

Über eine Klasse von Strukturgraphen, deren Eigenwert-
spektren ein Gap bei $\lambda = 0$ besitzen.

=====

O.E. Polansky und N.N. Tyutyulkov^{*)}

Institut für Strahlenchemie
im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
4330 Mülheim a.d. Ruhr, BRD

(received on: October 3, 1976)

Structural conditions for a class of rotagraphs
are given which are sufficient but not necessary to cause
a gap in the spectra of the eigenvalues of the rota-
graphs. Some relations between the gap and the symmetry
of the automorphism group are discussed.

*) Permanent Adresse: Organisch-Chemisches Institut
der Bulgarischen Akademie der
Wissenschaften, Sofia, Bulgarien

Kürzlich haben wir die mit der Struktur eines quasi-makrocyclischen Polymeren $(G)_M$ korrespondierenden Rotagraphen $R(M, G, K^V)$ definiert und seine Eigenschaften allgemein beschrieben [1]. Hier wollen wir uns mit einer speziellen Klasse dieser Graphen befassen; das Eigenwertspektrum der zu ihr gehörenden Rotagraphen $R(M, k, 1)$ besitzt ein Gap bei $\lambda = 0$.

Strukturelle Merkmale von $R(M, k, 1)$:

(1) In jedem Rotagraphen $R(M, G, K^V)$ gibt es Kreise, die durch alle Monomereinheiten gehen; ihre Länge beträgt ein Vielfaches von M und jede Kante aus K^V gehört zu mindestens einem dieser Kreise.

In den hier untersuchten Rotagraphen $R(M, k, 1)$ seien alle diese Kreise von der Länge $4M$. Ferner gehöre jeder Knoten und jede Kante von $R(M, k, 1)$ mindestens einem dieser Kreise an. Hieraus folgt:

- (1.1) kein Knoten in $R(M, k, 1)$ kann einen niedrigeren Grad als 2 haben;
- (1.2) von jeder Monomereinheit J gehören genau 4 Knoten und die von ihnen begrenzten 3 Kanten, die einen Weg w_{pqrs}^J in G_J bilden, zu je einem dieser Kreise

(1.3) jeder dieser Kreise enthält von jeder Kantenmenge K_J^V genau eine Kante, nämlich $\{s^J, t^{J+1}\}$.

(2) Wir betrachten alle Kreise der Länge $4M$ und verfolgen sie in der Richtung der steigenden Indexzahlen $J \in M$; es führen dann alle Kreise von G_{J-1} über eine zu K_{J-1}^V gehörende Kante zu G_J . Die Abfolge der Knoten p, q, r und s in $w_{pqrs}^J \in G_J$ diene als Prinzip zur Unterteilung der Knotenmenge $u_j \in G_J$. Man erkennt, die in [1] definierten Untermengen $u_j^J | j=1,2,3$ sind hier:

$$u_1^J = \{p^J\}; \quad u_2^J = \{s^J\}, \quad u_3^J = \{q^J\} \cup \{r^J\}. \quad (1)$$

Wie für $R(M, G, K^V)$ in [1] sei auch hier

$$|u_1^J| = |u_2^J| = 1; \quad (2)$$

spezieller als für $R(M, G, K^V)$ in [1] sei jedoch hier für $R(M, k, 1)$

$$|\{q^J\}| = |\{r^J\}| = k; \quad |u_3^J| = 2k. \quad (3)$$

Es sei ferner der Grad aller zu $\{p^J\}$ und $\{s^J\}$ gehörenden Knoten gleich und betrage

$$g(p^J) = g(s^J) = k + 1 \quad (4)$$

Auch der Grad aller zu $\{q^J\}$ und $\{r^J\}$ gehörenden Knoten sei gleich und betrage

$$g(q^J) = g(r^J) = 1 + 1. \quad (\underline{5})$$

(3) Wir betrachten den Teilgraphen, der die Knotenmengen $\{p^J\}$ und $\{q^J\}$ und die Kantenmenge $\{\{p^J q^J\}\}$ enthält. Da in $\mathcal{R}(M, k, 1)$ jeder der 1 zu $\{p^J\}$ gehörenden Knoten mit einer der 1 zu K_{J-1}^V gehörenden Kanten inzidiert, ist in dem betrachteten Teilgraphen ihr Grad um 1 erniedrigt und beträgt nach (4) daher k . Da $k = |\{q^J\}|$ folgt wegen der Schlichtheit der Graphen, daß jeder zu $\{p^J\}$ gehörende Knoten mit jedem zu $\{q^J\}$ gehörenden Knoten durch eine Kante verbunden ist, der betrachtete Teilgraph also den vollständigen bipartiten Graphen $K_{1, k}$ darstellt. Hieraus folgt:

(3.1) die Mächtigkeit von $\{\{p^J q^J\}\}$ beträgt:

$$|\{\{p^J q^J\}\}| = k \cdot 1; \quad (\underline{6})$$

(3.2) der Knotengrad $g'(q^J)$ in $K_{1, k}$ ist

$$g(q^J) = 1. \quad (\underline{7})$$

(3.3) Aus (5) und (7) folgt ferner, daß jeder zu $\{q^J\}$ gehörende Knoten mit genau einem zu $\{r^J\}$ gehörenden

Knoten durch eine Kante verbunden ist;

(3.4) die Mächtigkeit von $\{\{q^J r^J\}\}$ beträgt

$$|\{\{q^J r^J\}\}| = k; \quad (9)$$

(3.5) der aus $\{r^J\}$, $\{s^J\}$ und $\{\{r^J s^J\}\}$ gebildete Teilgraph stellt ebenfalls den vollständigen bi-partiten Graphen $K_{k,1}$ dar.

(3.6) Die Adjazenzmatrix des Monomergraphen G_J ist hier also

$$G = \begin{bmatrix} 0_k & J_{k1} & 0_{k1} & 0_k \\ J_{1k} & 0_1 & I_1 & 0_{1k} \\ 0_{1k} & I_1 & 0_1 & J_{1k} \\ 0_k & 0_{k1} & J_{k1} & 0_k \end{bmatrix} \quad (9)$$

Sie zeigt die bipartite Struktur von G_J . Die Adjazenzmatrix V von K_J^V ist hier

$$V = \begin{bmatrix} 0_k & 0_{k1} & 0_{k1} & 0_k \\ 0_{1k} & 0_1 & 0_1 & 0_{1k} \\ 0_{1k} & 0_1 & 0_1 & 0_{1k} \\ I_k & 0_{k1} & 0_{k1} & 0_k \end{bmatrix} \quad (10)$$

Darin bedeuten 0 die Null-, I die Einheitsmatrix und J_{k1} die aus k Zeilen und 1 Spalten

bestehenden Rechteckmatrix, deren Elemente alle 1 sind.

(4) Der durch diese Strukturmerkmale charakterisierte Rotagraph $R(M, k, 1)$ ist schematisch in Abb. 1. dargestellt. Es zeigt die folgenden lokalen Symmetrien:

(4.1) Die 1 zu K_{J-1}^V gehörenden Kanten $\{\{u^{J-1} p^J\}\}$ sind einander äquivalent und bilden sich auf sich selbst nach der symmetrischen Gruppe S_1 ab.

(4.2) Die k zu $\{\{g^J s^J\}\}$ gehörenden Kanten sind ebenfalls äquivalent und bilden sich auf sich selbst nach der symmetrischen Gruppe S_k ab.

(4.3) Die lokale Symmetrie von $K_{k,1}$ ist durch das Direktprodukt $S_k \times S_1$ gegeben.

Die Eigenwerte von $R(M, k, 1)$:

(5) Aus (4.1) folgt die Äquivalenz der zu $\{p_\lambda^J | \lambda \in \ell\}$ und die der zu $\{s_\lambda^J | \lambda \in \ell\}$ gehörenden Knoten. Gemäß der symmetrischen Gruppe S_1 können aus ihnen die folgenden symmetrie-adaptierten Funktionen gebildet werden, worin $1 \leq \lambda \leq (1-1)$:

$$p_0^J = 1^{-1/2} \sum_1^1 p_v^J,$$

$$p_\lambda^J = [(1-\lambda) (1+1-\lambda)]^{-1/2} \left\{ \sum_{\lambda+1}^1 p_v^J - (1-\lambda) p_\lambda^J \right\} \quad (11)$$

bzw.

(11)

$$S_0^J = 1^{-1/2} \sum_1^1 s_v^J,$$

$$S_\lambda^J = [(1-\lambda) (1+1-\lambda)]^{-1/2} \left\{ \sum_{\lambda+1}^1 s_v^J - (1-\lambda) s_\lambda^J \right\}.$$

Diese Funktionen bilden je einen Satz orthonormaler Funktionen

$$\langle P_j^J | P_k^J \rangle = \delta_{ik} \text{ bzw. } \langle S_j^J | S_k^J \rangle = \delta_{jk}. \quad (12)$$

Aus (4.2) folgt Analoges für $\{q_k^J | k \in k\}$ und $\{r_k^J | k \in k\}$ unter der Symmetriegruppe S_k , nämlich die orthonormalen Sätze

$$Q_0 = k^{-1/2} \sum_1^k q_\mu^J,$$

$$Q_\kappa = [(k-\kappa) (k+1-\kappa)]^{-1/2} \left\{ \sum_{\kappa+1}^k q_\mu^J - (k-\kappa) q_\kappa \right\};$$

bzw.

(13)

$$R_0 = k^{-1/2} \sum_1^k r_\mu^J,$$

$$R_\kappa = [(k-\kappa) (k+1-\kappa)]^{-1/2} \left\{ \sum_{\kappa+1}^k r_\mu^J - (k-\kappa) r_\kappa \right\}$$

worin $1 \leq \kappa \leq (k-1)$ gilt.

(6) Die Adjazenzmatrix R von $R(M, k, 1)$, in diesen Funktionen dargestellt, enthält die folgenden, nicht verschwindenden Matrixelemente:

$$\begin{aligned} \langle P_O^J | \hat{R} | Q_O^J \rangle &= \sqrt{k-1} ; \\ \langle Q_O^J | \hat{R} | R_O^J \rangle &= 1 ; & \langle Q_\kappa^J | \hat{R} | R_\kappa^J \rangle & \quad (14) \\ \langle R_O^J | \hat{R} | S_O^J \rangle &= \sqrt{k-1} ; \\ \langle S_O^J | \hat{R} | P_O^{J+1} \rangle &= 1 ; & \langle S_\lambda^J | \hat{R} | P_\lambda^{J+1} \rangle &= 1 \end{aligned}$$

worin \hat{R} die in $R(M, k, 1)$ herrschende Kantenrelation repräsentiert und $1 \leq \kappa \leq (k-1)$ bzw. $1 \leq \lambda \leq (l-1)$ gilt. Die Adjazenzmatrix R hat die Größe $[2(k+1)M]^2$. Wie (14) zeigt, wird sie durch die zu (11) und (13) führenden Transformationen zu \bar{R} diagonalisiert. \bar{R} enthält einen $4M \times 4M$ Block R' , der durch die von $\{P_O^J, Q_O^J, R_O^J, S_O^J | J \in M\}$ erzeugten Matrixelemente gebildet wird, sowie $(k+1-2)$ Blöcke der Größe 2×2 und der Form

$$B = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} ; \quad (15)$$

für R' folgt aus (14)

$$R' = \begin{bmatrix} 0 & a & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \\ a & 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & a & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & a \\ 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & a & 0 \end{bmatrix} \quad (16)$$

darin gilt $a = \sqrt{k-1}$. Hiermit ergibt sich für die transformierte Adjazenzmatrix von $R(M, k, l)$ die Blockform:

$$\bar{R} = \begin{bmatrix} R' & 0 & 0 & \dots \\ 0 & B & 0 & \dots \\ 0 & 0 & B & \dots \\ \cdot & & \cdot & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \end{bmatrix} \quad (17)$$

Die Matrix \bar{R} entspricht einem aus $[M(k+1-2)+1]$ Komponenten bestehenden Graphen $\bar{R}(M, k, l)$ der isospektral

mit $R(M, k, 1)$ ist. Eine der Komponenten von $\bar{R}(M, k, 1)$ ist der durch R' repräsentierte Kreisgraph C_{4M} , dessen Kanten alternierend mit $\sqrt{k+1}$ bzw. 1 bewertet wird. Die übrigen $[M(k+1)-2]$ Komponenten stellen vollständige bipartite Graphen $K_{1,1}$ dar.

Mit $M \rightarrow \infty$ gehen die Größe des Blocks R' sowie die Zahl der Blöcke B gegen unendlich.

(7) Das Eigenwertspektrum des Rotagraphen $R(M, k, 1)$ setzt sich aus dem Eigenwertspektrum von R' und B zusammen.

Die Eigenwerte von R' sind bekanntlich gegeben durch

$$(\lambda_j)_{1,2} = \pm \sqrt{k+1+2\sqrt{k+1}\cos\theta_j}, \quad (18)$$

worin θ_j einen der Winkel $\{\theta_j = j\pi/M < 2\pi \mid 0 \leq j \leq (2M-1)\}$ darstellt. Mit $M \rightarrow \infty$ bilden die Eigenwerte (18) zwei Bänder doppel entarteter Eigenwerte. Das eine Band enthält die Eigenwerte

$$(\sqrt{k+1}-1) < \lambda_{j,i} < (\sqrt{k+1}+1), \quad j \neq 0, M;$$

das andere die Eigenwerte

$$(-\sqrt{k1}-1) < \lambda_{j,2} < (-\sqrt{k1}+1), \quad j \neq 0, M.$$

Infolge von $\cos \theta_j = \cos \theta_{2M-j}$ sind diese Eigenwerte doppelt entartet. Die Eigenwerte aber, welche die Bandgrenzen makieren, nämlich

$$(\lambda_o)_{1,2} = \pm (\sqrt{k1}+1) \text{ bzw. } (\lambda_M)_{1,2} = \pm (\sqrt{k1}-1)$$

sind nicht entartet.

Die Eigenwerte von B sind

$$\lambda_{1,2} = \pm 1. \tag{19}$$

Jeder dieser Eigenwerte ist $[M(k+1-2)]$ -fach entartet.

Das Gap im Eigenwertspektrum von $R(M, k, 1)$:

(8) Das Eigenwertspektrum von $R(M, k, 1)$ ist in Abb. 2 dargestellt. Die relative Lage der aus R' und B resultierenden Eigenwerte hängt von der Größe von $(k1)$ ab. Für $(k1) < 4$ folgt

$$(\sqrt{k1}-1) < 1;$$

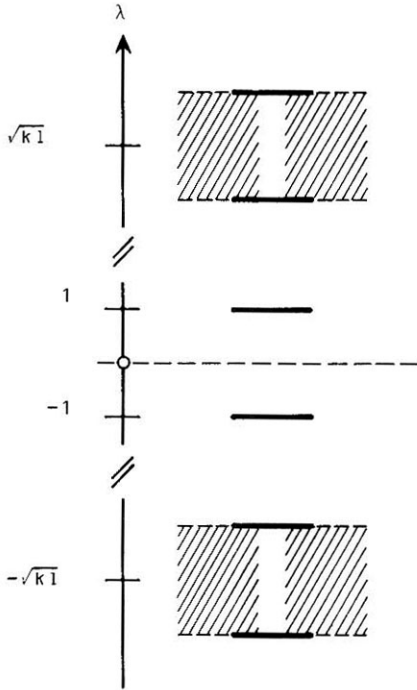


Abb. 2: Eigenwertspektrum von $R(M, k, l)$, falls $k l > 4$.

Wenn M endlich ist liegen in jedem schraffierten Gebiet genau $M-1$ diskrete Eigenwerte; mit $M \rightarrow \infty$ bilden sie die durch Schraffierung angezeigten Eigenwertbänder. Die Eigenwerte $\lambda = \pm 1$ sind je $[M(k+1-2)]$ -fach entartet.

dies bedeutet, die Eigenwerte von B sind in den Eigenwerten von R' eingebettet. Das Gap im Eigenwertspektrum, $\Delta\lambda_\infty$, wird durch die Bandgrenzen bestimmt und beträgt

$$\Delta\lambda_\infty = 2 (\sqrt{\kappa_1}-1); \quad 1 < \kappa_1 < 4. \quad (20)$$

Falls $\kappa_1 \geq 4$ fallen die Eigenwerte (19) mit je einer Grenze der Bänder (18) zusammen bzw. liegen zwischen diesen.

Das Gap ist dann durch (19) bestimmt und beträgt

$$\Delta\lambda_\infty = 2; \quad 4 \leq \kappa_1. \quad (21)$$

Wie (20) zeigt, verschwindet $\Delta\lambda_\infty$ für $\kappa_1 = 1$. Da $\kappa_1 = 1$ nur durch $\kappa = 1 = 1$ erfüllbar ist und $R(M,1,1) = C_{4M}$ kein eigentlicher Rotagraph sondern ein Kreisgraph ist kann - wie bereits in (20) notiert - grundsätzlich $1 < \kappa_1$ vorausgesetzt werden.

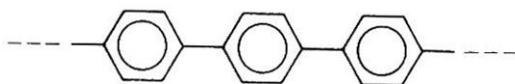
Zusammenfassung:

Der in den Abschnitten (1) bis (4) strukturell charakterisierte, spezielle Rotagraph $R(M, \kappa, 1 | \kappa_1 > 1)$ besitzt ein Eigenwertspektrum mit einem Gap bei $\lambda = 0$, dessen Betrag durch (20) bzw. (21) gegeben ist.

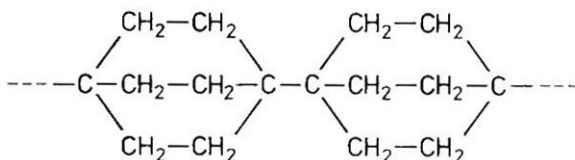
Diskussion:

(9) Die in (1) bis (4) gegebenen strukturellen Merkmale von $R(M, G, K^V)$ sind hinreichend für ein Gap im Eigenwertspektrum, aber sie sind nicht notwendig. Auch bei einigen Rotagraphen, die diesen Merkmalen nicht genügen, treten Gaps in den Eigenwertspektren auf [2].

(10) Von den hier beschriebenen Rotagraphen wird $R(M, 2, 1)$ durch Cyclo-poly-p-phenyl



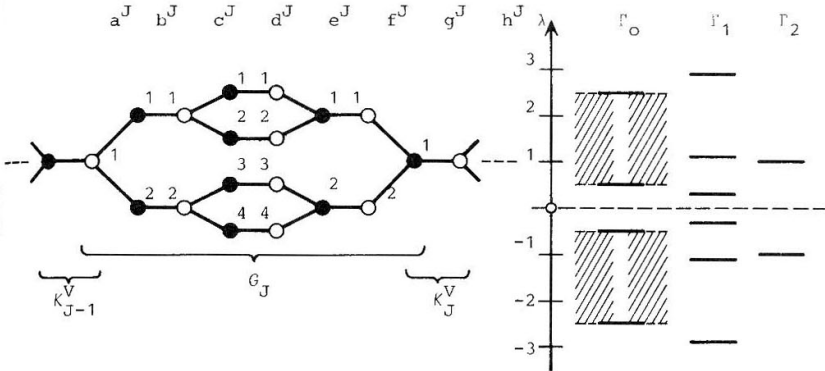
realisiert. Über die physikalisch-chemische Bedeutung des durch die Topologie von $R(M, 2, 1)$ bedingten Gaps haben wir an anderer Stelle [3] berichtet. Die Realisierung von $R(M, 3, 1)$ durch einen Kohlenwasserstoff



sollte prinzipiell möglich sein.

(11) Das Strukturprinzip von $R(M, k, l)$ kann als Alternation von bipartiten Teilgraphen verstanden werden; die sich im Typus unterscheiden: Ein Teilgraph vom Typ $(\bigcup_{\ell} K_{1,1}^{\lambda})$ wechselt mit einem vom Typ $K_{1,k}$ ab; nach einer Sequenzlänge von 4 wird die Äquivalenz der Teilgraphen erzielt. Die Änderung der Sequenzlänge $4\sigma > 4$ führt zu Klassen von Rotagraphen, die der hier untersuchten ähnlich sind. Die zu ihnen gehörenden Rotagraphen haben ebenfalls ein Gap bei $\lambda=0$ in ihrem Eigenwertspektrum. In Abb. 3 ist ein solcher Rotagraph mit der Sequenzlänge 8, sein Eigenwertspektrum und die symmetrieadaptierten Basisfunktionen dargestellt. Die zu Γ_0 gehörenden Basen führen zu Eigenfunktionen, die sich über den ganzen Rotagraph erstrecken, also delokalisiert sind. Die zu Γ_1 und Γ_2 gehörenden Funktionen sind in den Monomereinheiten lokalisiert; die letzteren stärker als die ersteren.

(12) Der hohe Entartungsgrad der lokalisierten Funktionen geht auf ihre Lokalisierung zurück; er beträgt immer ein Vielfaches von M . Interpretiert man den Graphen als eine geometrische Punktstruktur, so hätte man diese nach einer Punktgruppe, in den hier besprechenden Beispielen stes die D_{Mh} , zu reduzieren. Da D_{Mh} nur aus 1- und 2-dimensionalen Darstellungen besteht, erhalte



	Γ_0	Γ_1	Γ_2
a^J	a	-	-
b^J	$\frac{1}{\sqrt{2}} (b_1+b_2)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (b_1-b_2)$	-
c^J	$\frac{1}{\sqrt{2}} (c_1+c_2)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (c_1-c_2)$	-
d^J	$\frac{1}{2} (d_1+d_2+d_3+d_4)$	$\frac{1}{2} (d_1+d_2-d_3-d_4)$	$\frac{1}{2} (d_1-d_2+d_3-d_4)$; $\frac{1}{2} (d_1-d_2-d_3+d_4)$
e^J	$\frac{1}{2} (e_1+e_2+e_3+e_4)$	$\frac{1}{2} (e_1+e_2-e_3-e_4)$	$\frac{1}{2} (e_1-e_2+e_3-e_4)$; $\frac{1}{2} (e_1-c_2-e_3+e_4)$
f^J	$\frac{1}{\sqrt{2}} (f_1+f_2)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (f_1-f_2)$	-
g^J	$\frac{1}{\sqrt{2}} (g_1+g_2)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (g_1-g_2)$	-
h^J	h	-	-

Abb.3: Beispiel für die Erweiterung der Strukturprinzipien von $R(M, \kappa, 1)$.

Die Tabelle enthält die symmetrieadaptierten Funktionen, bestimmter Darstellungen zugeordnet. Die zu Γ_1 gehörenden Eigenwerte sind M -fach, die zu Γ_2 gehörenden $2M$ -fach entartet.

man z.B. die zu Γ_2 (Abb. 3) gehörenden Eigenwerte z.T. als in einer Darstellung zufällig entartete Eigenwerte. In der Automorphismengruppe $A(R)$ kommt der hohe Entartungsgrad der Eigenwerte, welche mit lokalisierten Funktionen korrespondieren, dadurch zustande, daß die Knoten, über die sich eine lokalisierte Funktion erstreckt unabhängig von allen übrigen Knoten auf sich selbst abgebildet werden können. Die Ordnung der Automorphismengruppe ist in diesen Fällen daher auch immer höher als die der Punktgruppe. Für den in (10) erwähnten Rotagraphen $R(M,2,1)$ erhält man z.B. die Automorphismengruppe $A(R) = D_M[E_2 \times S_2[E_2]]$ der Ordnung $2M \cdot 2^{2M}$, während die Ordnung der einer geometrischen Interpretation von $R(M,2,1)$ entsprechenden Punktgruppe D_{Mh} nur $4M$ beträgt. Die Vorteile, welche die Benutzung der Automorphismengruppe bei der Reduktion quantenchemischer Säkularprobleme bietet, wurde von anderen Autoren [4,5] ausführlich erörtert. Auf einen Zusammenhang mit einer kürzlich erschienen Arbeit [6] über die mehr-bis vielfache Wiederholung des Spektrums eines Teilgraphen im Eigenwertspektrum eines größeren Graphen sei kurz verwiesen: So enthält das in Abb. 3 gezeigte Spektrum M mal das Eigenwertspektrum des Teilgraphen



dessen nicht entarteten Eigenwerte [7] sind:

$$\{\lambda_j\} = \{\pm 2.1700865; \pm 1.4811943; \pm 1.0; \pm 0.3111078\}.$$

In diesem Zusammenhang sei hingewiesen, daß in den Abschnitten (5) bis (8) nicht die volle Symmetrie von $A(R(M, k, 1))$, welche die Diedergruppe \mathcal{D}_M als Grobgruppe enthält, ausgenutzt wurde; es wurde so verfahren, als wäre die cyclische Gruppe C_M die Grobgruppe von $A(R)$.

Literatur:

- [1] O.E. Polansky und N.N. Tyutyulkov, Match 3, 149-223 (1977).
- [2] O.E. Polansky und N.N. Tyutyulkov, in Vorbereitung.
- [3] N.N. Tyutyulkov und O.E. Polansky, Z.f. Naturforschung 30a, 490 (1977).
- [4] P. Schuster, Theoretica Chim. Acta, (Berl.) 3, 278 (1965).
- [5] U. Wild, J. Keller und Hs. H. Günthard, Theoret. Chim. Acta (Berl.) 14, 383 (1969).
- [6] T. Zivkovic, N. Trinajstic und M. Randic, Croat. Chim. Acta. 49, 89 (1977).
- [7] C.A. Coulson und A. Streitwieser Jr., Dictionary of π -Electron Calculations, Pergamon Press, Oxford 1965, p. 103.