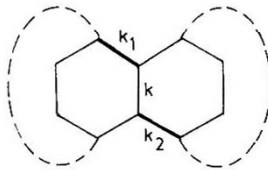


Abb. 5

Ein LF ohne Bein soll regulär und ein LF, welcher wenigstens ein Bein erzeugt, soll singulär heißen. Sofort zu sehen ist

Beobachtung 2:

Ein offenes Band besitzt keinen singulären Linearfaktor. \square

Hilfssatz 3:

Es seien B ein (geschlossenes) Band und L ein LF, dem wenigstens eine Innenkante von B angehört. Dann ist L regulärer LF von B.

Beweis:

Es seien $B \in \underline{B}$, L ein LF, welcher Innenkante k von B enthält. Aufschneiden von B längs k führt zu B^* mit den Randkanten k' , k'' . Wir färben k' und k'' rot und behalten die Färbungen der übrigen Kanten bei. Der so erhaltene LF von B^* - nennen wir ihn L^* - ist wegen Beobachtung 2 regulär und demzufolge auch L , womit Hilfssatz 3 gezeigt ist. \square

Damit haben wir gezeigt

Hilfssatz 4:

Es seien B ein (geschlossenes) Band und L^0 ein singulärer LF von B . Dann gehört jede Innenkante von B einem Bein an, insbesondere ist jede Innenkante blau. \square

Satz 3:

- (i) Ein Band $B \in \underline{B}_q$ besitzt keinen singulären LF.
- (ii) Ein Band $B \in \underline{B}_p$ besitzt genau zwei singuläre LFen.

Beweis:

- (i.1) Es sei $B \in \underline{B}_{qH}$. Angenommen, B habe einen singulären LF, sagen wir L^0 . Bei der durch L^0 induzierten Färbung sind nach Hilfssatz 4 alle Innenkanten blau, folglich alternieren auf den beiden Randkreisen rote und blaue Kanten. Daraus folgt, daß beide Randkreise gerade Länge haben - im Widerspruch zu Hilfssatz 1.
- (i.2) Es sei $B \in \underline{B}_{qM}$. Angenommen, B habe einen singulären LF L^0 . Wie in (i.1) alternieren auf dem Randkreis rote und blaue Kanten. Nun betrachten wir eine Innenkante $k = (x,y)$, und (x,z) sei diejenige der beiden mit x inzidierenden Außenkanten, welche rot ist. Wir folgen dem Randkreis in x mit der Kante (x,z) beginnend, bis wir y erreichen (Abb. 6).

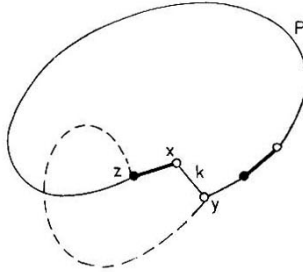


Abb. 6

Der dabei durchlaufene Weg P hat gerade Länge (x, y haben gemäß Hilfssatz 2 gleiche Farbe), die letzte, mit y inzidierende Kante von P ist also blau. Das bedeutet, daß k nicht in einem Bein liegt: Widerspruch.

(ii.1) Es seien $B \in B_{\text{pH}}$ und L^0 ein singulärer LF von B.

(ii.1.1) Wegen Hilfssatz 4 sind alle Innenkanten von B blau. Es sei R einer der beiden Randkreise und k^* eine Kante von R. Wir färben die Kanten von R alternierend rot und blau so, daß k^* rot ist. Dann können wir die Kanten des anderen Randkreises so alternierend blau und rot färben, daß ein LF mit Bein - also ein singulärer LF - entsteht. Dasselbe ist möglich, wenn wir von einer alternierenden Färbung von R ausgehen, bei der k^* die Farbe blau hat. B besitzt also wenigstens zwei singuläre LFe.

(ii.1.2) Es sei L^0 ein singulärer LF von $B \in B_{\text{pH}}$. Wie unter (i) schließen wir: nach Hilfssatz 4 sind bei der durch L^0 induzierten Färbung alle Innenkanten blau, folglich alternieren auf den beiden Randkreisen rote und blaue Kanten. Vertauschen wir auf genau einem der beiden Randkreise die Farbe blau und rot, so entsteht aus L^0 ein

regulärer LF. Da die beiden Randkreise auf genau 4 Weisen blau-rot-alternierend gefärbt werden können, zu (mindestens) zwei dieser Färbungen reguläre LFen gehören, kann es höchstens zwei singuläre LFen geben.

(ii.2) Es sei $B \in \underline{B}_{pM}$.

(ii.2.1) Wir färben die Innenkanten blau und die Kanten des Randkreises von B alternierend rot und blau (eine der beiden Möglichkeiten werde willkürlich gewählt) und definieren wie unter (i.2) den Weg P (Abb. 7).

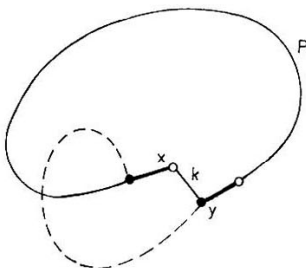


Abb. 7

Wir erhalten ein Bein; der durch die Färbung definierte LF ist folglich singulär. Da wir zwei Möglichkeiten haben, den Randkreis wie angegeben zu färben, gibt es mindestens zwei singuläre LFen.

(ii.2.2) Es sei L^0 ein singulärer LF von $B \in \underline{B}_{pM}$. Wie unter (i) sind nach Hilfssatz 4 bei der durch L^0 induzierten Färbung alle Innenkanten blau, folglich alternieren auf dem Randkreis rote und blaue Kanten. Da es nur zwei Möglichkeiten gibt, den Randkreis so zu färben, gibt es auch höchstens zwei singuläre LFen.

Damit ist Satz 3 bewiesen. \square

3. Anzahlen von Linearfaktoren

Es sei B ein Band und e eine Kante von B . Ist $B \in \underline{B}^*$, so können wir mit den in /10/ und /22/ publizierten Algorithmen $m(B)$ und $r(B;e)$ für jede Kante e einfach bestimmen. Ist $B \in \underline{B}$, so werden wir zunächst die regulären LFn betrachten und die Beiträge, die von den (null oder zwei) singulären LFn herrühren, anschließend berücksichtigen.

Es sei L ein regulärer LF von B . Durch Aufschneiden von B längs einer Innenkante k geht B in ein offenes Band B^* über, wobei das Randkantenpaar k', k'' von B^* der Kante k entsprechen möge. Ist k blau, so sind zu einer der beiden Kanten k', k'' - sagen wir, zu k^* - in B^* genau zwei blaue und zu der anderen genau zwei rote Kanten adjazent. In diesem Falle färben wir k^* rot, im übrigen behalten wir die Farben der Kanten bei. Auf diese Weise geht L in einen regulären LF von B^* über. Sei umgekehrt L^* ein (notwendig regulärer) LF von B^* . Wenn bei der zugehörigen Färbung nicht beide Kanten k', k'' blau sind, so verkleben wir B^* längs k', k'' zu B (d.h., wir reidentifizieren k' mit k''), so daß B^* in B übergeht. Falls k', k'' verschiedene Farben haben, färben wir k blau, im übrigen behalten wir die Farben der Kanten bei. Auf diese Weise geht L^* in einen regulären LF von B über, und es ist (unmittelbar) klar, daß die Operationen "Aufschneiden" und "Verkleben" zueinander invers sind. Damit haben wir gezeigt, daß es eine eindeutige Beziehung zwischen der Menge der regulären LFn von B und der Menge der (notwendig regulären) LFn von B^* , die mindestens eine der Kanten k', k'' enthalten, gibt.

Es seien $\underline{L} = \underline{L}(B)$ die Menge der LFn von B , $\underline{L}^{reg} = \underline{L}^{reg}(B)$ und $\underline{L}^{sing} = \underline{L}^{sing}(B)$ die Menge der regulären bzw. singulären LFn von B , $\underline{L}^* = \underline{L}(B^*)$ die Menge der (von selbst regulären) LFn von B^* , $\underline{L}_{\xi, \eta}^*$ die Menge der (regulären) LFn von B^* , bei denen Kante k' die Farbe ξ und Kante k'' die Farbe η hat ($\xi, \eta \in \{r; b\}$) und schließlich $\underline{L}^{**} = \underline{L}^* - \underline{L}_{bb}^*$.

Durch die Operation des "Aufschneidens längs k " wird eine eindeutige Beziehung zwischen den Mengen \underline{L}^{reg} und \underline{L}^{**} hergestellt,

wobei bei einander zugeordneten LFen $L \in \underline{L}^{\text{reg}}$ und $L^* \in \underline{L}^{**}$ einander zugeordnete, von k bzw. k' , k'' verschiedene Kanten die gleiche Farbe haben.

Es sei die der Kante e von B ($e \neq k$) entsprechende Kante von B^* mit e^* ($e^* \neq k', k''$) bezeichnet. Wir übertragen die Indizierung (reg, sing, **, δ^I, δ^I, η) auf die Zahlen $m, r(B;e)$, so daß gelten:

- (i) $m^{\text{reg}} = |\underline{L}^{\text{reg}}|$, $m^{**} = |\underline{L}^{**}|$, $m_{bb}^* = |\underline{L}_{bb}^*|$,
- (ii) $r^{\text{reg}}(B;e)$ und $r^{\text{sing}}(B;e)$ sind die Anzahlen derjenigen regulären bzw. singulären LFen von B , die die Kante e enthalten,
- (iii) $r_{bb}(B^*;e^*)$ ist die Anzahl derjenigen LFen von B^* , die Kante e^* ($e^* \neq k', k''$) enthalten, jedoch die Kante k', k'' nicht enthalten und
- (iv) $r^{**}(B^*;e^*)$ ist die Anzahl derjenigen LFen von B^* , die mindestens eine der Kanten k', k'' und die Kante e^* enthalten.

Offenbar gelten ($e \neq k$; $e^* \neq k', k''$):

- (4) $m = m^{\text{reg}} + m^{\text{sing}}$,
- (5) $m^{\text{reg}} = m^{**} = m^* - m_{bb}^*$,
- (6) $m^{\text{sing}} = 2 \delta^I$, $\delta^I = \begin{cases} 0, & \text{falls } B \in \underline{B}_q \\ 1, & \text{falls } B \in \underline{B}_p \end{cases}$,
- (7) $r^{\text{reg}}(B;e) = r^{**}(B^*;e^*) = r(B^*;e^*) - r_{bb}(B^*;e^*)$,
- (8) $r^{\text{sing}}(B;e) = \begin{cases} 0, & \text{falls } B \in \underline{B}_q \\ \delta^I, & \text{falls } B \in \underline{B}_p \end{cases}$
und $\delta^I = 0$ oder 1 je nachdem e Innen- oder Randkante von B ist.

Nun werde Kante k so ausgewählt, daß sich die Zahlen m_{bb}^* , $r_{bb}(B^*;e^*)$ leicht berechnen lassen.

Wir setzen voraus, daß B wenigstens 4 Zellen enthält, also $z \geq 4$; die Fälle mit $z < 4$ werden gesondert betrachtet.

Geschlossene Bänder mit wenigstens vier Zellen

Es sei $B \in \underline{B}$. Bei geeigneter Festlegung des Umlaufsinnnes enthält B mindestens eine Unterfigur der folgenden vier Typen: (i) α_1, α_1 , (ii) $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_0, \alpha_1$, (iii) $\alpha_1, \alpha_0, \alpha_0$, (iv) $\alpha'_0, \alpha'_0, \alpha'_0, \alpha'_0$, wobei die erste und die letzte Adjazenzkante identisch sein dürfen (s. Abb. 8). Es sei angemerkt, daß in den Typen (ii) - (iv) α_0 jeweils durch α_2 ersetzt werden kann, ohne daß sich an den folgenden Aussagen etwas ändert.

Wir wählen Kante k wie in Abb. 8(a) angegeben. Um die Zahlen m_{bb}^* und $r_{bb}^*(B;e) := r_{bb}(B^*;e^*)$ zu erhalten, gehen wir von einer Färbung aus, in der k', k'' beide blau sind. Es zeigt sich, daß diese Färbung, von k' und k'' ausgehend, eine zwangsläufige hat, die genau das offene Band B^0 ausspart (s. Abb. 8(b)). B^0 kann zu einem nur eine Kante e^0 und deren Endpunkte enthaltenden Band (einfaches Band D) entarten: in diesem Falle haben wir $m^0 = m(B^0) = r(B^0;e^0) = 1$. Offensichtlich ist $m_{bb}^* = m^0$ und mithin gilt wegen Gleichung (5):

$$(9) \quad m^{reg} = m^* - m^0,$$

woraus mit den Gleichungen (4) und (6)

$$(10) \quad m = m^* - m^0 + 2\sigma, \quad \sigma = \begin{cases} 0, & \text{falls } B \in \underline{B}_q \\ 1, & \text{falls } B \in \underline{B}_p \end{cases}$$

folgt.

Die Zahlen m^* und m^0 können leicht nach dem GORDON-DAVISON-Algorithmus /10/, angewandt auf B^* und B^0 , bestimmt werden.

Auch die $r(B;e)$ -Werte für Kante e von B sind auf diese Weise zu erhalten. Dafür zerlegen wir die Kantenmenge $E = E(B)$ von B in vier disjunkte Teilmengen E^0, E^1, E^2 und E^3 , so daß $E = E^0 \cup E^1 \cup E^2 \cup E^3$ ist. Dabei seien $E^0 = E(B^0)$, E^1 und E^2 die Mengen derjenigen von k verschiedenen Kanten von B, deren Bildkanten in B^* durch die Zwangsfärbung (s. Abb. 8(b)) rot bzw. blau gefärbt sind und $E^3 = \{k\}$.

Da es sich bei e, e*, e⁰ im Grunde um die gleiche Kante handelt, scheint es angebracht, die Indizierung am Funktionssymbol vorzunehmen:

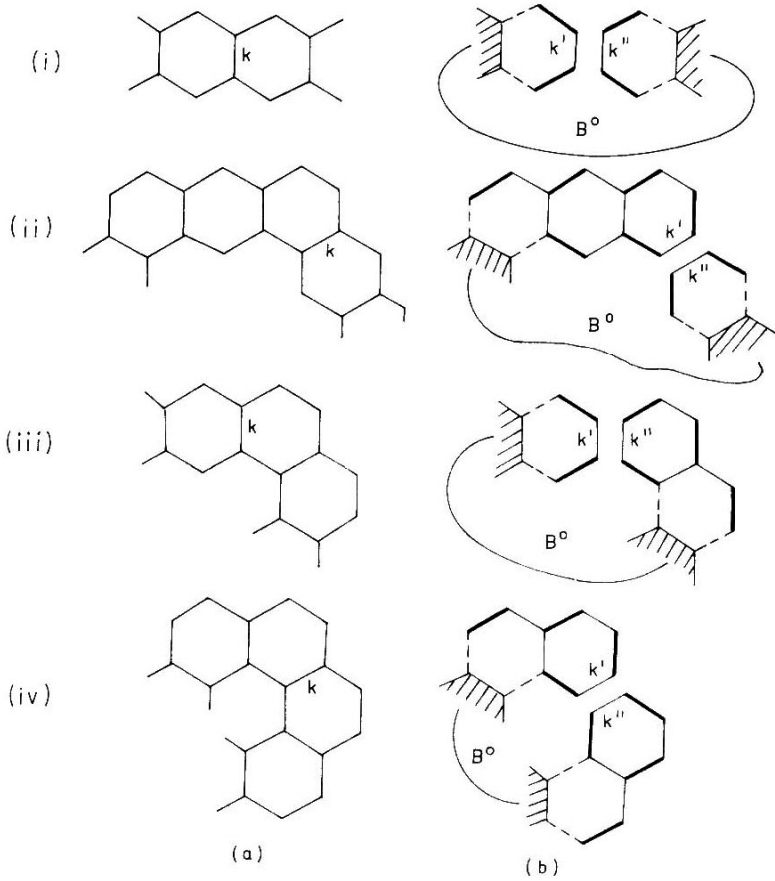


Abb. 8

$$r^*(B;e) := r(B^*;e^*), \quad r^0(B;e) := r(B^0;e^0) \quad \text{usw..}$$

Damit erhalten wir zunächst

$$r_{bb}^*(B;e) = \begin{cases} r^0(B;e), & \text{falls } e \in E^0 \\ m^0 & , \text{ falls } e \in E^1 \\ 0 & , \text{ falls } e \in E^2 \end{cases}$$

und wegen

$$r^{\text{reg}}(B;e) = r^*(B;e) - r^0(B;e)$$

also

$$(11) \quad r^{\text{reg}}(B;e) = \begin{cases} r^*(B;e) - r^0(B;e), & \text{falls } e \in E^0 \\ r^*(B;e) - m^0 & , \text{ falls } e \in E^1 \\ r^*(B;e) & , \text{ falls } e \in E^2 \end{cases} .$$

Es sei $e \in E^3$ (also $e = k$), x sei ein Endpunkt von k , und e_1, e_2 seien die beiden von k verschiedenen, mit x inzidierenden Kanten. Die Zahlen $m^{\text{reg}}, r^{\text{reg}}(B;e_i), i = 1, 2$, sind uns gemäß (9) und (11) bekannt. Aus der Gleichung $r^{\text{reg}}(B;k) + r^{\text{reg}}(B;e_1) + r^{\text{reg}}(B;e_2) = m^{\text{reg}}$ folgt
 $r^{\text{reg}}(B;e) = r^{\text{reg}}(B;k) = m^* + m^0 - r^*(B;e_1) - r^*(B;e_2)$, so daß wir schließlich erhalten:

$$(12) \quad r(B;e) = \begin{cases} r^*(B;e) - r^0(B;e) + \delta^l, & e \in E^0 \\ r^*(B;e) - m^0 + \delta^l & , e \in E^1 \\ r^*(B;e) + \delta^l & , e \in E^2 \\ m^* + m^0 - r(B;e_1) - r(B;e_2), & e \in E^3 \end{cases} ,$$

wobei $\delta^l = 0$ oder 1 gesetzt wird, je nachdem e Innen- oder Randkante von B ist.

Als Beispiel sei das in Abb. 9(a) dargestellte Band $B_1 \in \mathcal{B}_p$, also $\delta = 1$, gewählt. Die Berechnung von $m_1^* = m(B_1^*) = 71$ und $m_1^0 = m(B_1^0) = 19$ ist der Abb. 9(b) zu entnehmen. Wegen Gleichung (10) erhalten wir $m_1 = m(B_1) = m_1^* - m_1^0 + 2 = 54$. In Abb. 9(c) sind $r^*(B;e)$ und (in Kreisen) $r^0(B;e)$ angegeben, woraus mit Gleichung (12) die in Abb. 9(d) eingezeichneten $r(B;e)$ -Werte resultieren.

Mit Gleichung (1) kann schließlich noch für jede Kante e von B der $b(B;e)$ -Wert gefunden werden.

Geschlossene Bänder mit höchstens drei Zellen

Zu untersuchen sind noch die Typen: $\alpha_0 \alpha_0' \alpha_0'$, $\alpha_0 \alpha_0'$, α_0' , $\alpha_1 \alpha_0'$, α_1 und \mathcal{N} (s. Abb. 10).

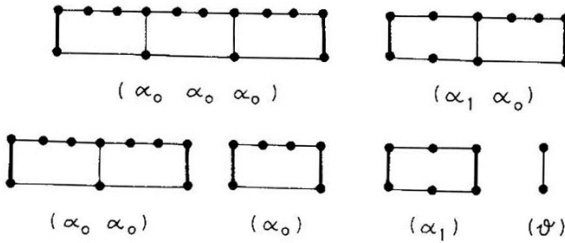


Abb. 10

Typ $\alpha_0 \alpha_0' \alpha_0'$: Es gibt genau 4 reguläre LFen und keinen ($B \in \underline{B}_{qH}$)
oder genau zwei ($B \in \underline{B}_{pM}$) singuläre LFen.

Typ $\alpha_0 \alpha_0'$: Es gibt genau zwei reguläre LFen und keinen ($B \in \underline{B}_{qM}$)
oder genau zwei ($B \in \underline{B}_{pH}$) singuläre LFen.

Typ α_0' : Es gibt genau einen regulären LF und keinen ($B \in \underline{B}_{qH}$) oder
genau zwei ($B \in \underline{B}_{pM}$) singuläre LFen.

Typ $\alpha_1 \alpha_0'$: Es gibt genau zwei reguläre LFen und keinen ($B \in \underline{B}_{qH}$)
oder genau zwei ($B \in \underline{B}_{pM}$) singuläre LFen.

Typ α_1 : Es gibt genau zwei reguläre LFen und keinen ($B \in \underline{B}_{pH}$)
oder genau zwei ($B \in \underline{B}_{qM}$) singuläre LFen.

Typ \mathcal{N} : Es gibt genau einen regulären und keinen singulären LF.

4. Ein Zusammenhang mit der Clar'schen Resonanztheorie

Die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften benzenoider Kohlenwasserstoffe wurden erstmals systematisch von E. Clar (/3,7,8/) untersucht, wobei das Modell der resonanten Ringe (Zellen) eingeführt wurde. Viele experimentelle Daten (/2,3/) und theoretischen Abhandlungen (/23 - 27/) untermauern das Clar'sche Modell. Von Interesse sind z. B. die von H. Hosoya und T. Yamaguchi /28/ eingeführten generalisierten Clar-Formeln, welche hier im Zusammenhang mit den regulären und singulären Linearfaktoren betrachtet werden sollen.

Es seien \underline{H} die Menge aller HSe, die wenigstens einen LF haben und $H \in \underline{H}$. Die Menge der Zellen von H sei $\underline{Z} = \underline{Z}(H)$. Wir wollen sagen, daß Zelle $Z \in \underline{Z}$ (in H im Clar'schen Sinn) resonant ist, falls der Graph H-Z, der aus H durch Löschen aller Knotenpunkte des Randes von Z und der mit diesen inzidierenden Kanten hervorgeht, wenigstens einen LF hat. Die Zellen $Z_1, Z_2, \dots, Z_r \in \underline{Z}$ von H nennen wir gleichzeitig resonant, falls der Graph $H-Z_1-Z_2-\dots-Z_r$, wenigstens einen LF besitzt.

Es sei $r = r(H)$ die maximale Anzahl gleichzeitig resonanter Zellen von H. Dann ist das Sextettpolynom $P_H^c(x)$ von H nach /28/ gegeben zu

$$P_H^c(x) = \sum_{i=0}^r c(H;i)x^i,$$

wobei $c(H;i)$ die Anzahl aller paarweise verschiedenen Möglichkeiten angibt, in H gleichzeitig i resonante Zellen zu finden. Wie üblich wird $c(H;0) = 1$ gesetzt. Für das in Abb. 11 gegebene HS H_3 sind $r_{H_3} = r(H_3) = 2$, $c(H_3;0) = 1$, $c(H_3;1) = 4$, $c(H_3;2) = 2$ und $P_{H_3}^c = 1 + 4x + 2x^2$.

Offensichtlich ist $m(H_3) = P_{H_3}^c(1) = 7$.

Wird das Skelett $S(C)$ des Coronens (s. Abb. 4) als HS H_2 betrachtet, so sind $P_{H_2}^c(x) = 1 + 7x + 9x^2 + 2x^3$ und $P_{H_2}^c(1) = 19 < 20 = m(H_2)$.

Deshalb ist in /20/ ein Superring postuliert worden, der dem Rand von H_2 entspricht, wobei für das neue Sextettpolynom $P_{H_2}^{c*}$ von H_2 gilt

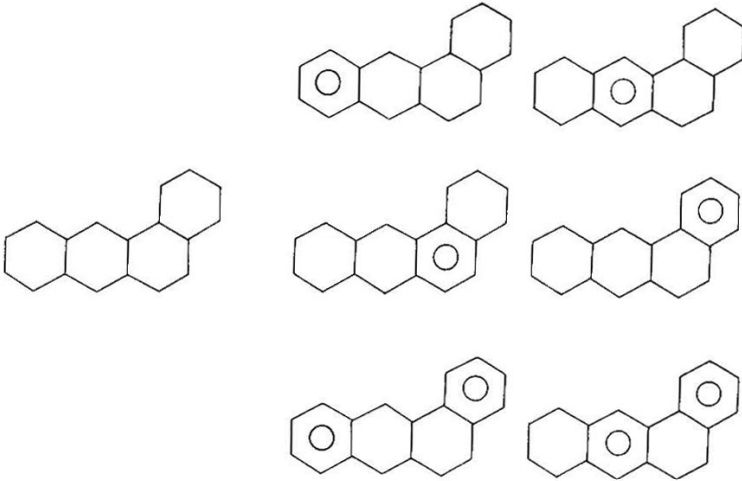


Abb. 11

$$p_{H_2}^{c*} = 1 + 8x + 9x^2 + 2x^3,$$

also $p_{H_2}^{c*}(1) = m(H_2)$ ist.

Betrachten wir nun $S(C)$ als geschlossenes Band $B_2 \in B_p$, so sind

$$p_{B_2}^c(x) = 1 + 6x + 9x^2 + 2x^3$$

und $p_{B_2}^c(1) = 18 = m^{reg}(B_2)$.

Da $m^{sing}(B_2) = 2$ ist, definieren wir als erweitertes Sextettpolynom

$$p_{B_2}^{c_0}(x) \text{ von } B_2$$

$$p_{B_2}^{c_0}(x) = 1 + 8x + 9x^2 + 2x^3$$

womit $p_{B_2}^{c_0}(1) = 20 = m(B_2)$ erfüllt ist.

Deshalb halten wir für Coronen im Grundzustand die Bandstruktur als dominierend. Diese Ansicht wird auch durch topologische Indices für einzelne Ringe (Zellen) gestützt.

Verallgemeinernd kann gesagt werden: Für jedes nichteinfache Band $B \in \underline{B}$ gelten für das Sextettpolynom

$P_B^c(x)$ und das erweiterte Sextettpolynom $P_B^{c^0}(x)$:

$$(i) \quad P_B^{c^0}(x) = P_B^c(x) + 2 \sigma \cdot P_B^o(x),$$

$$P_B^o(x) = x, \quad \sigma = \begin{cases} 1, & \text{falls } B \in \underline{B}_p \\ 0 & \text{sonst} \end{cases},$$

$$(ii) \quad P_B^c(1) = m^{reg}(B), \quad P_B^{c^0}(1) = m(B).$$

5. Abschließende Bemerkungen

Bemerkung 1

Es sei B ein Band, welches aus einem BSH durch Löschen von gewissen Knotenpunkten der Valenz 3 (und der mit diesen inzidiierenden Kanten) entstanden ist.

Ist die Anzahl der gelöschten Knotenpunkte (beim Übergang von H zu B) gerade (ungerade), so wollen wir B als ein g -Band (u -Band) bezeichnen. Das in Abb. 9 dargestellte Band B_1 ist somit ein g -Band.

Es seien \underline{B}_g und \underline{B}_u die Menge aller g - bzw. u -Bänder. Offensichtlich gelten: $\underline{B}_g \cup \underline{B}_u = \underline{B}$ und $\underline{B}_g \cap \underline{B}_u = \emptyset$.

Unter einer vollständigen Basisfigur (VBF) $U = U(G)$ eines Graphen G verstehen wir einen solchen Teilgraphen von G , der ausschließlich aus Kreisen und/oder Hanteln (K_2 , vollständiger Graph mit 2 Knotenpunkten) besteht und alle Knotenpunkte von G überdeckt.

Es seien $L' = L'(B)$, $L'' = L''(B)$ LFn von B . Denkt man sich beide LFn auf B gelegt, so finden wir eine VBF $U' = (L', L'')$. Weiter sei $s' = s(U')$ die Anzahl der Kreise der Länge $4\mathcal{G}$, $\mathcal{G} = 1, 2, \dots$.

Die Linearfaktoren L' , L'' haben gleiche (unterschiedliche) Parität

genau dann, wenn s' gerade (ungerade) ist. Da B paarer Graph ist, kann die Menge $\underline{L} = \underline{L}(B)$ der Linearfaktoren von B in genau zwei disjunkte Teilmengen (von denen eine leer sein kann) $\underline{L}^+ = \underline{L}^+(B)$ und $\underline{L}^- = \underline{L}^-(B)$ von Linearfaktoren positiver (negativer) Parität zerlegt werden ($\underline{L}^+ \cup \underline{L}^- = \underline{L}$, $\underline{L}^+ \cap \underline{L}^- = \emptyset$).

Beobachtung 3: In einem Band $B \in \underline{B}_{\mathbb{B}}$ haben alle Linearfaktoren gleiche Parität (OBdA: $\underline{L}^+ = \underline{L}$, $\underline{L}^- = \emptyset$).

Beobachtung 4: In einem Band $B \in \underline{B}_{\mathbb{U}}$ gibt es genau zwei Linearfaktoren positiver Parität (die singulären LFn).

Beobachtung 5: Der in /29/ beschriebene Algorithmus zur Berechnung der Anzahl der Linearfaktoren eines HSs ist für $B \in \underline{B}_{\mathbb{B}}$ gültig. Für den Fall $B \in \underline{B}_{\mathbb{U}}$ ist der Algorithmus geeignet zu modifizieren /30/.

Bemerkung 2

Das hier eingeführte Konzept der singulären Linearfaktoren in einem hexagonalen Band kann auf hexagonale Systeme erweitert werden. Es seien H ein HS und C eine Zelle von H . Ein Linearfaktor $L = L(H)$ von H heiße q-singulär (quasi-singulär), falls genau zwei parallel zueinander (gegenüber) liegende Kanten des Randes von C zu L gehören (Abb. 12.2). Ist dies für keine Zelle C von H der Fall, so nennen wir L regulär. Es bezeichne $m = m(H)$ die Anzahl aller LFn, $m^{\text{reg}} = m^{\text{reg}}(H)$ und $m^{\text{q-sing}} = m^{\text{q-sing}}(H)$ die Anzahlen aller regulären bzw. q-singulären LFn von H . Offensichtlich ist für jedes H

$$m = m^{\text{reg}} + m^{\text{q-sing}}.$$

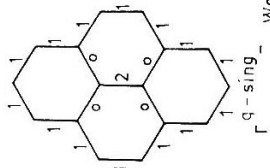
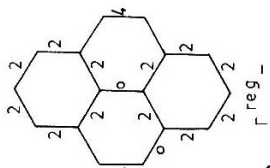
Weiter seien $f(H;e)$, $f^{\text{reg}}(H;e)$, $f^{\text{q-sing}}(H;e)$, $f \in \{r, b\}$, die Anzahlen derjenigen LFn bzw. regulären bzw. q-singulären LFn von H , welche die Kante e von H enthalten ($f = r$) bzw. nicht enthalten ($f = b$).

Hier finden wir einerseits

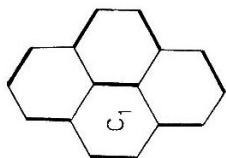
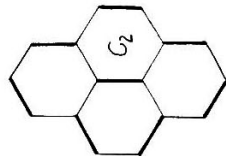
$$r^{\text{reg}}(H;e) + b^{\text{reg}}(H;e) = m^{\text{reg}}(H)$$

$$r^{\text{q-sing}}(H;e) + b^{\text{q-sing}}(H;e) = m^{\text{q-sing}}(H)$$

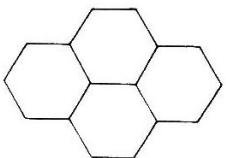
und andererseits



12. 3



12. 2



12. 1

Abb. 12

$$f^{\text{reg}}(\text{H};e) + f^{\text{q-sing}}(\text{H};e) = f(\text{H};e), f \in \{r, b\}.$$

Für das in Abb. 12.1 dargestellte HS (welches das Skelett des benzenoiden Kohlenwasserstoffs Pyren ist) sind $m^{\text{reg}} = 4$, $m^{\text{q-sing}} = 2$ und die jeweiligen r -Werte sind der Abb. 12.3 zu entnehmen.

Fassen wir das Skelett von Coronen als HS H_2 auf (Abb. 4), so sind $m^{\text{q-sing}}(H_2) = 5 = m^{\text{sing}}(B_2) + 3$ und $m^{\text{reg}}(H_2) = 15 = m^{\text{reg}}(B_2) - 3$.

Zwischen den $r^{\text{reg}}(\text{H};e)$ -Werten und der Theorie von E. Clar /7,8/ sollte ein einfacher Zusammenhang bestehen. Ebenso ist eine einfache lineare Korrelation der Bindungsabstände in Abhängigkeit von $r^{\text{reg}}(\text{H};e)$ - und $r^{\text{q-sing}}(\text{H};e)$ -Werten im Sinne von W.C. Herndon und C. Parkanyi /31/ zu erwarten.

6. Literatur

- 1 Cyvin, S.J. und I. Gutmann, Kekulé Structures in Benzenoid Hydrocarbons, Lecture Notes in Chemistry No 46, Springer-Verlag, Berlin (1988).
- 2 Biermann, D. und N. Schmitt, J. Amer. Chem. Soc. 102, 3163, 3173, Israel J. Chem. 20 (1980), 312.
- 3 Clar, E., Polycyclic Hydrocarbons, Vols I, II, Acad. Press, London (1964).
- 4 Vögtle, F. und H.A. Staab, Chem. Ber. 101 (1968), 2705.
- 5 Diederich, F. und H.A. Staab, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17 (1978), 372.
- 6 Staab, H.A. und F. Diederich, Chem. Ber. 116 (1983), 3487.
- 7 Clar, E., Chimia 18 (1964), 375.
- 8 Clar, E., The aromatic sextet, J. Wiley et Sons, London-New York-Sydney-Toronto (1972).
- 9 Harary, F. und A.J. Schwenk, Discr. Math. 6 (1973), 359.
- 10 Gordon, H. und W.H.I. Davison, J. Chem. Phys. 20 (1952), 428.
- 11 Hoscya, H., Comput. Math. Appl. 12E (1988), 271.

- 12 Cyvin, S.J., J. Brunvoll und B.N. Cyvin, *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*, Vol. 63, Elsevier Science Publishers, B.V., Amsterdam - Printed in The Netherlands (1989), p. 127.
- 13 Jenny, W. und R. Peter, *Angew. Chem.* 77 (1965), 44.
- 14 Balaban, A.T. und F. Harary, *Tetrahedron* 24 (1968), 2505.
- 15 Polansky, O.E. und D.H. Rouvray, *Match* 3 (1977), 97.
- 16 Dias, J.R., *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 22 (1982), 15.
- 17 Knop, J.V., K. Szymanski, Z. Jeričević und N. Trinajstić, *J. Comput. Chem.* 4 (1983), 23.
- 18 Pauling, L., L.O. Brockway und J.Y. Beach, *J. Amer. Chem. Soc.* 57 (1935), 2705.
- 19 Bergan, J.L., S.J. Cyvin und B.N. Cyvin, *Chem. Phys. Letters* 125 (1986), 218.
- 20 Bergan, J.L., B.N. Cyvin und S.J. Cyvin, *Acta Chim. Hung.* 124 (1987), 299.
- 21 Gutman, I. und S.J. Cyvin, *Introduction to the Theory of Benzenoid Hydrocarbons*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo-Hong Kong (1989).
- 22 John, P. und H. Sachs, In: *Graphs, Hypergraphs and Applications*, Proc. Int. Conf. on Graph Theory, Eyba 1984, Teubner-Texte zur Mathematik, Bd. 73, BSB B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig (1985), S. 80.
- 23 Pauncz, R. und A. Cohen, *J. Chem. Soc.* (1960), 3283.
- 24 Polansky, O.E. und G. Derflinger, *Int. J. Quant. Chem.* 1 (1967), 379.
- 25 Gutman, I. und S. Bosanac, *Tetrahedron* 33 (1977), 1809.
- 26 Aida, M. und H. Hosoya, *Tetrahedron* 36 (1980), 1317.
- 27 Hosoya, H., M. Shobu, K. Takano und Yu Fuji, *Pure et Appl. Chem.* 55 (1983), 269.
- 28 Hosoya, H. und T. Yamaguchi, *Tetrahedron Letters* 52 (1975), 4659.

- 29 John, P. und H. Sachs, In: Dodendick, R., H. Schumacher und G. Walter (Eds.), Graphen in Forschung und Unterricht, Verlag Barbara Franzbecker, Bad Salzdetfurth (1985) S. 85.
- 30 In Vorbereitung.
- 31 Herndon, W.C. und C. Parkanyi, J. Chem. Educat. 53 (1976), 609.

Nachsatz

Der Artikel war in dieser Fassung 1990 in der Z. Phys. Chem. (Leipzig) eingereicht worden. Mit dem Jahr 1991 hat diese Zeitschrift ihr Erscheinen eingestellt.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß von S.J. Cyvin und Mitarbeitern zwei Arbeiten (J. Chem. Inf. Comput. Sci. 27 (1987), 14 und Acta Chem. Scand. A 42 (1988), 434) zur Berechnung von Kekuléstrukturanzahlen in hexagonalen Bändern (nur Hückel-Typ) existieren, welche dem Autor damals nicht bekannt waren.