

## DIE VERZWEIGTHEIT VON GRAPHEN

Werner Hässelbarth

Institut für Quantenchemie  
der Freien Universität Berlin

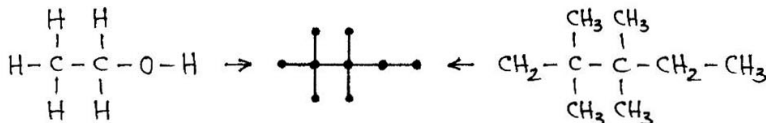
Habitationsvortrag

gehalten vor dem Fachbereich Chemie am 1.6.1983

(Received: December 1983)

Die Verzweigkeit von Graphen - was ist überhaupt ein Graph? Lassen Sie mich damit beginnen, daß ich kurz diesen Begriff erläutere, wenngleich mir bewußt ist, daß dies einem Auditorium von Chemikern gegenüber - zumindest aus historischer Sicht - Eulen nach Athen tragen heißt, denn die mathematische Struktur, die hier gemeint ist, ist aus den klassischen Valenzstrichformeln der Chemie hervorgegangen, und die Graphentheorie als mathematische Disziplin hat ihre Wurzeln in den Bemühungen, mit Hilfe der Valenzstrichformeln die Existenz isomerer Verbindungen zu verstehen.

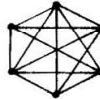
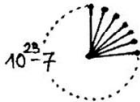
Ersetzt man in einer Valenzstrichformel die Symbole für die Atomsorten durch Punkte, so erhält man einen Graphen. Auf diese Weise entsteht zum Beispiel aus der Strukturformel des Äthanol der daneben abgebildete Graph.



Solche molekularen Graphen beschreiben einen zentralen Aspekt der Struktur von Molekülen: den **B i n d u n g s z u s a m m e n h a n g** - diesen und nichts weiter. Ein molekularer Graph will also insbesondere keinerlei Vorstellungen über die räumlich-geometrische Molekülstruktur präjudizieren. Er veranschaulicht ausschließlich die Gesamtheit der Paarungen gebundener Atome.

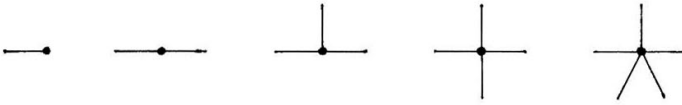
Häufig besteht die Bindungsstruktur aus einem trivialen und einem nichttrivialen Teil, und man beschreibt nur den nichttrivialen Teil durch einen Graphen. So reicht es etwa bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen aus, den C-C- Bindungszusammenhang zu kennen. Daher läßt sich der Graph in Abb. 1 ebenso gut dazu verwenden, das daneben dargestellte iso-Nonan zu charakterisieren.

In der Mathematik läßt man die Beschränkung auf chemisch vernünftige Bindigkeiten und chemisch vernünftige Strukturen fallen. So ist ein Stern mit  $10^{23}$  Zacken als Graph immer noch akzeptabel, dasselbe gilt für Strukturen bei denen jeder Punkt mit jedem anderen verbunden ist, sogenannte vollständige Graphen.



Eine Einschränkung werden wir allerdings machen: wir beschränken uns auf Einfachbindungen. Bei Mehrfachbindungen spricht man in der Mathematik von Multigraphen. Des weiteren wollen wir im Sinne einer Sprachregelung folgende Verabredungen treffen: Für unsere Zwecke genügt es - und wir verzichten dabei bewußt auf eine mathematisch präzise Definition - einen Graphen als eine Menge von **P u n k t e n** anzusehen, die teilweise durch **K a n t e n** (wie man sagt) verbunden sind. Verbundene Punkte wollen wir **N a c h b a r n** nennen und die Anzahl der Nachbarn eines Punktes dessen **V a l e n z**.

Was aber ist nun die **V e r z w e i g t h e i t** eines Graphen? Sie werden mir zustimmen, daß es vernünftig ist, einen Graphen **a n e i n e m g e g e b e n e n P u n k t** umso verzweigter zu nennen, je mehr Nachbarn dieser Punkt hat, d.h. je größer seine Valenz ist.



Die Abbildung zeigt eine Folge von Punkten wachsender Valenz. Darüber, ob bei einem Punkt der Valenz zwei von größerer Verzweigtheit zu sprechen ist als bei einem der Valenz eins, kann man vielleicht noch streiten. Aber ab Valenz drei wird es diesbezüglich wohl keine Meinungsverschiedenheiten mehr geben.

L o k a l ist also evident, was größere oder kleinere Verzweigtheit ist. Aber wie steht es mit der Möglichkeit, g l o b a l e Aussagen über die Verzweigtheit zu machen? Wann also kann man mit gutem Grund von zwei Graphen - jeweils als Ganzes gesehen - den einen verzweigter nennen als den anderen? Die Antwort darauf ist weitaus weniger offensichtlich. Jeder von Ihnen wird allerdings eine intuitive Vorstellung von diesem gesuchten Ausmaß der Verzweigtheit besitzen, und in den meisten Fällen, in denen Ihnen ein Vergleich der Verzweigtheit evident erscheint, werden Sie vermutlich auch zu identischen Resultaten kommen. Darum wird es also im Folgenden gehen: um eine mathematisch präzise faßbare Definition des Ausmaßes der Verzweigtheit, die sich mit dem intuitiven Bild - da wo dies ganz deutlich ist - deckt, und die die Lücken - wo das intuitive Bild verschwommen ist - in möglichst natürlicher Weise interpoliert.

Meine Gründe für diese Themenwahl sind im wesentlichen zwei.

1.) Ich möchte eine Lanze brechen für ein Fach, das zwar noch nicht gemeinverbindlich definiert ist (und daher auf dieser Ebene nicht existiert), das aber dessen ungeachtet seit gut einem Jahrzehnt in kräftiger Entwicklung begriffen ist und allmählich deutliche Konturen annimmt: die m a t h e m a t i s c h e C h e m i e. Darunter will ich das Analogon zur wohletablierten mathematischen Physik verstehen, also ein Gebiet, in dem Chemiker und Mathematiker gemeinsam und zum Nutzen beider Disziplinen die für die Theoriebildung der Chemie spezifischen mathematischen Strukturen aufspüren, entwickeln - fast möchte ich sagen, isolieren - und ihre Eigenschaften untersuchen. Lassen Sie mich stichwortartig und vielleicht etwas provokativ zwei Thesen zu diesem Thema formulieren.

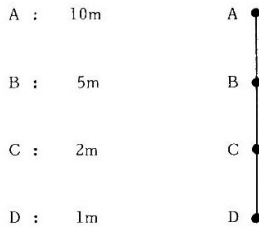
- (i) Die erdrückende Umarmung durch die Quantentheorie hat die theoretische Chemie unter dem Label Quantenchemie weitgehend zu einer Filiale der molekularen Quantenmechanik reduziert und eine eigenständige Theoriebildung lange Zeit verhindert. Da die Quantenchemie zwar exzellente numerische Resultate zu liefern vermag, aber die Bedürfnisse der Chemie nach qualitativen Einsichten in die Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften chemischer Verbindungen nicht überzeugend befriedigen konnte, häufen sich die Versuche, unter Rückgriff auf die Begriffsbildungen der Chemie des 19. Jh. erste Schritte in Richtung einer eigenständigen theoretischen Chemie zu tun.
- (ii) Die spezifischen mathematischen Strukturen der Chemie sind andere als die der Physik. Es sind diskrete Strukturen anstelle kontinuierlicher. Chemische Verbindungen sind im wesentlichen aus endlich vielen Bausteinen auf endlich viele Weisen zusammengesetzt.

Eine der für die Chemie wichtigsten diskreten Strukturen ist die des Graphen. Wie schon eingangs gesagt, ist die mathematische Disziplin Graphentheorie aus der Chemie hervorgegangen, und sie beginnt wiederum in die Chemie zurückzuwirken. Das bekannteste Beispiel ist die Hückel-Theorie der konjugierten Kohlenwasserstoffe, hinter der nichts anderes steht als die Spektraltheorie der Adjazenzmatrix entsprechender molekularer Graphen.

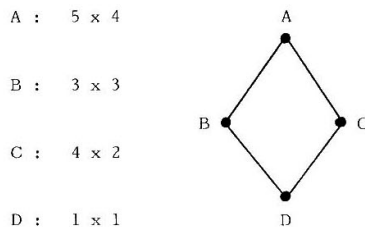
Graphen beschreiben den Bindungszusammenhang von Molekülen. Will man Beziehungen zwischen Bindungsstruktur und Eigenschaften chemischer Verbindungen aufklären, so braucht man Begriffe, die wesentliche Aspekte solcher Strukturen erfassen, und die sich präzise - und das heißt heutzutage mathematisch - formulieren lassen. Die Verzweigkeit dürfte ein wichtiges Konzept zur Charakterisierung der Struktur molekularer Graphen sein. Deshalb haben schon verschiedene Autoren den - zunächst allerdings vergeblichen - Versuch unternommen, sie in den Griff zu bekommen, beispielsweise um bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen die Strukturabhängigkeit verschiedener physikalisch-chemischer Eigenschaften zu verstehen. Erst E. Ruch und I. Gutman ist es 1979 gelungen, die Verzweigkeit von Graphen in überzeugender Weise zu charakterisieren. Einen der wichtigsten Aspekte ihres Resultates will ich schon vorwegnehmen: das gesuchte Ausmaß der Verzweigkeit führt nicht auf eine totale Ordnung sondern auf eine sog. **H a l b o r d n u n g**.

Eine totale Ordnung ist die Zahlengerade: von zwei ungleichen Zahlen ist stets eine größer als die andere. Von zwei ungleich verzweigten Graphen ist jedoch nicht notwendig einer verzweigter als der andere; sie können auch unvergleichbar sein. Das bringt mich zum zweiten Grund für meine Themenwahl.

2.) Ich möchte für die Idee werben, Quantitäten durch Halbordnungen zu beschreiben. Lassen sie mich das Prinzip an einem primitiven Beispiel erläutern. Vergleichen wir Stäbe hinsichtlich ihrer Länge, so erhalten wir eine totale Ordnung. Bei vier Stäben der Längen 10m, 5m, 2m und 1m sieht das resultierende Ordnungsschema wie folgt aus.



Läuft man längs der Kette nach unten, so werden die Stäbe kürzer. Vergleichen wir hingegen rechteckige Platten hinsichtlich ihres Ausmaßes! Wir wollen eine Platte X kleiner als Y nennen, wenn man X so auf Y legen kann, daß X nicht über den Rand von Y hinausragt. Bei vier Platten mit den Maßen 5x4, 3x3, 4x2, 1x1 erhält man dann das folgende Ordnungsschema.



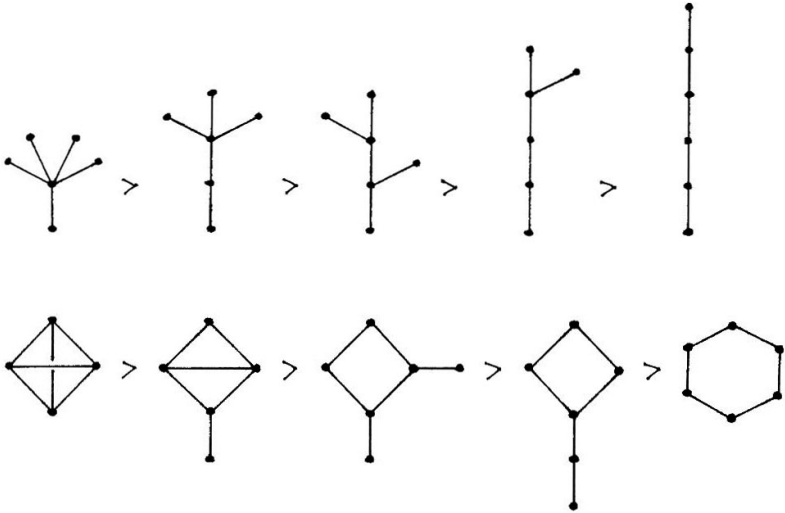
Längs der Ketten nach unten werden die Platten kleiner, aber B und C sind unvergleichbar. Weder ist B größer als C noch umgekehrt. Daraus folgt aber, daß man das Ausmaß von Platten nicht durch eine einzige Zahl charakterisieren kann, denn Zahlen sind immer vergleichbar. Versuchen wir das doch einmal! Wir wollen also den Platten A,B,C,D reelle Zahlen  $a, b, c, d$  zuordnen.

A	→	a		
B	→	b		Länge, Diagon.: $a > c > b > d$
C	→	c	$(X < Y \Rightarrow x < y)$	Breite, Fläche : $a > b > c > d$
D	→	d		

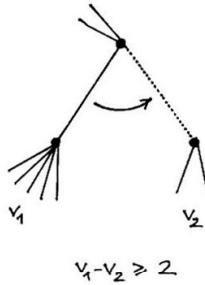
Diese Zahlen sollen ein Maß für die Größe der Platten sein, d.h. ist X kleiner als Y, so muß auch x kleiner als y sein. Wir wollen das längere der beiden Plattenmaße Länge, das kürzere Breite nennen. Die Länge der Diagonalen und den Flächeninhalt nehmen wir noch mit dazu. Dies sind sämtliche Ausdehnungsmaße, und sie verhalten sich wie folgt. Nach Länge oder Diagonale beurteilt, ist Rechteck B kleiner als C, nach Breite oder Fläche beurteilt, ist es gerade umgekehrt. Tatsächlich aber sind B und C unvergleichbar. Man sieht also: Beurteilung auf einer einzigen Skala bedeutet eine Projektion: nur ein Teil, ein Aspekt des Ausmaßes wird wahrgenommen. Zur vollständigen Beurteilung des Ausmaßes braucht man mehrere solcher Ordnungshomomorphismen, z.B. Länge und Breite oder Länge und Fläche: einen vollständigen Satz von Ordnungshomomorphismen, die zusammen einen Ordnungsisomorphismus konstituieren. Auch für das Ausmaß der Verzweigung von Graphen ist eine Halbordnung zuständig. Diese Halbordnung gehört zu den Perlen der mathematischen Chemie und hat ihre Bedeutung bereits in vielfältigen Anwendungen dokumentiert. E. Ruch und A. Schönhofer haben sie 1970 in die Darstellungstheorie der symmetrischen Gruppe eingeführt. Auf dieser Grundlage gelangen ihnen wichtige mathematische Entdeckungen, die sich u.a. in der Theorie der Chiralität von Derivaten achiraler Stammverbindungen niederschlagen haben.

Als Ausmaß der statistischen Ordnung respektive Unordnung hat dieselbe Halbordnung eine erhebliche Verschärfung des 2. Hauptsatzes von der Zunahme der Entropie bei irreversiblen Prozessen ermöglicht.

Nun also zu meinem eigentlichen Thema: Der Verzweigkeit von Graphen nach Ruch und Cutman . Ein Graph wird sicherlich verzweigter, wenn man zusätzlich Punkte verbindet, weniger verzweigt, wenn man Kanten eliminiert. Das Problem besteht also darin, Graphen derselben Anzahl von Kanten miteinander zu vergleichen. Dem intuitiven Bild abnehmender Verzweigung entspricht es, hohe Verzweigungen einzelner Punkte abzubauen und die Valenzen auf gering verzweigte Punkte zu verteilen. Ich bitte um Nachsicht, daß ich aus Platzmangel darauf verzichten muß, Sie mit einer reichhaltigen Palette von Beispielen von der Richtigkeit dieser Behauptung zu überzeugen und biete Ihnen stellvertretend in der nächsten Abbildung zwei Folgen von Graphen an, die demonstrieren sollen, daß abnehmende Verzweigkeit Nivellierung der Valenzunterschiede bedeutet.



Die erste Folge zeigt Bäume konstanter Kantenzahl fünf, die von links nach rechts weniger verzweigt werden. Entsprechendes gilt für die zweite Folge von Graphen, die Zyklen enthalten. Der charakteristische Schritt, der die Verzweigkeit vermindert, ist in der nächsten Abbildung noch einmal gesondert festgehalten.



Er besteht in der Wanderung einer Bindung von einem Punkt zu einem anderen mit einer um mindestens zwei kleineren Valenz. Ein Graph  $G'$  ist also weniger verzweigt als  $G$ , wenn  $G'$  aus  $G$  durch einen oder mehrere solcher Prozesse entsteht. Man kann zeigen, daß die folgende Definition zu der eben gegebenen äquivalent ist.

Man nummeriere die Punkte von  $G$  so daß die Valenzen fallend geordnet sind, ebenso die von  $G'$

$$v_1 \geq v_2 \geq \dots \geq v_p \geq 1$$

$$v'_1 \geq v'_2 \geq \dots \geq v'_q \geq 1$$

$$\sum v_i = \sum v'_i = 2k$$

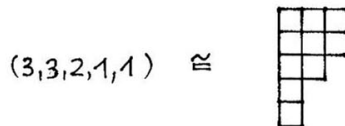


Genau dann ist  $G$  verzweigter als  $G'$ , wenn das folgende System von Ungleichungen erfüllt ist

$$\begin{array}{rcl} v_1 & \geq & v'_1 \\ v_1 + v_2 & \geq & v'_1 + v'_2 \\ v_1 + v_2 + v_3 & \geq & v'_1 + v'_2 + v'_3 \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \end{array}$$

in Worten: wenn für jede positive Zahl  $r$  gilt: die Summe der  $r$  größten Valenzen von  $G$  ist größer oder gleich der Summe der  $r$  größten Valenzen von  $G'$ .

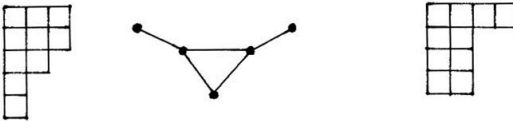
Diese Definition entspricht, wie gesagt, der Anschauung. Aber was spricht darüber hinaus noch dafür, daß es, "die richtige" ist? Ihre Konsequenzen! Für deren Diskussion hat sich eine graphische Darstellung der Verzweigtheit als bequemes und nützliches Hilfsmittel erwiesen. Man repräsentiert die fallende Folge der Valenzen eines Graphen durch ein Diagramm wie folgt.



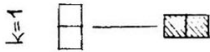
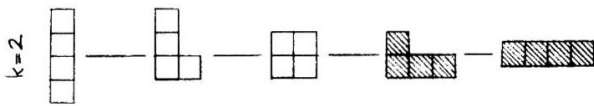
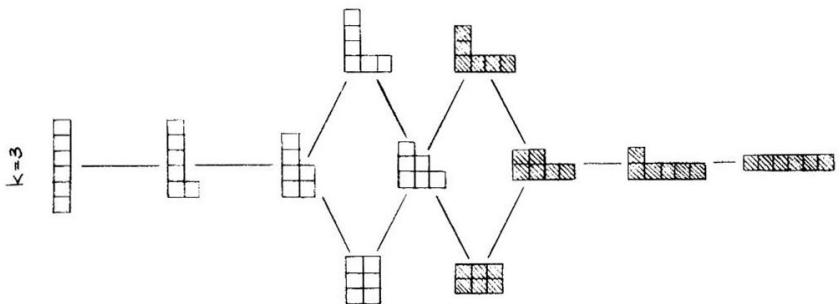
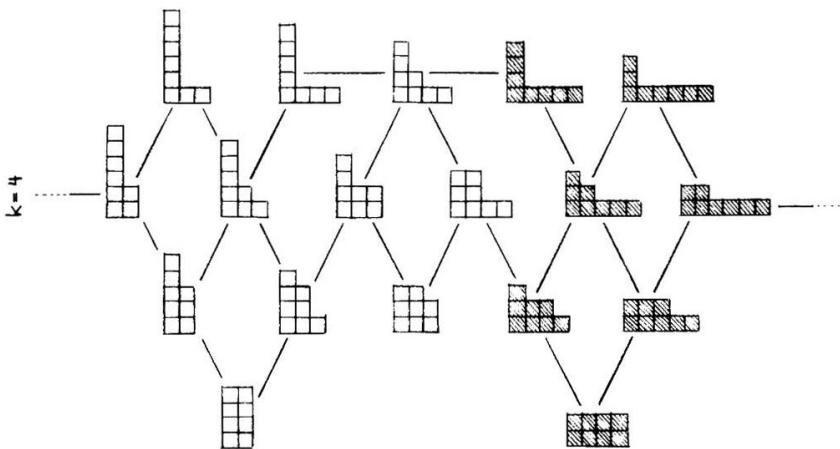
Die Zeilen des Diagramms entsprechen den Punkten des Graphen, die Zahl der Kästchen in einer Zeile ist die Valenz des entsprechenden Punktes. Die Verzweigtheit eines Graphen ist durch sein Valenzdiagramm charakterisiert. Weniger verzweigte Graphen haben Diagramme, die aus dem ursprünglichen durch Herunterziehen von Kästchen entstehen.

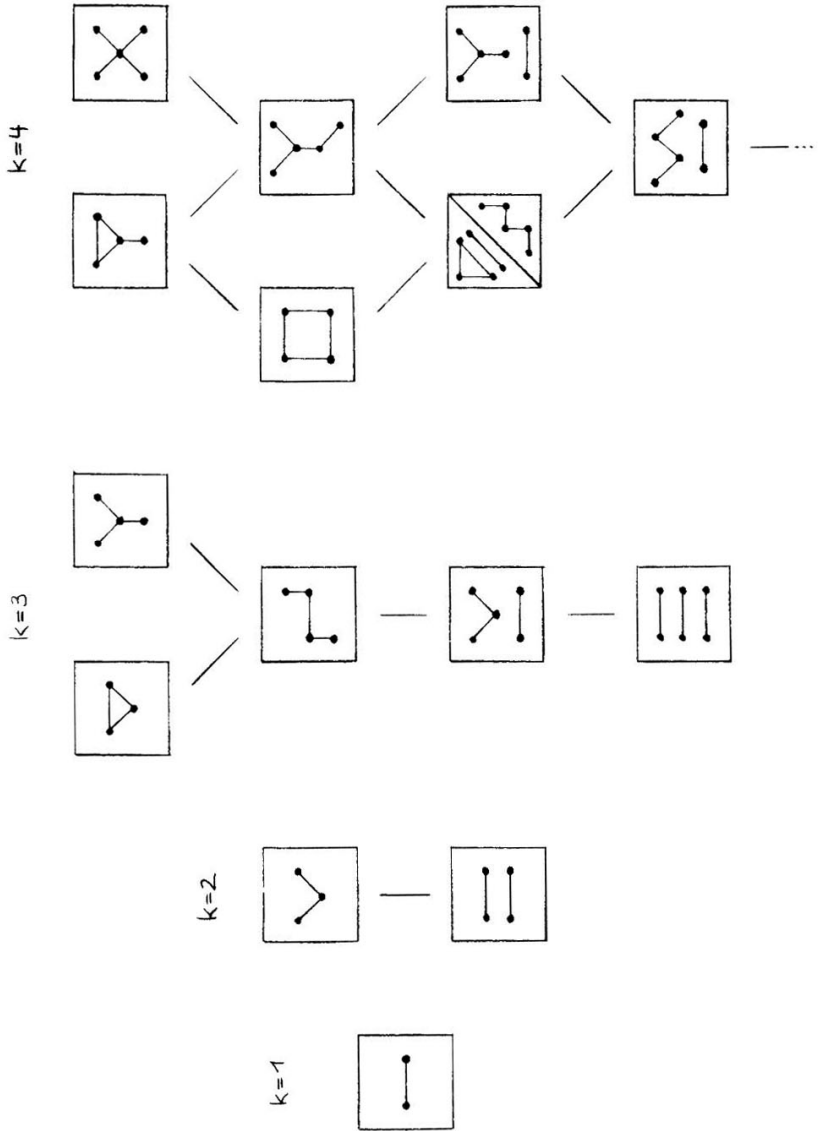


Damit liegt die Frage nahe: welche derartigen Diagramme repräsentieren überhaupt Graphen? In der folgenden Abbildung ist das linke Diagramm das Valenzdiagramm des danebenstehenden Graphen. Das rechte Diagramm hingegen kann unmöglich die Valenzen eines Graphen darstellen, denn ein Graph, der einen Punkt der Valenz vier besitzt, enthält mindestens fünf Punkte. Das Diagramm hat aber nur vier Zeilen.



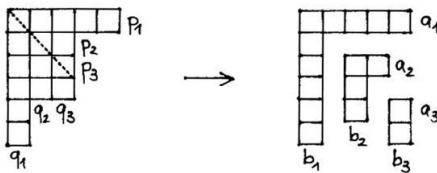
Die vollständige Antwort für Graphen mit  $k = 1, 2, 3$  und 4 Kanten ist in den beiden nächsten Abbildungen dargestellt. Deren erste zeigt die Diagramme mit  $2k = 2, 4, 6$  und 8 Kästchen, jeweils halbgeordnet nach der besprochenen Relation, i.e. Diagramme werden durch Herunterziehen von Kästchen kleiner, durch Hinaufschieben von Kästchen größer. Schraffiert sind die graphischen Diagramme, d.h. diejenigen, zu denen es Graphen gibt. In der zweiten Abbildung sind die graphischen Teile der Halbordnungsschemata gesondert dargestellt, wobei anstelle der Diagramme Kästchen stehen, die die entsprechenden Graphen enthalten. Es kann - und das ist bei größeren Kantenzahlen die Regel - mehrere Graphen zu einem Diagramm geben.





Bei der ersten Abbildung fällt auf, daß es jeweils eine Schicht maximaler graphischer Diagramme gibt, so daß *lückenlos* alle Diagramme unter diesen maximalen graphisch sind. Das gilt in der Tat für beliebige Kantenzahlen. Ruch und Gutman beweisen in ihrer Arbeit den Satz: Ist ein Diagramm graphisch, so ist auch jedes kleinere Diagramm graphisch. Damit ist klar, daß es genügt, die maximalen graphischen Diagramme zu kennen. Wenn diese charakterisiert sind, hat man den vollständigen Überblick über alle graphischen Diagramme zu einer gegebenen Zahl von Kanten: die maximalen und alle kleineren.

Angenehmerweise lassen sich die maximalen graphischen Diagramme sehr einfach charakterisieren, und zwar mit Hilfe der Zerlegung eines Diagramms in sogenannte Haken, wie im nächsten Bild dargestellt. Die erste Zeile und die erste Spalte eines Hakens nennt man dessen Arm bzw. Bein.



Es gilt der folgende Satz: Ein Diagramm ist genau dann ein maximales graphisches, wenn die Haken, in die es zerfällt, sämtlich die Eigenschaft haben, daß der Arm um eins kürzer ist als das Bein. In Formeln: ist  $f$  die Länge der Diagonalen im Diagramm, und sind  $a_i$  bzw.  $b_i$  die Arm- und Beinlänge des  $i$ -ten Hakens, so lautet das Kriterium für maximale graphische Diagramme

$$a_i - b_i + 1 = 0 \quad \text{für } i = 1, \dots, f.$$

Verwendet man stattdessen die Zeilen- und Spaltenlängen  $p_i, q_i$ , die jeweils um  $(i-1)$  größer sind als die  $a_i$  bzw.  $b_i$  und daher dieselbe Differenz besitzen, so erhält man die äquivalente Bedingung

$$p_i - q_i + 1 = 0 \quad \text{für } i = 1, \dots, f.$$

Faßt man diese Charakterisierung mit der von kleineren Diagrammen zusammen, so erhält man den Satz: Ein Diagramm ist genau dann graphisch, wenn

$$\sum_{i=1}^r (p_i - q_i + 1) \leq 0 \quad \text{für } r = 1, \dots, f.$$

Erdős und Gallai haben diese Frage schon früher beantwortet. Ihr Kriterium ist jedoch bedeutend umständlicher. Die Halbordnungsstruktur der Verzweigkeit ermöglicht hier die dankbar einfachste Antwort.

Vieles weitere läßt sich aus der Halbordnungsstruktur ablesen. Beispielsweise ist es lohnend, sich näher mit den maximalen graphischen Diagrammen zu befassen. Sie sind schon einmal dadurch ausgezeichnet, daß es zu ihnen nur jeweils *e i n e n* Graphen gibt, während in der Regel (bei höheren Kantenzahlen) zu einem Diagramm mehrere Graphen gehören. Beispiele für maximal verzweigte Graphen sind die Sterne und die vollständigen Graphen.



Sie repräsentieren die reinen Fälle maximaler Verzweigkeit bezüglich zweier konkurrierender Aspekte von Verzweigung, nämlich Vernetzung vieler Punkte bzw. Konzentration von Kanten an einem Punkt. Entsprechend Kompromissen zwischen diesen Tendenzen gibt es (ab  $k = 3$ ) mehrere maximal verzweigte Graphen, und das sind Kreuzungen zwischen Sternen und vollständigen Graphen.

Ein weiteres Beispiel für den Informationsgehalt dieser Struktur: mit abnehmender Verzweigkeit nimmt auch die folgende Differenz ab: Anzahl der unabhängigen Zyklen minus Anzahl der Komponenten. Also gilt grob gesagt: mit abnehmender Verzweigkeit enthalten Graphen weniger Zyklen und zerfallen in mehr Bruchstücke.

Chemische Anwendungen hat die Verzweigkeit von Graphen meines Wissens bisher nicht gefunden, und ich will an dieser Stelle auch nicht darüber spekulieren wie solche

Anwendungen aussehen könnten. Nur soviel: wenn es gelingt, eine physikalisch-chemische Eigenschaft einer Verbindungsklasse als *verzweigungs-homomorph* zu erkennen, dann hat man einen wesentlichen Zug ihrer Strukturabhängigkeit verstanden. Es könnte daher eine lohnende Aufgabe sein, unter diesem Aspekt beispielsweise tabellierte Eigenschaften gesättigter Kohlenwasserstoffe systematisch zu untersuchen.

Lassen Sie mich zum Schluß noch folgendes betonen. Halbordnungen sind in der Mathematik lange bekannt. Ihre Anwendung in Chemie und Physik ist jedoch neu. Sie stößt häufig auf das Vorurteil, eine Ordnungsrelation, die nicht in jedem Fall einen Vergleich erlaubt, sei unvollständig, das dahinter stehende Konzept unpräzise. Das genaue Gegenteil ist jedoch der Fall. Nimmt eine Größe nach einer Halbordnung zu oder ab, so ist das eine sehr viel schärfere Aussage als bei einer totalen Ordnung. In unserem primitiven Beispiel ist "Rechtecke werden kleiner/größer" eine schärfere Aussage als "ihre Flächen werden kleiner/größer". Die Aussage "die statistische Unordnung wächst" ist sehr viel schärfer als "die Entropie wächst". Der Verzicht auf der Natur des Phänomens nicht entsprechende Vergleiche zahlt sich doppelt und dreifach durch schärfere Aussagen aus.

#### Literatur

E. Ruch und I. Gutman: "The Branching Extent of Graphs", *Journal of Combinatorics, Information and System Sciences* 4 (4), 285-295 (1979)

E. Ruch und A. Schönhofer: "Theorie der Chiralitätsfunktionen", *Theoretica Chimica Acta* 19, 225-287 (1970)

P. Erdős und T. Gallai, "Graphs with Prescribed Degrees of Vertices" *Mat. Lapok* 11, 264-274 (1960)

wie z. B. zitiert in

F. Harary: "Graph Theory", Addison-Wesley (1969) auf den Seiten 59 ff.