

ZUR UNABHÄNGIGKEIT UND WOHLDEFINIERTHEIT
DER HÜCKEL-PARAMETER

R. Brüggemann und J. Voitländer

Institut für Physikalische Chemie der Universität München
8000 München 2, Sophienstr. 11

(received: March 1979)

Herrn Prof. Dr. H. Hartmann zum 65. Geburtstag gewidmet

A new method to study HÜCKEL parameters is suggested, wherein the essential point is the mapping concept. An empirical mapping is discussed and the stability of MORSE-functions is used.

1. Einleitung

In graphentheoretischen Untersuchungen zum HÜCKEL-MO-Verfahren werden die HÜCKEL-Parameter als wohldefinierte und voneinander unabhängige Größen behandelt. Dies trifft insbesondere bei den Arbeiten zu, die sich mit Heterosystemen auseinandersetzen /1/. Die Unabhängigkeit der HÜCKEL-Parameter ist eine Voraussetzung, die außerdem in anderen Arbeiten /2/ und für die HMO-Störungsrechnung relevant ist /3/.

Sind die HÜCKEL-Parameter unabhängig voneinander, so kann man beispielsweise die Festsetzung $k_{ij} = 1$ in

$$\begin{aligned}\alpha_i &= \alpha_0 + h_i \beta_0 \\ \beta_{ij} &= k_{ij} \cdot \beta_0\end{aligned}\tag{1}$$

vornehmen, ohne daß man fürchten muß, daß eine Vorgabe von k_{ij} auch h_i beeinflußt (vergl. I. GUTMAN /1/).

Änderungen der HÜCKEL-Parameter kann man sich verursacht denken durch Änderungen von effektiven Kernladungszahlen " z_i " und Bindungsabständen " R_{ij} ". Diese Art von Parameter wollen wir "a priori Parameter" oder wenn keine Verwechslung mit HÜCKEL-Parametern zu befürchten ist, einfach nur "Parameter" nennen. In dieser Arbeit geht es um die Beziehung zwischen den "a priori Parametern" und den HÜCKEL-Parametern:

$$\dots z_i, R_{ij}, z_j, \dots \longrightarrow \dots \alpha_i, \beta_{ij}, \alpha_j\tag{2}$$

Im Rahmen der HMO-Näherung ist es sinnvoll, nicht nur die effektiven Kernladungszahlen, sondern auch die Bindungsabstände als zusätzliche unabhängige (vorgebbare) Größen voranzusetzen. Kann dann aus der Unabhängigkeit der "a priori Parameter" die der HÜCKEL-Parameter gefolgert werden? Anhand von Realisierungen von (2) soll dies in vorliegender Arbeit untersucht werden.

Damit HÜCKEL-Parameter als "wohldefinierte" Größen aufgefaßt werden können, gibt es verschiedene Möglichkeiten: Man könnte z.B. versuchen, eine Darstellung der HÜCKEL-Parameter durch definierte Matrixelemente zu konstruieren, ähnlich dem Vorgehen von FREED /4/.

Hier soll als Kriterium für Wohldefiniertheit die Äquivalenz beider Parametersysteme

$$\text{HÜCKEL-Parameter} \longleftrightarrow \text{"a priori Parameter"}$$

eingeführt werden. D.h. Beziehung (2) soll nicht nur eindeutig sein (was keineswegs trivial ist /5/), sondern sie soll auch (mindestens lokal) eindeutig sein.

Die Beschränkung der Untersuchung auf so grundlegende Eigenschaften einer Beziehung (2) wie Unabhängigkeit und (zumindest lokale) Umkehrbarkeit, ermöglicht es, von numerischen Feinheiten und dem dadurch implizierten Aufwand bei analytischen Verifizierungen von (2) abzusehen.

2. Technische Bemerkungen

Die Untersuchungen auf Unabhängigkeit und Wohldefiniertheit sollen am denkbar einfachsten System



durchgeführt werden.

In (3) sind zwei Bewertungssysteme eingeführt worden: die HÜCKEL-Parameter und die "a priori Parameter". Durch die Zuordnung zu jeweils einem gemeinsamen "Baustein" in (3) sind folgende Paare ausgezeichnet:

$$\begin{array}{lll}
 \alpha_1 & \text{---} & z_1 \\
 \beta & \text{---} & R \\
 \alpha_2 & \text{---} & z_2
 \end{array} \tag{4}$$

Würde die analytische Realisierung von (2) genau der Gegenüberstellung (4) entsprechen, also folgende Form haben:

$$\begin{array}{ll}
 \alpha_1 & = f_1(z_1) \\
 \beta & = f_2(R) \\
 \alpha_2 & = f_3(z_2)
 \end{array} \tag{5}$$

so könnten die Fragen nach Unabhängigkeit und Wohldefiniertheit der HÜCKEL-Parameter an drei voneinander unabhängigen Gleichungen recht einfach beantwortet werden. Der allgemeinmögliche Fall für eine Abbildung

$$\mathbb{R}^3 \longrightarrow \mathbb{R}^3$$

ist allerdings durch folgendes Bild gegeben:

$$\begin{array}{ccc} \alpha_1 & \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ \hline \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} & z_1 \\ \beta & & R \\ \alpha_2 & \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \\ \hline \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} & z_2 \end{array} \quad (6)$$

Er erfordert die simultane Behandlung aller drei Abbildungskomponenten und erschwert die übersichtliche und kompakte Behandlung der angesprochenen Fragen.

Weitere technische Bemerkungen:

Das Tripel (z_1, R, z_2) sehen wir als einen Punkt im Parameterraum an und wir bezeichnen diesen Punkt oft mit p . Beispielsweise sollen dann $p_0, p_1, \dots$ verschiedene Punkte des Parameterraums kennzeichnen.

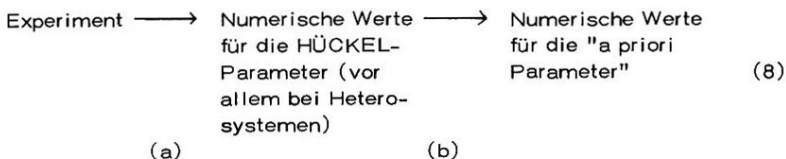
Die Verbindungslinie (graphentheoretisch mit "Kante" bezeichnet) zwischen A und B soll fallweise eine σ - oder π -Bindung symbolisieren. Wir sind an der Klärung der HMO-Theorie ($2p_\pi$ -Orbitale) und an der Anwendung des HMO-Formalismus auf σ -Bindungen (z.B. auch $2p_\sigma$ -Orbitale) interessiert und denken uns daher die HÜCKEL-Parameter nicht nur aus $2p_\pi$ -Orbitalpaaren, sondern auch aus anderen Paaren entsprechend der Integraldefinition

$$\begin{aligned} \alpha_i &= \int \phi_i \hat{H}^{\text{HÜCKEL}} \phi_i d\tau \\ \beta_{ij} &= \int \phi_i \hat{H}^{\text{HÜCKEL}} \phi_j d\tau \quad i \neq j \end{aligned} \quad (7)$$

aufgebaut.

Die "Ecken" A und B können Atome oder wie Atome behandelte Gruppen darstellen. Pro Ecke soll entsprechend der HMO-Näherung nur ein Atom-orbital (das auch ein Hybridorbital sein darf) verwendet werden. Den Ecken A und B werden jeweils gleiche Orbitaltypen zugeordnet.

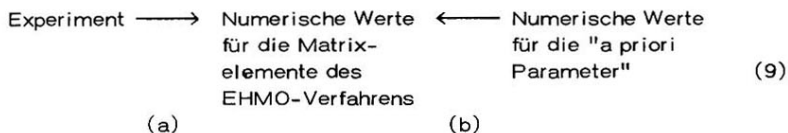
HMO-Theorie (π -Systeme) und HMO-Formalismus (σ -Systeme) lassen sich durch folgende Schlußkette charakterisieren:



Der Schritt (b) ist erforderlich, um Unabhängigkeit und Wohldefiniertheit diskutieren zu können.

Durch (8) ist ein deutlicher Unterschied zum Extended HÜCKEL-Verfahren /6/ aufgezeigt:

Da dort nämlich zur Berechnung der Nichtdiagonalelemente vom Überlappungsintegral ausgegangen wird, müssen "a priori Parameter" vorgegeben werden, d.h. die Schlußweise ist eher wie folgt:



Eine Mehrdeutigkeit im Schritt (b) in (8) würde im EHMO-Verfahren nicht "bemerkt" werden, weil ohnehin von einem Satz von "a priori Parametern" entsprechend (b) in (9) ausgegangen wird.

Die Arbeiten über abbildungstheoretische Deutung von HÜCKEL-Parametern, wie auch die vorliegende, befassen sich also nicht mit dem EHMO-Verfahren.

3. Ergebnisse im Modell der Abschirmfeldnäherung

In einfachen Fällen kann man die Abhängigkeit von Funktionen leicht erkennen, wie in folgendem Beispiel:

$$\begin{aligned}
 f &: \mathbb{R}^2 \longrightarrow \mathbb{R}^2 & f &= (f_1, f_2) \\
 y_1 &= f_1(x_1 \cdot x_2) \\
 y_2 &= f_2(x_1 \cdot x_2) & f_1 &\neq f_2
 \end{aligned} \tag{10}$$

Man sieht, daß die Funktion wie folgt zusammengesetzt ist:

$$\begin{array}{ccc}
 x_1 & \searrow & y_1 = f_1(u) \\
 & \rightarrow u = x_1 \cdot x_2 & \\
 x_2 & \nearrow & y_2 = f_2(u)
 \end{array}$$

Im allgemeinen wird man aber die Abhängigkeit eines vorgegebenen Funktionensystems nicht so leicht erkennen und man benötigt daher ein geeignetes Kriterium. Als solches eignet sich die Funktionaldeterminante. Unter Beachtung von (2), (3) und (6) würde diese wie folgt aussehen:

$$\begin{aligned}
 \alpha_1 &= \varphi_1(z_1, R, z_2) \\
 \beta &= \varphi_2(z_1, R, z_2) \\
 \alpha_2 &= \varphi_3(z_1, R, z_2)
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow {}^{FD}\varphi = \det J_\varphi = \det \begin{pmatrix} \frac{\partial \varphi_1}{\partial z_1} & \frac{\partial \varphi_1}{\partial R} & \frac{\partial \varphi_1}{\partial z_2} \\ \frac{\partial \varphi_2}{\partial z_1} & \frac{\partial \varphi_2}{\partial R} & \frac{\partial \varphi_2}{\partial z_2} \\ \frac{\partial \varphi_3}{\partial z_1} & \frac{\partial \varphi_3}{\partial R} & \frac{\partial \varphi_3}{\partial z_2} \end{pmatrix} \tag{11}$$

(J_φ : Funktionalmatrix von φ)

Verschwindet (11) identisch, dann ist das vorgelegte Funktionensystem $(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$ abhängig und die HÜCKEL-Parameter können nicht

wie unabhängige Größen behandelt werden /7/.

Um Funktionaldeterminanten berechnen zu können, muß man für (2) eine konkrete analytische Form aufsuchen.

Man kann dazu z.B. (7) "wörtlich"("literal" Freed /4/) nehmen und hierzu einen HAMILTON-Operator aufstellen sowie Basis-Orbitale analytisch angeben. Berechnet man etwa mit einem sehr einfachen HAMILTON-Operator der Form

$$\hat{H}^{\text{eff}} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{z_1}{r_1} - \frac{z_2}{r_2} \quad [\text{a.u.}] \quad ("1":\hat{A}; "2":\hat{B} \text{ in (3)})$$

und unter Zugrundelegung von SLATER-Orbitalen die Matrixelemente

$$H_{11}, H_{12}, H_{22},$$

so erhält man ein analytisch explizit gegebenes Funktionensystem; das wieder (6) entspricht.

$$\begin{aligned} H_{11} &= \varphi_1^M(z_1, R, z_2) \\ H_{12} &= \varphi_2^M(z_1, R, z_2) \\ H_{22} &= \varphi_3^M(z_1, R, z_2) \end{aligned} \quad (12)$$

Dieses läßt sich auf Unabhängigkeit und Umkehrbarkeit prüfen. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Matrixelemente H_{ij} sich als Modell für die HÜCKEL-Parameter eignen (selbstverständlich stellen sie nicht die HÜCKEL-Parameter selbst dar). Ist dies soweit der Fall, daß zwar nicht notwendig numerische Werte richtig wiedergegeben werden, wohl aber so grundsätzliche Eigenschaften, wie Unabhängigkeit und Umkehrbarkeit, dann können die Ergebnisse von (12) auf die HÜCKEL-Parameter selbst übertragen werden.

Wählt man als Basisorbitale nacheinander $1s$, $2s$, $2p_0$, $2p_\pi$, so verschwindet in keinem der vier Fälle die Funktionaldeterminante identisch. Das Funktionensystem (12) ist also aus unabhängigen Funktionen φ_i^M aufgebaut. Ist also im Sinn unserer Fragestellung (12) ein gutes Modell für (2), so dürfen die HÜCKEL-Parameter als unabhängige Größen angesehen werden.

Über die Wohldefiniertheit der HÜCKEL-Parameter im Rahmen des Modells (12), sowie über den Umfang der Bildmengen ist in anderen Arbeiten berichtet worden /5, 8/.

Es bleiben zwei Fragen offen:

1. Die aus (12) gebildete Funktionaldeterminante (vergl. (11)) verschwindet im Parameterraum zwar nicht identisch, sie hat aber sehr wohl Nullstellen. (Z. B. bei Verwendung von $2p_0$ -Orbitalen) Welche Bedeutung hat dies hinsichtlich der Unabhängigkeit der HÜCKEL-Parameter?
2. Was ist, wenn (12), das ja aus der allereinfachsten Form von Abschirmfeldnäherung resultiert, nicht repräsentativ für HÜCKEL-Parameter ist?

Immerhin zeigen ja die Arbeiten von FREED /4/, daß man eine Integraldefinition (7) nicht "wörtlich" nehmen darf, sondern daß man noch einen Korrelationsteil hinzuzunehmen hat.

Zunächst zu 1.:

Im Rahmen der Abbildung (12) kann man zeigen, daß der Ort der Nullstellen der Funktionaldeterminanten

$$\mathcal{N}_{\varphi^M} = \{(z_1, R, z_2) = p : \text{FD}_{\varphi^M}(p) = 0\}$$

durch φ^M auf die Bildraumbegrenzung abgebildet wird. Demnach können außerhalb der Bildmenge die Matrixelemente H_{ij} gar nicht durch z_1 , R und z_2 analytisch erzeugt werden. Das Bild von $\mathcal{N}_{\varphi^M}$ markiert also eine Grenze für den Bereich der Matrixelemente, innerhalb der eine unabhängige Variation nur sinnvoll ist.

4. Vorbemerkungen zu einer Alternative zu (12)

Die zweite Frage im vorigen Abschnitt kann verschiedenartig beantwortet werden. Zunächst muß ja nicht notwendig in einer Diskussion von (2) im Sinne unserer Fragestellung alles berücksichtigt werden, was zu einer (numerisch) korrekten Darstellung nötig ist. In /5/ und /8/ wurden beispielsweise

Hinweise dafür zusammengetragen, daß ($2p_0$ -) HÜCKEL-Parameter sicher nicht wohldefiniert bleiben, während ($2p_{\pi}$ -) HÜCKEL-Parameter möglicherweise ihre Wohldefiniertheit verlieren, wenn man Darstellungen für (2) über (12) hinaus erweitert. Wesentlich dabei war, daß auf explizite Angaben von Verbesserungen für (12) verzichtet wurde.

In dieser Arbeit wird ein anderer Weg eingeschlagen. Und zwar wird für (2) eine mehr empirisch orientierte Abbildung eingeführt. Dazu soll noch einmal vom Problem der Unabhängigkeit der HÜCKEL-Parameter ausgegangen werden:

Man kann sich die Abbildung (12) wie folgt ergänzt denken:

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= X_1(H_{11}, H_{12}, H_{22}) \\ \beta &= X_2(H_{11}, H_{12}, H_{22}) ; \quad X = (X_1, X_2, X_3) \\ \alpha_2 &= X_3(H_{11}, H_{12}, H_{22})\end{aligned}\quad (13)$$

Darin sind die H_{ij} die Matrixelemente der Abschirmfeldnäherung (12) und die Funktionen X_i verknüpfen diese so, daß die Bildelemente der zusammengesetzten Abbildung

$$X \circ \varphi^M$$

mit den HÜCKEL-Parametern identifiziert werden können. Im Prinzip ist (13) mit Beziehungen zu vergleichen, wie sie beispielsweise von FREED /4/ hergeleitet wurden und für die man eine formale Darstellung mit Hilfe der Partitioning-Methode von LÖWDIN /9/ gewinnen kann /10/.

Die Beziehungen (12) und (13) lassen sich in folgendem Diagramm zusammenfassen:

$$\begin{array}{ccc}(z_1, R, z_2) & \begin{array}{c} \nearrow \varphi^M \\ \xrightarrow{X \circ \varphi^M} \\ \searrow X \end{array} & \begin{array}{c} (H_{11}, H_{12}, H_{22}) \\ \\ (\alpha_1, \beta, \alpha_2) \end{array}\end{array}\quad (14)$$

Wenn (14) sinnvoll ist (das hängt von passend gewählten Urbild- und Bildmengen der jeweiligen Teilabbildungen ab und ist hier nebensächlich), dann gilt:

$$FD_X \circ \varphi^M = FD_X \cdot FD_{\varphi^M}$$

Man kann dann ohne explizite Kenntnis der analytischen Gestalt von X die folgende Aussage machen:

Würden die Matrixelemente H_{ij} gemäß (12) abhängig sein, so müßten auch die HÜCKEL-Parameter abhängig sein, ganz gleich, was für Eigenschaften X hat. (Abgesehen von $(FD_X)^{-1} = 0$) Da aber die Funktionaldeterminante von (12) nicht identisch verschwindet, muß die Abbildung X sehr spezielle, aber keineswegs "pathologische" (vergl.: (10)) Eigenschaften haben, damit die HÜCKEL-Parameter abhängig voneinander sind.

Anstatt aber explizit Verbesserungen und Ergänzungen für φ^M vorzunehmen und zu versuchen, diese in einer Abbildung X zusammenzufassen, wird folgender Weg eingeschlagen:

Stellvertretend wird für die zusammengesetzte Abbildung

$$X \circ \varphi^M$$

eine Abbildung " φ^E " eingeführt, die mehr oder weniger empirisch motiviert ist und sich nicht an eine spezielle Konstruktion eines effektiven HAMILTON-Operators anlehnt.

Für die Darstellung des Resonanzintegrals wird von Beziehungen ausgegangen, wie sie im Extended HÜCKEL-Verfahren zur Berechnung von Nichtdiagonalelementen verwendet werden:

$$H_{ij} \sim S_{ij} \quad (15)$$

Es ist aber zu beachten, daß Beziehungen wie (15) völlig anders angewendet werden, nämlich im Sinn von (8) und der Schlußrichtung (b).

5. Konstruktion und Eigenschaften der Abbildung φ^E

Wir nehmen an, daß die HÜCKEL-Parameter durch folgende Abbildung qualitativ richtig beschrieben werden können:

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \varphi_1^E(z_1) \\ \beta &= \varphi_2^E(z_1, R, z_2) = k(z_1, z_2) \cdot \Psi(S(z_1, R, z_2)) \\ \alpha_2 &= \varphi_3^E(z_2)\end{aligned}\quad (16)$$

Folgende Spezifikationen:

$$\begin{aligned}z_1, R, z_2 &> 0; \quad \frac{\partial \varphi_1^E}{\partial z_1} \neq 0; \quad \frac{\partial \varphi_3^E}{\partial z_2} \neq 0 \\ k(z_1, z_2) &\neq 0; \quad \frac{d\Psi}{dS} \neq 0 \\ \varphi^E &= (\varphi_1^E, \varphi_2^E, \varphi_3^E)\end{aligned}\quad (17)$$

Diese erscheinen zwar sehr restriktiv, es gibt aber immer noch sehr viele Möglichkeiten zu einer konkreten analytischen Verifikation. Da über (17) hinaus nichts über φ_1^E , φ_3^E , k und Ψ gefordert wird, halten wir (16) für ausreichend allgemein, um Aussagen über Wohldefiniertheit und Unabhängigkeit der HÜCKEL-Parameter machen zu können. Der Darstellung liegt folgende Vorstellung zugrunde:

- I) α_i ist ein atomarer Parameter, z_i wiederum faßt atomare Eigenschaften zusammen. α_i sollte folglich in erster Näherung nur von z_i abhängen. Die Restriktionen (17) implizieren, daß α_i monoton von z_i abhängt ⁺⁾ .
- II) β ist eine Größe, die man als eine Bewertung von Kanten ansieht $/1/$ und ist ein typisch molekularer Parameter $/11/$. In einem System wie (3) hängt demnach β nicht nur von den Eigenschaften der angrenzenden Atome ab (z_1 und z_2), sondern auch vom Grad der Überlappung und somit von R .

⁺⁾ Die Einschränkung auf lokale Untersuchungen läßt auch die Voraussetzung, α_i hänge monoton von z_i ab, (vergl. (17)) nicht so gravierend erscheinen.

(16) stellt also ein System von funktionalen Abhängigkeiten dar, das zwischen den Extremfällen (4) und (6) liegt:

$$\begin{array}{ccc} \alpha_1 & \text{---} & z_1 \\ & \diagdown & \\ \beta & \text{---} & R \\ & \diagup & \\ \alpha_2 & \text{---} & z_2 \end{array} \quad (18)$$

Es spiegelt sich also in (18) die Anschauung von den α_i als atomare und von β als molekulare Größen wieder.

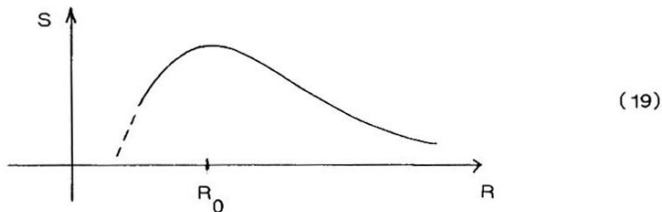
Statt Orbitalpaare explizit anzugeben, wie in den vorangegangenen Abschnitten, wollen wir hier nur zwei Orbitalpaartypen einführen:

Typ I:

Das Überlappungsintegral hängt monoton von R ab.

Typ II:

Der Graph $S(R)$ hat folgende Gestalt:



Die Untersuchung von (16) wird sich im wesentlichen auf lokale Eigenschaften beschränken ⁺⁾ . Für die Unabhängigkeit der HÜCKEL-Parameter hat dies keine Bedeutung, da es ausreicht zu zeigen, daß die Funktionaldeterminante "fast überall" nicht verschwindet.

⁺⁾ Die Einschränkung auf lokale Untersuchungen läßt auch die Voraussetzung, α_i hänge monoton von z_i ab, (vergl. (17)) nicht so gravierend erscheinen.

Da aus lokaler Nichtumkehrbarkeit einer Abbildung auch ihre globale Nichtumkehrbarkeit folgt /12/, genügt es, nachzuprüfen, ob im physikalisch relevanten Bereich für z_1 und R (also bei Zahlenwerten, die für reale chemische Systeme typisch sind) singuläre Stellen (d.h. Stellen mit verschwindender Funktionaldeterminante) auftreten und von welchem Typ sie sind.

Umgekehrt:

Ist die Abbildung in einem relevanten Parameterbereich lokal injektiv, d.h. gilt:

$$\text{FD } \varphi^E(p) \neq 0$$

(Funktionaldeterminante von φ^E im Punkt p)

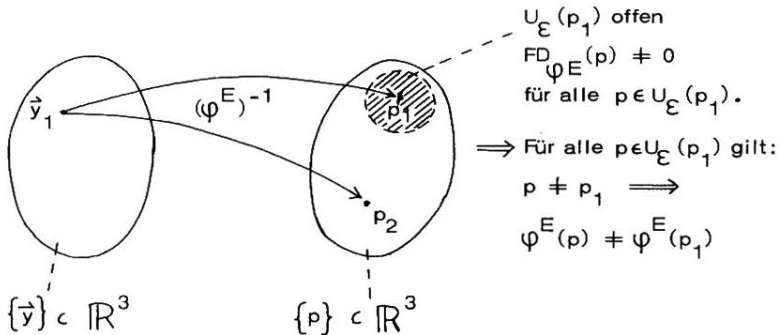
so erhält man folgende Aussage:

Man kann zu gegebenen Werten für die HÜCKEL-Parameter (also im Schema (8) nach Schritt (a)) einen Punkt $p_1 = (z_1, R, z_2)_1$ im Parameterraum so finden, daß in einer geeigneten Umgebung

$$U_E(p_1); \varphi^E(p_1) = \vec{y}_1 \quad \vec{y}_1 := (\alpha_1, \beta, \alpha_2)_1$$

um diesen Punkt p_1 kein weiterer Punkt p_i liegt, der unter φ^E die gleichen Zahlenwerte für die HÜCKEL-Parameter liefert.

Dies ist im Vergleich zu den in /5/ und /8/ ausgesprochenen Zielen bedeutend schwächer, sollte aber in vielen Fällen genügen. Schematisch kann dies wie folgt dargestellt werden:



Oft kann man Punkte wie p_2 im obigen Schema aus physikalischen Gründen ausschließen. Eine Diskussion hierüber, die auf Interpretationsschwierigkeiten hinweist, wenn Abbildungen (2) nicht injektiv sind, wird in /13/ vorgenommen.

Unter den Voraussetzungen (17) ist das Auffinden von Nullstellen der Funktionaldeterminante sehr übersichtlich:

Ob ${}^{FD}_{\varphi} E$ verschwindet oder nicht, hängt nur vom Ausdruck

$$S_R(p) = \left. \frac{\partial S}{\partial R} \right|_p \quad (20)$$

ab, also ob der Orbitaltyp I oder II vorliegt.

Die Funktionaldeterminante für (16) ist:

$$\begin{aligned} {}^{FD}_{\varphi} E &= \det J_{\varphi} E = \det \begin{pmatrix} \frac{\partial \varphi_1^E}{\partial z_1} & \frac{\partial \varphi_1^E}{\partial R} & \frac{\partial \varphi_1^E}{\partial z_2} \\ \frac{\partial \varphi_2^E}{\partial z_1} & \frac{\partial \varphi_2^E}{\partial R} & \frac{\partial \varphi_2^E}{\partial z_2} \\ \frac{\partial \varphi_3^E}{\partial z_1} & \frac{\partial \varphi_3^E}{\partial R} & \frac{\partial \varphi_3^E}{\partial z_2} \end{pmatrix} = \\ &= \det \begin{pmatrix} \frac{\partial \varphi_1^E}{\partial z_1} & 0 & 0 \\ \frac{\partial \varphi_2^E}{\partial z_1} & k \cdot \frac{d\psi}{dS} \cdot \frac{\partial S}{\partial R} \frac{\partial \varphi_2^E}{\partial z_2} & \\ 0 & 0 & \frac{\partial \varphi_3^E}{\partial z_2} \end{pmatrix} = \frac{\partial \varphi_1^E}{\partial z_1} \cdot \frac{\partial \varphi_3^E}{\partial z_2} \cdot k \cdot \frac{d\psi}{dS} \cdot \frac{\partial S}{\partial R} \end{aligned} \quad (21)$$

Damit die Funktionaldeterminante entsprechend Gleichung (21) identisch verschwindet, muß unter den Voraussetzungen (17) der Ausdruck (20) identisch verschwinden. Das ist weder bei Orbitaltyp I noch II der Fall. Die entsprechen-

den HÜCKEL-Parameter sind also nicht abhängig voneinander, wenn (16) (2) ausreichend richtig erfaßt.

Man kann noch einen Schritt weiter gehen:

"Stört" man (16) wie folgt:

$$\begin{aligned}\varphi_1^E(z_1) &\longrightarrow \alpha_1 = \varphi_1^E(z_1) + \mu_1(z_1, R, z_2) \\ \varphi_2^E(z_1, R, z_2) &\longrightarrow \beta = \varphi_2^E(z_1, R, z_2) + \mu_2(z_1, R, z_2) \quad (22) \\ \varphi_3^E(z_2) &\longrightarrow \alpha_2 = \varphi_3^E(z_2) + \mu_3(z_1, R, z_2) \\ \|\mu_i\|, \quad \left\| \frac{\partial \mu_i}{\partial z_1} \right\|, \quad \left\| \frac{\partial \mu_i}{\partial R} \right\|, \quad \text{und} \quad \left\| \frac{\partial \mu_i}{\partial z_2} \right\| &\text{ klein}\end{aligned}$$

so ergibt sich eine entsprechend modifizierte Funktionaldeterminante, die nun in allen Stellen der Funktionalmatrix J Elemente aufweist, die nicht notwendig Null sind.

Aus der Stetigkeit der Funktionaldeterminante als Funktion ihrer Elemente folgt /14/:

$$\begin{array}{ccc} \text{FD (p)} \neq 0 & \implies & \text{FD (p)} \neq 0 \\ (16) & & (22) \end{array} \quad (23)$$

(Die in Klammern gesetzte Indizierung deutet an, welche Abbildung jeweils zur Bildung der Funktionaldeterminante herangezogen wird.)

Die Folgerung (23) ist "fast überall" gültig, wenn die Funktionaldeterminante im Parameterraum nur "fast überall" nicht verschwindet, wenn also beispielsweise der Ort aller Nullstellen $\mathcal{N}_{\varphi^E}$ eine Fläche im dreidimensionalen Parameterraum darstellt. Demnach stellt (22) ein ebenfalls nicht abhängiges Funktionensystem dar, und die HÜCKEL-Parameter können als nicht abhängige Größen behandelt werden.

Schwieriger ist es, die Wohldefiniertheit der HÜCKEL-Parameter im Rahmen von (16) und (22) zu diskutieren. Da nur eine lokale Betrachtungsweise vorgenommen wird, soll statt von "Wohldefiniertheit" von "lokaler Wohldefi-

niertheit" gesprochen werden. Aus (21) folgt:

HÜCKEL-Parameter, denen Orbitalpaare des Typs I zugrunde gelegt sind, sind lokal injektiv, sie können daher als lokal wohldefiniert gelten. D.h. unter Einschränkung auf eine hinreichend kleine Umgebung um einen physikalisch sinnvollen Punkt p_0 im Parameterraum hat man keine Mehrdeutigkeiten in (8) (b) zu erwarten.

Wiederum wegen der Stetigkeit der Funktionaldeterminante als Funktion ihrer Elemente gilt, daß für hinreichend kleine Störungen μ_i die Funktionaldeterminante der Abbildung (22) nicht bei festgehaltenem Punkt p_0 verschwindet, so daß man erwarten kann, daß die HÜCKEL-Parameter des Typs I (wie wir der Einfachheit halber sagen wollen) im allgemeinen lokal wohldefiniert sind.

Einer ganz anderen Situation sieht man sich gegenüber, wenn S als Funktion von R ein Extremum aufweist, wie es definitionsgemäß bei Orbitalpaaren des Typs II der Fall ist. Dies tritt z.B. bei σ -Bindungen auf, die aus Orbitalpaaren wie

$$(p,p), (sp,sp), (sp^2,sp^2) \text{ u.s.w.}$$

gebildet sind (vergl. z.B. /15/).

Es ist wichtig, folgende Punkte zu beachten:

- I) S_R (Gleichung (20)) verschwindet bei nicht unbedingt irrelevanten Bindungsabständen.
- II) Die Nullstelle für S_R hängt auch von z_1 und z_2 ab.
- III) Graphischen Darstellungen von S als Funktion von R (vergl. (19)) kann man entnehmen, daß in

$$p_0 = (z_1, R, z_2)_0$$

gilt:

$$S_R(p_0) \neq 0; \quad \left. \frac{\partial^2 S}{\partial R^2} \right|_{p_0} \neq 0$$

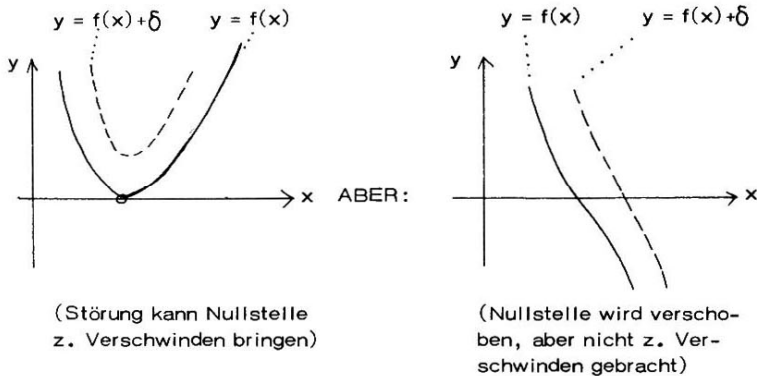
($\left. \frac{\partial^2 S}{\partial R^2} \right|_{p_0} \neq 0$) ist plausibel, aber nicht zwingend; es könnte z.B. auch

$$\text{erst } \left. \frac{\partial^4 S}{\partial R^4} \right|_{p_0} \neq 0 \quad \text{sein).}$$

Die Abbildung (16) weist also singuläre Stellen auf, damit ist aber noch nicht gesagt, daß

- I. (16) nicht eindeutig (lokal) umkehrbar ist und
- II. auch (22) in der Nähe von p_0 singuläre Stellen aufweist.

Die im zweiten Punkt angesprochene Problematik erkennt man am besten an bildlichen Darstellungen:



Übertragen auf die Funktionaldeterminante der Abbildung (16) heißt dies, daß in Nullstellen der Funktionaldeterminante nicht auch ihr Gradient verschwindet:

$$\nabla_{FD(16)} = \vec{0}; \text{ d.h. } \frac{\partial FD(16)}{\partial z_1} = \frac{\partial FD(16)}{\partial R} = \frac{\partial FD(16)}{\partial z_2} = 0 \quad (24)$$

(Vergl.: Transversalitätsbedingung /16/, bzw. "Güte"-Bedingung

$$\nabla_{FD} \neq \vec{0} /19/)$$

Damit (24) nicht zutrifft, genügt es, daß beispielsweise gilt:

$$\left. \frac{\partial FD(16)}{\partial R} \right|_{p_0} \neq 0 \quad (25)$$

Berechnet man die Ableitung der Funktionaldeterminante der Abbildung (16) so findet man:

$$\left. \frac{\partial \text{FD}_{(16)}}{\partial R} \right|_{p_0} \neq 0 \iff \left. \frac{\partial^2 \varphi_2^E}{\partial R^2} \right|_{p_0} \neq 0$$

und wegen:

$$\left. \frac{\partial^2 \varphi_2^E}{\partial R^2} \right|_{p_0} = \left[k \cdot \frac{d\psi}{dS} \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial R^2} \right]_{p_0}$$

gilt schließlich:

$$\left. \frac{\partial^2 S}{\partial R^2} \right|_{p_0} \neq 0 \iff \left. \frac{\partial \text{FD}_{(16)}}{\partial R} \right|_{p_0} \neq 0 \quad (26)$$

Für Orbitalpaare des Typs II darf also gefolgert werden:

Wenn die Funktionaldeterminante von φ^E in p_0 verschwindet, dann verschwindet auch die Funktionaldeterminante der "gestörten" Abbildung (22) in der Nähe davon.

Somit ist (23) zu ergänzen durch:

$$\left. \frac{\partial^2 S}{\partial R^2} \right|_{p_0} \neq 0 \rangle \left\{ \text{FD}_{(16)}(p_0) = 0 \implies \text{FD}_{(22)}(p) = 0 \right\} \quad (27)$$

$p \in U_E(p_0)$

Der Diskussion des ersten Punktes, also der Frage nach dem Typ des singulären Punktes in p_0 von (16) bzw. (22) ist der folgende Abschnitt gewidmet:

6. Anwendungen der MORSE-Theorie auf φ^E (Orbitalpaare des Typs II)

Da nach Voraussetzung (17) φ_1^E und φ_3^E monoton sind und nur von z_1 bzw. z_2 abhängen, sind potentielle Punkte p_1 und p_2 , für die gilt:

$$p_1 \neq p_2; \quad \varphi^E(p_1) = \varphi^E(p_2)$$

nur durch unterschiedliche Bindungslängen gekennzeichnet:

$$p_1 - p_2 \sim \begin{pmatrix} 0 \\ \Delta R \\ 0 \end{pmatrix}$$

Allgemeiner kann man in einer Nullstelle p_0 der Funktionaldeterminante einen Vektor $\vec{w}$ "anheften", der in die Raumrichtung zeigt, die durch

$$(p_1 - p_2)$$

mit: $p_1, p_2 \in U(p_0)$; $\varphi(p_1) = \varphi(p_2)$

gegeben ist.

(Zu beachten ist allerdings, daß $\vec{w}$ lediglich als Element des sog. Kerns der durch die Funktionalmatrix gegebenen linearen Abbildung zu berechnen ist. Mit der Kenntnis von $\vec{w}$ ist noch nichts über die Injektivität der ursprünglichen (nichtlinearen) Abbildung gesagt. Vergl. weiter unten!)

Es soll zunächst der einfachere Fall der Abbildung (16) betrachtet werden.

Dort weist der Vektor $\vec{w}_{(16)}$ in die Richtung der R-Achse:

$$\vec{w}_{(16)} \sim \left. \begin{pmatrix} 0 & \dots & z_1 \\ 1 & \dots & R \\ 0 & \dots & z_2 \end{pmatrix} \right\} \text{-Richtung}$$

Die Diskussion einer Abbildung (insbesondere hinsichtlich ihrer lokalen Injektivität in einem Punkt p_0) in ihrem Verhalten in dem durch

$$p_0 + \ker(D\varphi(p_0)) \quad (\text{engl.: "kernel"}) \quad (28)$$

($D\varphi(p_0)$ ist die φ im Punkt p_0 zugeordnete lineare Abbildung, vergl. auch weiter unten)

gegebenen affinen Unterraum, ist ausführlich in /17/ und /19/ zu finden.

Die wesentlichen Schritte seien gemäß /17/ hier zusammengestellt; dabei soll die Abbildung (16), zusammen mit (17) als Beispiel dienen:

1) In p_0 verschwinde die Funktionaldeterminante der Abbildung (16):

$$FD_{(16)}(p_0) = 0$$

- II) a) Wird mit " $J_{(16)}(p_0)$ " die Funktionalmatrix von φ^E im Punkt p_0 bezeichnet, so vermittelt diese die lineare Abbildung $D\varphi^E(p_0)$.

Aus I) folgt:

$$\text{Rg} [J_{(16)}(p_0)] < 3 \quad (\text{Rg} = \text{Rang})$$

- b) Aus den Eigenschaften von φ^E ergibt sich speziell:

$$\text{Rg} [J_{(16)}(p_0)] = 2$$

- III) Damit gibt es ein $\vec{w}$ so, daß gilt:

$$\begin{aligned} [J_{(16)}(p_0)] \cdot \vec{w} &= \vec{0} \\ \vec{w} &\neq \vec{0} \end{aligned}$$

- IV) Auch

$$\vec{w} \cdot t, \quad t \in \mathbb{R} \quad \text{beliebig}$$

liegt im Kern von $D\varphi^E(p_0)$. Wegen II) b) gilt:

$$\ker(D\varphi^E(p_0)) = \vec{w} \cdot t$$

Es interessiert das Verhalten von φ^E in dem durch (28) gegebenen Raum, hier also längs der Geraden:

$$p(t) = p_0 + \vec{w} \cdot t = p^+$$

- V) Dazu wird

$$\varphi^E(p_0 + \vec{w} \cdot t)$$

gebildet und als Funktion von t um die Stelle $t = 0$, die ja den singulären Punkt im Parameterraum markiert, in eine MAC LAURIN-Reihe entwickelt:

$$\varphi^E(p^+) = \tilde{\varphi}^E(t)$$

$$p^+ = L(t) = p_0 + \vec{w} \cdot t$$

$$\tilde{\varphi}^E = \varphi^E \circ L$$

$$\tilde{\varphi}_1^E(t) = K_{01} + K_{21}t^2 + K_{31}t^3 + \dots$$

$$\tilde{\varphi}_2^E(t) = K_{02} + K_{22}t^2 + K_{32}t^3 + \dots$$

$$\tilde{\varphi}_3^E(t) = K_{03} + K_{23}t^2 + K_{33}t^3 + \dots$$

Unter den Voraussetzungen (17) ergibt sich:

$$K_{i1} = 0 \quad i \geq 2$$

$$K_{i3} = 0 \quad i \geq 2$$

Somit erhält man in der Entwicklung um p_0 in Richtung $\vec{w}$ für die Abbildung φ^E folgende Form:

$$\begin{aligned} \tilde{\varphi}_1^E(t) &= K_{01} \\ \tilde{\varphi}_2^E(t) &= K_{02} + K_{22}t^2 + K_{32}t^3 + \dots \\ \tilde{\varphi}_3^E(t) &= K_{03} \end{aligned} \quad (29)$$

Nach einem Satz aus der MORSE-Theorie /18, 19, 20/ gibt es einen lokalen Diffeomorphismus ^{+) "X"}

$$t = X(s) \quad s \in \mathbb{R}$$

so, daß gilt:

$$\tilde{\varphi}_2^E(X(s)) = K'_{02} + K'_{22}s^2 \quad (30)$$

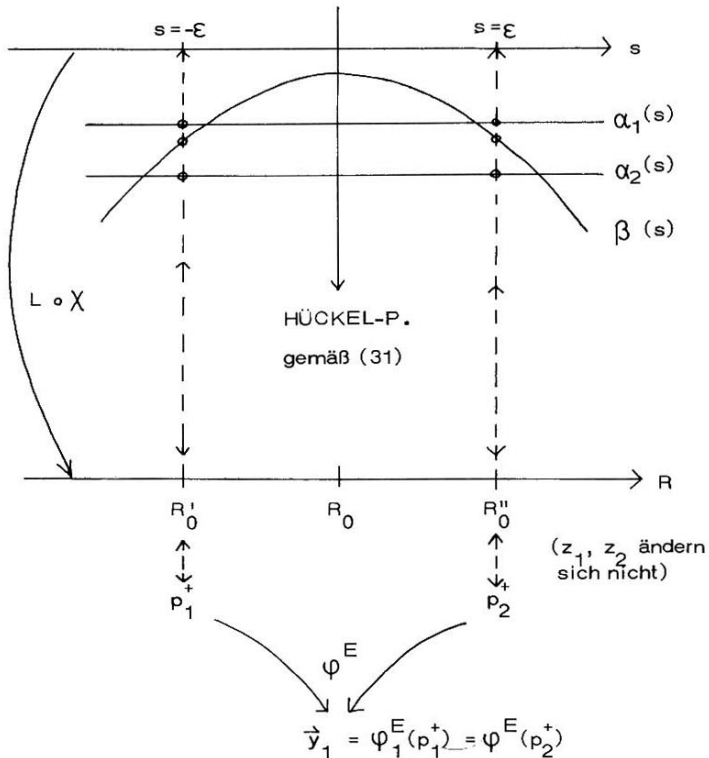
wenn $K_{22} \neq 0$ ist.

Es gibt also zwei verschiedene Werte für s , so daß man zwei verschiedene t und damit zwei verschiedene Punkte p_1^+ und p_2^+ im Parameterraum erhält, für die wegen

^{+) lokal bijektiv, differenzierbare Abbildung, deren Umkehrabbildung differenzierbar ist.}

$$\begin{aligned}
 \tilde{\varphi}_1^E(\chi(s)) &= \text{const} \\
 \tilde{\varphi}_2^E(\chi(s)) &= K_{02}' + K_{22}' s^2 \\
 \tilde{\varphi}_3^E(\chi(s)) &= \text{const}
 \end{aligned} \tag{31}$$

ein Zahlentripel für die HÜCKEL-Parameter gefunden wird. Dies ist eine unmittelbare Folgerung aus der quadratischen Abhängigkeit in (30). Graphisch kann dies auf folgende Weise veranschaulicht werden:



Unter der Voraussetzung $K_{22} \neq 0$ ist die Abbildung φ^E für Orbitalpaare des Typs II nicht umkehrbar und dementsprechend lassen sich die HÜCKEL-

Parameter nicht als lokal wohldefinierte Größen ansehen. Da aus der lokalen Nichtumkehrbarkeit auch die globale Nichtumkehrbarkeit folgt, sind im Fall II (vergl. (19)) die HÜCKEL-Parameter nicht als wohldefinierte Parameter anzusehen.

Dieses Ergebnis hängt noch von der Voraussetzung $K_{22} \neq 0$ ab. Für K_{22} ergibt sich folgender allgemeiner Ausdruck:

$$K_{22} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \varphi_2^E}{\partial z_1^2} w_1^2 + \frac{\partial^2 \varphi_2^E}{\partial R^2} w_2^2 + \frac{\partial^2 \varphi_2^E}{\partial z_2^2} w_3^2 \right) + \\ + \frac{\partial^2 \varphi_2^E}{\partial z_1 \partial R} w_1 \cdot w_2 + \frac{\partial^2 \varphi_2^E}{\partial z_2 \partial R} w_2 \cdot w_3 + \frac{\partial^2 \varphi_2^E}{\partial z_1 \partial z_2} w_1 \cdot w_3$$

Darin sind w_1 , w_2 und w_3 die Komponenten des Richtungsvektors $\vec{w}$.

Unter der Spezifikation für (16), bzw. unter Beachtung von:

$$\vec{w}_{(16)} = \begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (16)$$

erhält man:

$$K_{22} = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \varphi_2^E}{\partial R^2} \right|_{R^+ = R_0}$$

Damit ist die

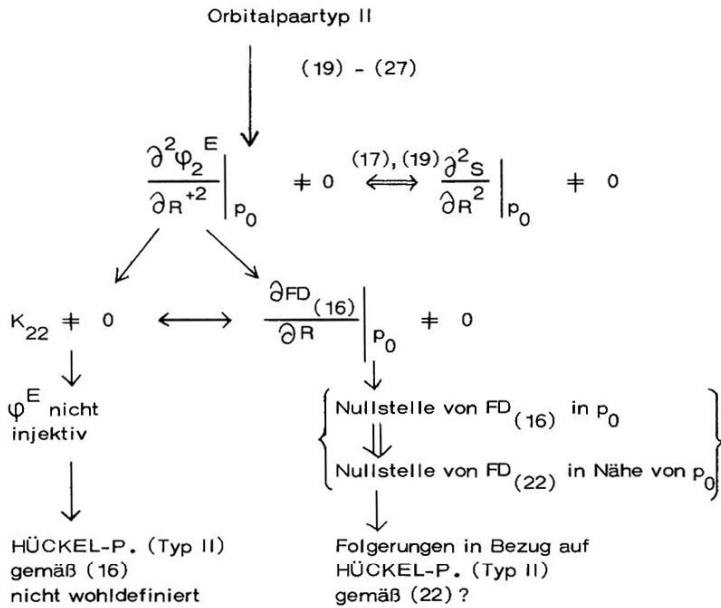
lokale Nichtinjektivität von φ^E in p_0 ($K_{22} \neq 0$)

mit der

Transversalität der Funktionaldeterminante $FD_{(16)}$

gekoppelt! Vergl. (24) - (27).

Dies ist im folgenden Schema noch einmal übersichtlich zusammengestellt:



Die Beantwortung der im obigen Schema gestellten Frage erfolgt mit Hilfe^{*)} der Stabilität der sog. MORSE-Funktionen:

Funktionen des Typs

$$f: \mathbb{R}^n \longrightarrow \mathbb{R}$$

$$(x_1, \dots, x_n) \longmapsto f(x_1, \dots, x_n)$$

mit

$$\nabla f(p_0) = \vec{0} \quad p_0 = (x_1, \dots, x_n)_0$$

gehören zur Klasse der MORSE-Funktionen, wenn ihre HESS-Matrix im singulären Punkt p_0 :

^{*)} Stabilität gegenüber hinreichend kleinen und genügend oft differenzierbaren Störungen.

$$\mathcal{H}(f) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n^2} \end{pmatrix}$$

maximalen Rang hat.

Die Funktion (30), bzw.

$$\varphi_2^E(t) = K_{02} + K_{22}t^2 + K_{32}t^3 + \dots$$

ist eine MORSE-Funktion, wenn $K_{22} \neq 0$. Über MORSE-Funktionen gibt es folgenden sehr wichtigen Satz: MORSE-Funktionen sind strukturstabile Funktionen. D.h. eine Störung überführt eine MORSE-Funktion wieder in eine MORSE-Funktion /16, 18, 19, 20/. Wendet man dies auf φ_2^E an, so muß in einer Umgebung um einen (möglicherweise verschobenen) singulären Punkt der gestörten Funktion

$$\tilde{\varphi}_2^E(t) + \tilde{\delta} \triangleq \varphi_2^E(p) + \delta$$

diese wieder eine Darstellung in folgender Form

$$\tilde{\varphi}_2^E(t) + \tilde{\delta}(t) \sim A + Bt^2 + Ct^3 + \dots$$

$$B \neq 0$$

besitzen. D.h. aber auch, daß die gestörte Funktion und damit die Gesamtabbildung nicht umkehrbar ist. Eine Modifizierung der Darstellung des Resonanzintegrals (16) hat also keinen Einfluß auf die Folgerungen bezüglich der Wohldefinierbarkeit, die bereits an (16) gezogen werden konnten.

Um die Abbildung, die durch (22) gegeben ist, zu erhalten, muß man allerdings auch Störungen für φ_1^E und φ_3^E zulassen. Für den Schluß von (16) nach (22) kann man jedoch nicht die Strukturstabilität der MORSE-Funktionen ausnützen, weil in (29) $\tilde{\varphi}_1^E$ und $\tilde{\varphi}_3^E$ keine MORSE-Funktionen sind.

Bekannt ist aber bereits, daß für $K_{22} \neq 0$ die Funktionaldeterminante von (22) dann Nullstellen aufweist, wenn auch die Funktionaldeterminante für (16) in Punkten p_0 verschwindet. (Vergl. (15) - (27)) Es gibt daher einen Richtungsvektor $\vec{w} \neq \vec{0}$ für (22) und er muß für μ_i genügend klein folgende Form haben:

$$\vec{w}_{(22)} = \begin{pmatrix} \delta \\ 1 + \delta \\ \delta \end{pmatrix} \quad (32)$$

(δ : kleine, von μ_i abhängige Größe)

D.h. die durch $\vec{w}_{(22)}$ gegebene Richtung weicht nicht wesentlich von der durch $\vec{w}_{(16)}$ gegebenen Richtung ab. Entwickelt man (22) in Richtung $\vec{w}_{(22)}$ um den singulären Punkt (den es ja wegen (27) geben muß), so erhält man folgende Darstellung:

$$\begin{aligned} \widetilde{\varphi}_1^{(22)}(t) &= K_{01}^{(22)} + K_{21}^{(22)} t^2 + K_{31}^{(22)} t^3 + \dots \\ \widetilde{\varphi}_2^{(22)}(t) &= K_{02}^{(22)} + K_{22}^{(22)} t^2 + K_{32}^{(22)} t^3 + \dots \\ \widetilde{\varphi}_3^{(22)}(t) &= K_{03}^{(22)} + K_{23}^{(22)} t^2 + K_{33}^{(22)} t^3 + \dots \end{aligned} \quad (33)$$

Interessant sind in (33) nur die Koeffizienten

$$K_{2i}^{(22)} \quad i = 1, 2, 3$$

Berechnet man diese, so erhält man, wie für K_{22} , das aus φ_2^E resultiert, eine Summe von Größen, folgender Form:

$$\text{z.B.} \quad \dots + \frac{\partial^2 \varphi_i^{(22)}}{\partial z_1 \partial R} \bigg|_{p_0} \cdot w_1^{(22)} \cdot w_2^{(22)} + \dots$$

Einen wesentlichen Beitrag liefern nur die Terme, in denen gleichzeitig der zweite Differentialquotient und das Produkt aus jeweils beiden Komponenten von $\vec{w}_{(22)}$ groß ist. Nach Konstruktion von (22) ist dies höchstens für

$$\left. \frac{\partial^2 \varphi_2^{(22)}}{\partial R^2} \right|_{P_0} \cdot (w_2^{(22)})^2$$

der Fall.

Nimmt man an, daß sich beispielsweise in

$$K_{21}^{(22)} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2 \varphi_1^{(22)}}{\partial z_1^2} w_1^{(22)^2} + \frac{\partial^2 \varphi_1^{(22)}}{\partial R^2} w_2^{(22)^2} + \dots + \right. \\ \left. + 2 \frac{\partial^2 \varphi_1^{(22)}}{\partial z_1 \partial R} \cdot w_1^{(22)} \cdot w_2^{(22)} \right\} \Big|_{P_0}$$

nicht die Beiträge ausgerechnet zu Null kompensieren, dann liegt wieder ein System von MORSE-Funktionen vor und es gilt:

Werden im Modellsystem



Orbitalpaare vom Typ II zugrundegelegt, so ist die Abbildung (22) nicht umkehrbar und bleibt auch dann nichtinjektiv, wenn man weitere Störungen zuläßt.

Es ist also mit Hilfe des von KOWALSKY angegebenen Verfahrens und der MORSE-Theorie gezeigt worden, daß HÜCKEL-Parameter, denen Orbitalpaare des Typs II zugrundeliegen, nicht als wohldefinierte Größen angesehen werden können. Insbesondere wird diese Folgerung wegen der Stabilität der MORSE-Funktionen nicht durch die Unzulänglichkeit der analytischen Realisierung von (2) beeinflusst. Als kritisch in der Schlußkette, die bis zu diesem Ergebnis geführt hat, hat sich das Verhalten der Koeffizienten

$$K_{2i} \quad i = 1, 2, 3$$

erwiesen.

Wenn diese, z.B. im Fall (22) verschwinden würden, dann könnte man keine

so umfangreichen Stabilitätsaussagen machen. Es würde dann z.B eine Funktion der Form

$$\tilde{\varphi}_2^{(22)}(t) = K_{02} + K_{32}t^3 + K_{42}t^4 + \dots \quad (34)$$

vorliegen.

Wie in der MORSE-Theorie kann man wieder einen lokalen Diffeomorphismus so finden, daß in einer Umgebung um den singulären Punkt $t = 0$ folgende Darstellung exakt ist /18, 19/

$$\tilde{\varphi}_2^{(22)}(s) = K'_{02} + K'_{32}s^3 \quad (35)$$

(Eine Funktion

$$f : \mathbb{R} \longrightarrow \mathbb{R}$$

$$f(t) = t^3 + t^4 + t^5 + \dots$$

ist 3-determiniert, wie man in der Sprache der Katastrophentheorie sagt)

Man kann aber nicht sagen, daß (35) stabil ist. Denn eine kleine Störung (sogar beliebig klein) ändert die topologische Gestalt von (35) grundsätzlich:

$$\varphi_2^{(22)}(s) + \delta \cdot s = K'_{02} + \dots \cdot s + K'_{32} \cdot s^3 \quad (36)$$

War nämlich in (35) die Maximalzahl von möglichen Lösungen gerade gleich Eins, so gilt jetzt:

$$\delta < 0 : \text{Maximalzahl von Lösungen von (36): } 3$$

und

$$\delta > 0 : \text{Maximalzahl von Lösungen von (36): } 1$$

Die Zahl der Lösungen hängt also kritisch vom Vorzeichen von δ ab; außerdem hat sich für $\delta > 0$ das Verhalten der ursprünglichen Funktion dahingehend geändert, daß jetzt überhaupt keine singuläre Stelle auftritt.

In einer weiteren Arbeit haben wir vor, eine Untersuchung mit den Hilfsmitteln der Katastrophentheorie /18, 19, 20/ durchzuführen, in der die Voraussetzung $K_{21} \neq 0$ nicht entscheidend mit eingeht.

7. Zusammenfassung

Die einfache HMO-Theorie, die durch graphentheoretische Arbeiten und durch Arbeiten vom HESS und SCHAAD /21/ wieder etwas in den Vordergrund theoretischer und anwendungsorientierter Arbeiten gerückt ist, bedient sich semi-empirischer Parameter, der sog. HÜCKEL-Parameter.

Wir haben uns gefragt, in wie weit eine so wichtige Eigenschaft wie die Unabhängigkeit der HÜCKEL-Parameter sich rechtfertigen läßt und ob man eine theoretische Fundierung der HÜCKEL-Parameter durch Untersuchung der Äquivalenz der zwei Parametersysteme (HÜCKEL-Parameter und "a priori Parameter") aufzeigen kann. Wir haben dazu eine empirisch orientierte Abbildung zwischen diesen beiden Parametersystemen eingeführt und auch Störungen an dieser Abbildung zugelassen.

Es zeigt sich, daß die Abbildungskomponenten in jedem Fall nicht abhängig voneinander sind, so daß die HÜCKEL-Parameter, gedacht als Bilder der Abbildung, unabhängig voneinander sind. Schwieriger ist es, die sog. "Wohldefiniertheit" zu diskutieren.

Es zeigt sich, daß für HÜCKEL-Parameter, denen z.B. $2p_{\pi}$ -Orbitale zugrunde gelegt sind (Orbitalpaare des Typs I) lokal wohldefiniert sind und daß diese es im allgemeinen auch bleiben, wenn man die ursprüngliche Abbildung stört.

Dagegen sind HÜCKEL-Parameter, für die Orbitalpaare des Typs II verwendet werden, lokal und damit auch global nicht äquivalent zu den "a priori Parametern". Es wird zum Nachweis dieser Eigenschaft Gebrauch gemacht von der Stabilität der MORSE-Funktionen.

Danksagung

Der eine von uns (R.B.) dankt der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für finanzielle Unterstützung. Der BAYERISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN wird für die am LEIBNIZ-RECHENZENTRUM gewährte Rechenzeit gedankt.

Literatur

- 1 R. B. Mallion, N. Trinajstić: Z. Naturforsch. 29a, 1481, 1974
W. C. Herndon, C. Parkanyi: Tetrahedron 34, 3419, 1978
A. Graovac et al.: Z. Naturforsch. 30a, 1696, 1975
I. Gutman: Theor. Chim. Acta 50, 287, 1979
- 2 G. Binsch et al.: Mol. Phys. 11, 305, 1966
J. Linderberg, Y. Öhrn: Propagators in Quantum Chemistry:
Academic Press, London, New York 1973
- 3 A. Streitwieser: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists;
J. Wiley Sons Inc., New York 1961
- 4 K. F. Freed: Mod. Theor. Chem. 7, 301, 1977 (und darin zitierte
Literatur)
- 5 R. Brüggemann, J. Voitländer: Match, 3, 133, 1977
- 6 A. G. Turner: Methods in Molecular Orbital Theory; Prentice-Hall,
Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 1974
- 7 F. Erwe: Differential- und Integralrechnung I; Bibliographisches
Institut, Mannheim 1962
- 8 R. Brüggemann, J. Voitländer: Z. Naturforsch. 32a, 1323, 1977
- 9 P. O. Löwdin: Jour. Mol. Spectroscopy 14, 112, 1964
- 10 K. F. Freed: J. Chem. Phys. 60, 1765, 1974
- 11 M. Horn, J. N. Murrell: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2: 70, 769, 1974
- 12 H. J. Kowalsky: private Mitteilung
- 13 R. Brüggemann, J. Voitländer: Z. Naturforsch. 34a, 13, 1979
- 14 Standardtexte der Analysis, z.B.: H. Grauert, W. Fischer: Differen-
tial- und Integralrechnung II; Springer Verlag, Berlin 1968
- 15 E. Heilbronner, H. Bock: Das HMO-Modell und seine Anwendung;
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1968
- 16 V. Guillemin, A. Pollack: Differential Topology; Prentice-Hall Inc.,
Englewood Cliffs, New Jersey 1974
- 17 H. J. Kowalsky: Vektoranalysis I; Gruyter, Berlin 1974

- 18 T. Poston, I. Stewart: Catastrophe Theory and its Applications;
Pitman, London, 1978
T. Poston, I. Stewart: Taylor expansions and catastrophes; Pitman,
London, 1976
- 19 Y. C. Lu: Singularity Theory and an Introduction to Catastrophe
Theory; Springer Verlag, Berlin 1976
- 20 R. Thom: Structural Stability and Morphogenesis; W. A. Benjamin
Inc., Reading Massachusetts 1975
M. Golubitsky, V. Guillemin: Stable Mappings and Their Singu-
larities; Springer Verlag Berlin 1973
- 21 B. A. Hess, L. J. Schaad: z.B.: J. Am. Chem. Soc. 93, 305, 1971,
J. Am. Chem. Soc. 95, 3907, 1973