

УДК 519.1

О СПЕКТРЕ ОДНОГО ИЗ ВЗВЕШЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГРАФОВ,  
ИСПОЛЗУЕМЫХ В КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ\*)

И.В.Станкевич, А.Л.Чистяков, Е.Г.Гальперн

В последние годы в связи с открытием молекулярных форм углерода (фуллеренов), представляющих собой полиэдрические, полые внутри, структуры [1-4], появилось значительное число работ, в которых исследовались спектральные свойства молекулярных графов, ассоциированных с такими химическими соединениями. Многие из этих работ выполнены с применением вычислительной техники, с помощью которой рассчитывались собственные числа и собственные функции конкретных молекулярных графов [4,5]. Интересно отметить, что первый квантово-химический расчет такой фантастической молекулы как  $C_{60}$  был выполнен еще в начале 1970-х годов в работе [5], которая сводилась по существу к исследованию спектральных свойств молекулярного графа, описывающего углеродный остов этой молекулы.

Недавно появились сообщения о синтезе гетерофуллеренов состава  $M_8C_{12}$ , где  $M$  - атомы металлов подгруппы титана [6-7]. Авторами этих работ было постулировано, что соединения  $M_8C_{12}$  имеют додекаэдрическую структуру, причем каждый атом  $M$  соседству-

---

\*) Работа является частью исследований по теории фуллеренов, поддерживаемых РФФИ (грант 03-93-4101) и Фондом интеллектуального сотрудничества в рамках программы "Фуллерены и атомные кластеры".

ет только с атомами С (рис.1а). Такое строение этих молекул не противоречило результатам квантовых расчетов додекаэдрических кластеров  $X_8Y_{12}$ , где X - атом металла, Y = В,С,N [8]. Структуру молекулы  $X_8Y_{12}$  можно описать в виде меченого молекулярного графа  $G(X,Y)$  с метками X и Y (рис.1б). Исследование электронного строения додекаэдрических молекул  $X_8Y_{12}$  в простейшем случае может быть сведено к нахождению спектра и собственных векторов взвешенного молекулярного графа  $G_B(X,Y)$ , ассоциированного с графом  $G(X,Y)$ , (рис. 1в). Такой граф характеризуется четырьмя параметрами  $a_x$ ,  $a_y$ ,  $b_{xy}$  и  $b_{yy}$ .

Первые два являются весами вершин X и Y, а два последних - весам ребер, инцидентным парам вершин (X,Y) и (Y,Y). Такой взвешенный молекулярный граф описывается матрицей смежности H, которую удобно записать в блочном виде

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H'_{12} & H_{22} \end{pmatrix}.$$

Здесь  $H'_{12}$  - матрица, транспонированная к матрице  $H_{12}$ , а матрицы  $H_{11}$ ,  $H_{12}$  и  $H_{22}$  имеют следующий вид:

$$H_{11} = a_x \cdot E_8,$$

где  $E_n$  - единичная матрица n-го порядка;

$$H_{12} = b_{xy} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} - \text{прямоугольная } 8 \times 12\text{-матрица;}$$

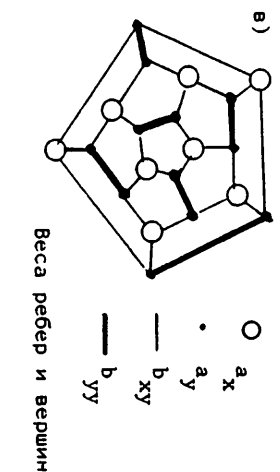
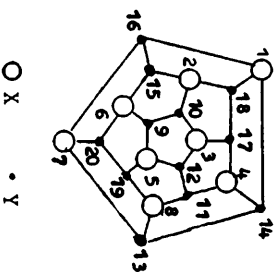
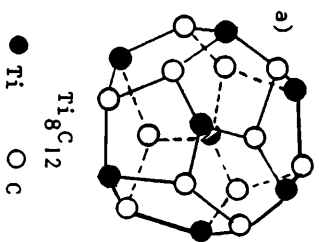


Рис. 1. а) Предполагаемая структура молекулы  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$ . б) Плоский молекулярный граф  $G(X, Y)$  додекаэдрической молекулы  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  и номера его вершин. в) Вязанный молекулярный граф  $G_{\text{в}}(X, Y)$  молекулы  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$ .

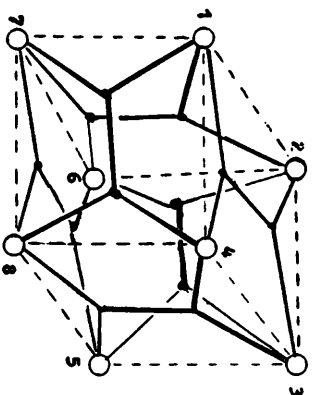


Рис. 2. Геометрическая реализация  $G_{\text{в}}(X, Y)$  графа  $G(X, Y)$  на кубе  $K$ .

$$H_{22} = \begin{vmatrix} \begin{matrix} a_y & b_{yy} \\ b_{yy} & a_y \end{matrix} & & & & & \\ & \begin{matrix} a_y & b_{yy} \\ b_{yy} & a_y \end{matrix} & & & & \\ & & \begin{matrix} a_y & b_{yy} \\ b_{yy} & a_y \end{matrix} & & & \\ & & & \begin{matrix} a_y & b_{yy} \\ b_{yy} & a_y \end{matrix} & & \\ & & & & \begin{matrix} a_y & b_{yy} \\ b_{yy} & a_y \end{matrix} & \\ & & & & & \begin{matrix} a_y & b_{yy} \\ b_{yy} & a_y \end{matrix} \end{vmatrix} -$$

блочная квадратная  $12 \times 12$ -матрица (все невыписанные элементы в недиагональных блоках второго порядка равны нулю).

В настоящей статье мы находим явные формулы для собственных чисел матрицы  $H$ , которые являются функциями параметров  $a_x$ ,  $a_y$ ,  $b_{xy}$  и  $b_{yy}$ .

1. Рассмотрим в трехмерном евклидовом пространстве  $R^3$  единичный куб  $K$ . Построим геометрическую реализацию  $G_\Gamma(X, Y)$  графа  $G_B(X, Y)$  на кубе  $K$ , предполагая, что ребра этого графа являются путями (на поверхности куба) кратчайшей длины, соединяющие инцидентные им вершины (рис. 2; ребра куба обозначены пунктирными линиями). Вершины куба  $K$  соответствуют вершинам типа  $X$  графа  $G(X, Y)$  и каждая из них имеет вес, равный  $a_x$ . На каждой грани куба  $K$  расположено по две вершины  $Y$  с весами  $a_y$ , связанных между собой ребром с весом  $b_{yy}$ . Каждая вершина  $Y$  смежна двум вершинам  $X$ . Веса соответствующих ребер совпадают и равны  $b_{xy}$ .

ЛЕММА. Существует такая (геометрическая) реализация  $G_{\Gamma}(X,Y)$  на кубе  $K$  взвешенного графа  $G_B(X,Y)$ , при которой группа симметрии фигуры  $G_{\Gamma}(X,Y)$  совпадает с группой  $T_h = T \times C_i$ , являющейся прямым произведением группы  $T$  всех операций вращения тетраэдра на группу инерсии  $C_i$ .

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО. Действительно, каждое ребро  $Y-Y$  может быть реализовано в виде отрезка одной и той же длины 1, расположенного параллельно сторонам грани, на которой находится это ребро, при этом расстояния от каждой вершины  $Y$  ребра  $Y-Y$  до смежных с ней вершин куба  $K$  попарно равны. Группой симметрии такой фигуры  $G_{\Gamma}(X,Y)$  является группа  $T_h$ , которая состоит из следующих 24 элементов:  $E$ ,  $3C_2$ ,  $4C_3$ ,  $4C_3^2$ ,  $I$ ,  $3C_2 \cdot I$ ,  $4C_3 \cdot I$ ,  $4C_3^2 \cdot I$ . Лемма доказана.

ЗАМЕЧАНИЕ 1. В случае  $X = Y$  группа симметрии графа  $G(X,Y)$  совпадает с группой  $T_h$ .

Отметим также, что у группы  $T_h$  в вещественном пространстве имеется шесть неприводимых представлений [9]  $A_g(1)$ ,  $A_u(1)$ ,  $E_g(2)$ ,  $E_u(2)$ ,  $T_g(3)$ ,  $T_u(3)$  (в скобках указаны размерности представлений).

2. Каждой вершине  $V_i$  графа  $G_{\Gamma}(X,Y)$  можно поставить в соответствие вещественную сферически симметричную финитную функцию  $\phi(r-r_i)$ , где  $r = (x,y,z)$  и  $r_i = (x_i, y_i, z_i)$  - радиусы-векторы произвольной точки и вершины  $V_i$  фигуры  $G_{\Gamma}(X,Y)$  соответственно, причем

$$\int_3 \phi_i(r) \phi_j(r) dx dy dz = \delta_{ij},$$

где  $\delta_{ij}$  - символ Кронекера.

Элементы  $H_{ij}$  матрицы  $H$  можно рассматривать как матричные элементы некоторого линейного оператора  $H$ , записанного в базисе функций  $\phi_i \equiv \phi_i(r)$ ,  $i = 1, \dots, 20$ . Функции  $\phi_i$  образуют ба-

зис приводимого представления  $\Gamma$  группы  $T_h$ . Несложно показать, что  $\Gamma = 2A_g + E_g + 2T_g + 3T_u$ . Базисные функции  $\psi_i$ , соответствующие отдельным неприводимым представлениям в этом разложении, имеют следующий вид:

$$(A_g) \quad \psi_1 = 8^{-1/2} \sum_{i=1}^8 \phi_i, \quad \psi_2 = 12^{-1/2} \sum_{i=9}^{20} \phi_i;$$

$$(A_u) \quad \psi_3 = 8^{-1/2} \sum_{i=0}^3 (\phi_{2i+1} - \phi_{2i+2});$$

$$(E_g) \quad \begin{aligned} \psi_4 &= 8^{-1/2} ((\phi_{11} + \phi_{12}) + (\phi_{15} + \phi_{16}) - (\phi_{17} + \phi_{18}) - (\phi_{19} + \phi_{20})), \\ \psi_5 &= 8^{-1/2} ((\phi_9 + \phi_{10}) + (\phi_{13} + \phi_{14}) - (\phi_{17} + \phi_{18}) - (\phi_{19} + \phi_{20})); \end{aligned}$$

$$(T_g) \quad \begin{aligned} \psi_6 &= 0,5((\phi_1 + \phi_5) - (\phi_2 + \phi_8)), \\ \psi_7 &= 0,5((\phi_1 + \phi_5) - (\phi_3 + \phi_7)), \\ \psi_8 &= 0,5((\phi_1 + \phi_5) - (\phi_4 + \phi_6)), \\ \psi_9 &= 0,5((\phi_9 + \phi_{14}) - (\phi_{10} + \phi_{13})), \\ \psi_{10} &= 0,5((\phi_{11} + \phi_{15}) - (\phi_{12} + \phi_{16})), \\ \psi_{11} &= 0,5((\phi_{17} + \phi_{20}) - (\phi_{18} + \phi_{19})), \end{aligned}$$

$$(T_u) \quad \begin{aligned} \psi_{12} &= 0,5((\phi_2 - \phi_8) + (\phi_1 - \phi_5)), \\ \psi_{13} &= 0,5((\phi_2 - \phi_8) + (\phi_3 - \phi_7)), \\ \psi_{14} &= 0,5((\phi_2 - \phi_8) + (\phi_6 - \phi_4)), \\ \psi_{15} &= 0,5((\phi_9 + \phi_{10}) - (\phi_{13} + \phi_{14})), \\ \psi_{16} &= 0,5((\phi_9 - \phi_{10}) + (\phi_{13} - \phi_{14})), \\ \psi_{17} &= 0,5((\phi_{11} + \phi_{12}) - (\phi_{15} + \phi_{16})), \\ \psi_{18} &= 0,5((\phi_{11} - \phi_{12}) + (\phi_{16} - \phi_{15})), \\ \psi_{19} &= 0,5((\phi_{17} + \phi_{18}) - (\phi_{19} + \phi_{20})), \\ \psi_{20} &= 0,5((\phi_{17} - \phi_{18}) + (\phi_{19} - \phi_{20})). \end{aligned}$$

В базисе функций  $\psi_i$ ,  $i = 1, \dots, 20$ , вековое уравнение  $\det(H - \lambda E_{20}) = 0$ , из которого определяются собственные числа графа  $G_B(X, Y)$ , факторизуется. Используя при вычислении характеристического полинома для каждого неприводимого представления блочную структуру соответствующей матрицы и применяя формулы для определителей блочных матриц (см. [10]), приходим к следующему утверждению.

**ТЕОРЕМА.** Собственные числа взвешенного графа  $G_B(X, Y)$  имеют следующий вид:

$$(A_g) \quad \lambda_{1,2} = 0,5(a_x + a_y + b_{yy} \pm ((a_x - a_y - b_{yy})^2 + 4b_{xy}^2)^{1/2}),$$

$$(A_u) \quad \lambda_3 = a_x,$$

$$(E) \quad \lambda_{4,5} = a_y + b_{yy},$$

$$(T_g) \quad \lambda_{6,7,8} = 0,5(a_x + a_y - b_{yy} + ((a_x - a_y + b_{yy})^2 + 8b_{xy}^2)^{1/2}),$$

$$\lambda_{9,10,11} = 0,5(a_x + a_y - b_{yy} - ((a_x - a_y + b_{yy})^2 + 8b_{xy}^2)^{1/2}).$$

$$(T_u) \quad \lambda_{12,13,14} = a_y - \mu_1,$$

$$\lambda_{15,16,17} = a_y - \mu_2,$$

$$\lambda_{18,19,20} = a_y - \mu_3,$$

где  $\mu_i$  - корни уравнения третьей степени

$$Z^3 + (a_x - a_y)Z^2 - (b_{yy}^2 + 4b_{xy}^2)Z - (a_x - a_y)b_{yy}^2 = 0.$$

**ЗАМЕЧАНИЕ 2.** Числа  $\mu_i$  могут быть найдены по формулам Кардано [11]. Мы не приводим эти громоздкие выражения в общем случае для произвольных значений параметров  $a_x$ ,  $a_y$ ,  $b_{xy}$ ,  $b_{yy}$ . Отметим, что при  $a_x = a_y$  формулы Кардано сводятся к следующим простым выражениям:  $\mu_1 = 0$ ,  $\mu_{2,3} = \pm (b_{yy}^2 + 4b_{xy}^2)^{0,5}$ .

**ЗАМЕЧАНИЕ 3.** С помощью полученных выражений для собственных чисел матрицы  $H$  можно легко найти число положительных и отрицательных собственных чисел матрицы  $H$  в зависимости от значений параметров  $a_x$ ,  $a_y$ ,  $b_{xy}$ ,  $b_{yy}$ . Эта информация обычно исполь-

зуется при оценках (на качественном уровне строгости) стабильности и магнитных свойств ненасыщенных молекул.

#### Л и т е р а т у р а

1. KROTO H.W., HEATH J.R., O'BRIEN S.C., CURL R.F., SMALLEY R.E.  $C_{60}$  buckminsterfullerene //Nature. - 1985. - Vol.318. -P. 162-163.

2. CREASY W.R. A survey of the research areas related to buckminsterfullerene //Fulleren. Sci. Technol. - 1993.-Vol. 1, N 1. - P. 23-24.

3. ВОЛЬПИН М.Е. Фуллерены - новая форма углерода //Вестник РАН. - 1992. - № 10. - С. 33-60.

4. СОКОЛОВ В.И., СТАНКЕВИЧ И.В. Фуллерены - новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства //Успехи химии. - 1993. - Т. 62, № 5. - С.455-473.

5. БОЧВАР Д.А., ГАЛЬПЕРН Е.Г. О гипотетических системах: карбододекаэдре, s-икосаэдре и карбо-s-икосаэдре // Докл. АН СССР.- 1973.- Т.209.- С.610-613.

6. WEI S., GUO B.C., PURNELL J., BUZZA S., CASTLEMAN A.W. Metallocarbohedrenes as a class of stable neutral clusters: formation mechanism of  $M_8C_{12}$  ( $M = Ti$  and  $V$ ) //J. Phys. Chem. - 1992.- Vol.96.-P.4166-4168.

7. GUO B.C., KERNS K.P., CASTLEMAN A.W.  $Ti_8C_{12}$  - Metallocarbohedranes: A New Class of Molecular Clusters //Science. - 1992. - Vol. 255. - P. 1411-1413.

8. LOU L., GUO T., NORDLANDER P., SMALLEY R.E. Electronic structure of the hollow-cage  $M_8X_{12}$  clusters //J.Chem. Phys. - 1993. - Vol. 99. - P. 5301-5305.

9. ФЛАРРИ Р. Группы симметрии. Теория и химические приложения. - М.: Мир, 1983.

10. ГАНТМАХЕР Ф.Р. Теория матриц. - М.: Наука, 1967.

11. КУРОШ А.Г. Курс высшей алгебры. - М.: Наука, 1968.

Поступила в ред.-изд.отд.

15 ноября 1994 года