XIV. FIATAL MŰSZAKIAK TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKA

Kolozsvár, 2009. március 26-27.

FULLERÉN SZERKEZETEK LOKÁLIS TOPOLOGIAI ELEMZÉSE

Réti Tamás, Bitay Enikő, László István

Abstract

In order to classify fullerene structures a new method based on the generation of local topological graph invariants is presented. In this study fullerenes are considered as trivalent bifaced polyhedra. The method proposed is based on the combinatorial analysis of the first neighbor environments (coronas) of vertices and/or edges of trivalent bifaced polyhedra. Discriminating performance of novel topological descriptors have been tested on the set of C40 fullerene isomers.

Key words:

trivalent bifaced polyhedra, graph invariants, stability of fullerenes

Összefoglalás

Fullerének osztályozására egy új módszert ismertetünk, amely lokális topológiai gráf-invariánsok származtatásán alapul. Jelen cikkben a fulleréneket két különböző poligon-lappal rendelkező, trivalens poliédereknek tekintettük. A javasolt módszer alapját a csúcsokkal és/vagy élekkel közvetlenül szomszédos környezet (koronák) kombinatorikai elemzése képezi. Az újonnan származtatott topológiai jellemzők diszkriminációs képességét a C40 fullerén izomerek halmazán teszteltük.

Kulcsszavak:

trivalens kétlapú poliéderek, gráf invariánsok, fullerének stabilitása

1. Bevezetés

Fullerének lokális topológiai jellemzése az elmúlt évtized folyamán mindinkább az érdeklődés középpontjába került [1-9]. A témakörben folytatott kutatást alapvetően két törekvés motiválta: i) egyrészt a fullerén izomerek osztályozására (ekvivalencia-osztályokba való particionálására) hivatott hatékonyabb eljárások kidolgozása, ii) másrészt a fullerének stabilitásának előrejelzésére (predikciójára) alkalmas új módszerek kifejlesztése.

Jelen dolgozatban egy olyan általános eljárást ismertetünk, amely lehetőséget kínál új típusú, algebrailag független lokális topológiai jellemzők egy véges halmazának generálására.

Vizsgálataink során a fulleréneket a szokásosnál általánosabb értelemben definiáltuk, nevezetesen két-különböző poligon-lappal rendelkező trivalens poliédernek (trivalent bifaced polyhedron) tekintettük.

A javasolt új módszer sajátossága, hogy a lokális topológiai jellemzők származtatásához a poliédert reprezentáló síkbeli gráf ún. csúcskoronáinak illetve élkoronáinak strukturális (kombinatorikai)

elemzése szolgál alapul. A különböző csúcs- és élkoronák egy adott csúcs illetve él közvetlen (azaz csúcs- illetve élszomszédos) környezetét alkotó poligonok véges sorozatával egyértelműen jellemezhetők. Amint azt demonstrálni fogjuk, ezek előnyösen alkalmazhatók a poliéder csúcsok illetve élek lokális környezetének kvantitatív jellemzésére, következésképpen a fullerének modellezésére hivatott poliéderek osztályozására. A kidolgozott eljárás hatékonyságát egy kísérlet sorozat keretében teszteltük. C40 fullerén izomerek negyven-elemű halmazán végzett részletes vizsgálatok eredményei a javasolt módszer kiváló diszkriminációs képességét (discriminating performance) meggyőzően igazolták.

2. Fullerének modellezése trivalens kétlapú poliéderekkel

Amint a bevezetőben említettük, a fulleréneket trivalens kétlapú poliéderekkel (TK poliéderekkel) azonosítottuk. Ezekre érvényes az Euler-formula, nevezetesen az $F - M + V = 2$ összefüggés, ahol F , M és V jelöli rendre a poliéder lapjainak, éleinek és csúcsainak számát.

Jelölje $S(\alpha, \beta)$ a TK poliéderek azon részhalmazát, amelyeknek lapjai kizárólag α - és β -oldalszámmal jellemzett sokszögek, ún. α -poligonok és β -poligonok. Az α -poligonok oldalszáma nem lehet tetszőleges, bizonyítható, hogy α lehetséges értékei: 3, 4 vagy 5. Ebből adódik, hogy a TK poliéderek oldalszámaira a $3 \leq \alpha \leq 5$ és $\alpha < \beta$ egyenlőtlenségek érvényesek. Az 1. ábrán példaként hat különböző TK poliéder Schlegel-diagramját tüntettük fel, e poliéderek lapjait 3-, 4-, 5- illetve 6-szögek alkotják. Az 1.a. ábra gráfja a legkisebb TK poliédert, az ún. trianguláris prizmát illusztrálja, ennek 2 háromszög lapja és 3 négyszög lapja van. Az 1.e és 1.f ábrán bemutatott gráfok ún. izomereket reprezentálnak. Bár mindkét poliéder azonos számú négyszöget és hatszöget tartalmaz, ennek ellenére kombinatorikus szerkezetük különböző.

A fenti megfontolásokból következik, hogy az öt- és hatszögekből álló hagyományos fullerének az $S(5,6)$ halmaz elemeivel azonosíthatók. A strukturális izomerek számát a V csúcsszám egyértelműen meghatározza. Mint ismeretes, a $V=60$ szénatombból álló fullerén-izomerek száma 1812 [1].

A hagyományos fullerének topológiai szerkezetének számszerű jellemzésére számos kísérlet történt az elmúlt két évtizedben. A vonatkozó szakirodalom főként olyan topológiai invariánsokat ismertet, amelyeket gráfelméleti megfontolásokra támaszkodva definiáltak [2-9]. Ezek között a leginkább használatos az ún. N_p pentagon index, amely a szomszédos ötszögek közös éleinek száma. A pentagon index minimális értéke zérus, maximális értéke 30, és a tapasztalatok szerint sikeresen alkalmazható a fullerén-stabilitás predikciójára. Előfordulhat azonban, hogy a pentagon index nem eléggé szelektív. Ennek oka az, hogy különböző izomereket olykor azonos értékű pentagon index jellemez, nyilván ilyen esetekben a diszkrimináció lehetetlenné válik.

Korábbi vizsgálatok igazolták, hogy a hagyományos fullerén izomerek kombinatorikus jellemzésére egy ígéretes módszer, ha a csúcsok illetve az élek „közvetlen környezetét” elemezzük, azaz a csúcsok

illetve élek osztályozásához (diszjunkt részhalmazokba való particionálásához) a velük szomszédos sokszögek különböző lehetséges kombinációit tekintjük kiindulási alapnak [2].

1. ábra. Trivalens kétlapú poliéderek Schlegel-diagramjai

Amint a 2. ábrából is kitűnik, TK poliéderek esetében a csúcsokhoz elvileg négyféle környezet rendelhető hozzá, szokásos szóhasználatnál élve, négyféle csúcs-korona különböztethető meg. Jelölje $C(\alpha, \alpha, \alpha)$, $C(\alpha, \alpha, \beta)$, $C(\alpha, \beta, \beta)$ és $C(\beta, \beta, \beta)$ a négyféle csúcs-korona típust (2. ábra), továbbá $V_{\alpha\alpha\alpha}$, $V_{\alpha\alpha\beta}$, $V_{\alpha\beta\beta}$ és $V_{\beta\beta\beta}$ az egyes csúcskoronákhoz tartozó csúcsok számát. Nyilván ezekre fenn áll a $V = V_{\alpha\alpha\alpha} + V_{\alpha\alpha\beta} + V_{\alpha\beta\beta} + V_{\beta\beta\beta}$ összefüggés.

2. ábra. Négy lehetséges csúcskorona típus TK poliédereknél ($\alpha=5$ és $\beta=6$ eset)

Fullerének strukturális jellemzésére egy másik lehetséges módszer az éltípusok elemzésén illetve csoportosításán alapul. TK poliéderek esetében – amint azt a 3. ábra illusztrálja –, pontosan 9-féle éltípus (élszomszédos környezet) különböztethető meg.

3. ábra. Élkoronák 9 lehetséges típusa TK poliédereknél ($\alpha=5$ és $\beta=6$ eset)

Ez annak a következménye, hogy egy él környezetét pontosan négy (az élhez illeszkedő) sokszög alkotja. Más szóval, egy adott élhez egyértelműen hozzárendelhető α - és β - poligonok 9 lehetséges kombinációja közül az egyik. Szokásos terminológiával élve, az élekhez 9-féle élkorona tartozhat, ezekre a 3. ábrán rendre az $E_1, E_2, \dots, E_9$ megkülönböztető jelölés utal (3.ábra).

3. A topológiai jellemzők közötti összefüggések

Korábbi részletes vizsgálatokból arra következtettünk, hogy a csúcskoronához és az élkoronához rendelt topológiai paraméterek nem függetlenek egymástól. Jelölje $m_1=m(E_1), m_2=m(E_2), \dots, m_9=m(E_9)$ az $E_1, E_2, \dots, E_9$ élkoronához tartozó élek számát az $S(\alpha, \beta)$ típusú TK poliéderek esetében. Bizonyítható, hogy fenn állnak az alábbi azonosságok [10]:

$$V_{\alpha\alpha\alpha} = (2m_1 + m_2) / 3 \quad (1)$$

$$V_{\alpha\alpha\beta} = m_2 + 2m_3 \quad (2)$$

$$V_{\alpha\beta\beta} = 2m_7 + m_8 \quad (3)$$

$$V_{\beta\beta\beta} = (m_8 + 2m_9) / 3 \quad (4)$$

$$3V_{\alpha\alpha\alpha} + 2V_{\alpha\alpha\beta} + V_{\alpha\beta\beta} = \alpha F_\alpha \quad (5)$$

$$m_5 = 2m_2 + 4m_3 - 2m_4 \quad (6)$$

$$m_8 = \alpha F_\alpha - 2m_1 - 3m_2 - 4m_3 - 2m_7 \quad (7)$$

$$m_6 = \alpha F_\alpha - 2m_1 - 4m_2 - 6m_3 + m_4 = m_4 + 2m_7 + m_8 - m_2 - 2m_3 \quad (8)$$

$$m_9 = M - \sum_{k=1}^8 m_k = M - 2\alpha F_\alpha + 3m_1 + 4m_2 + 5m_3 + m_7 \quad (9)$$

ahol M a poliéder élszámát, F_α pedig az α -poligonok számát jelöli. A fenti összefüggéseket elemezve az alábbi következtetések adódnak:

i) A csúcskorona típusokat jellemző paraméterek ($V_{\alpha\alpha\alpha}, V_{\alpha\alpha\beta}, V_{\alpha\beta\beta}$ és $V_{\beta\beta\beta}$) közül csak kettő független, ezért a poliéderek osztályozásához elégséges a négy közül csak kettőt figyelembe venni, így például a ($V_{\alpha\alpha\alpha}, V_{\alpha\alpha\beta}$) paraméter párt használni.

ii) A kilenc élkorona paraméter ($m_1, m_2, \dots, m_9$) között mindössze öt olyan létezik, amely egymástól algebrailag független, ezek: m_1, m_2, m_3, m_4 és m_7 . Ez azt jelenti, hogy az utóbbiak ismeretében a többi négy, (nevezetesen az m_5, m_6, m_8, m_9 paraméter) már számítható a (6-9) egyenletek felhasználásával.

4. C₄₀ fullerén izomerek osztályozása topológiai invariánsok alapján

Egy kísérlet sorozat eredményeire támaszkodva tanulmányoztuk, hogy a fentebb ismertetett különböző topológiai invariánsok milyen „hatékonysággal” használhatók fel fullerén-izomerek osztályozására. Vizsgálatainkhoz a C₄₀ típusú fulleréneket választottuk, ezeknek pontosan 40 strukturális izomerje

létezik [1]. A számított topológiai invariánsokat, valamint ezek stabilitására jellemző keletkezési energiákat (Eb) az 1.táblázat összesíti [10].

1. táblázat. C40 fullerén izomerekre jellemző topológiai invariánsok valamint becsült keletkezési energiák (Eb)

Izomer	Topológiai paraméterek								Energia Eb [eV]
	m1	m2	m3	m4	m5	m7	Np	Ω	
C40:38	0	0	10	8	24	10	10	1,5455	-342,031
C40:39	0	0	10	10	20	10	10	1,5455	-341,631
C40:31	0	6	5	5	22	11	11	1,5000	-341,438
C40:29	0	6	5	6	20	11	11	1,5000	-341,345
C40:26	0	3	8	8	22	8	11	1,2500	-341,094
C40:24	0	3	8	9	20	8	11	1,2500	-341,022
C40:37	0	0	11	10	24	6	11	1,0833	-340,636
C40:40	0	12	0	0	24	12	12	1,4615	-340,580
C40:14	1	7	4	5	20	9	12	1,2308	-340,476
C40:36	0	0	11	10	24	5	11	1,0000	-340,431
C40:30	0	9	3	6	18	9	12	1,2308	-340,304
C40:25	0	6	6	8	20	7	12	1,0769	-340,277
C40:22	0	6	6	9	18	6	12	1,0000	-340,230
C40:35	0	0	11	10	24	5	11	1,0000	-340,196
C40:21	0	6	6	10	16	7	12	1,0769	-340,151
C40:27	0	6	6	8	20	6	12	1,0000	-340,126
C40:15	1	4	7	6	24	6	12	1,0000	-339,943
C40:17	1	10	2	3	22	7	13	1,0000	-339,884
C40:34	0	3	9	10	22	4	12	0,8462	-339,827
C40:28	0	6	6	9	18	7	12	1,0769	-339,777
C40:16	2	8	3	2	24	7	13	1,0000	-339,645
C40:20	0	3	9	12	18	3	12	0,7692	-339,627
C40:9	2	8	3	4	20	8	13	1,0714	-339,614
C40:10	1	7	5	8	18	5	13	0,8571	-339,558
C40:12	1	7	5	7	20	5	13	0,8571	-339,370
C40:13	1	7	5	8	18	4	13	0,7857	-339,347
C40:19	1	10	2	4	20	7	13	1,0000	-339,292
C40:23	0	6	7	12	16	3	13	0,7143	-338,690
C40:6	2	8	4	7	18	3	14	0,6667	-338,624
C40:18	1	10	3	6	20	4	14	0,7333	-338,341
C40:5	3	9	2	5	16	7	14	0,9333	-338,332
C40:32	0	12	2	8	16	2	14	0,6000	-338,270
C40:8	4	10	1	2	20	4	15	0,6875	-338,113
C40:33	0	12	2	8	16	4	14	0,7333	-337,922
C40:4	3	9	3	6	18	3	15	0,6250	-337,348
C40:7	2	11	2	6	18	3	15	0,6250	-337,330
C40:11	2	8	5	8	20	1	15	0,5000	-336,642
C40:2	4	10	2	6	16	2	16	0,5294	-336,489
C40:3	6	12	0	4	16	0	18	0,3684	-335,193
C40:1	10	10	0	0	20	0	20	0,3333	-333,806

Abból a célból, hogy a topológiai jellemzők „diszkriminációs képességét” számszerűen is minősíthessük, bevezettük az I_D diszkriminációs indexet. Ez utóbbi az $I_D = 100 \cdot N_C / N_t$ képlettel

definiált nem-negatív szám, ahol N_C az ekvivalencia-osztályok számát, N_t pedig a fullerén izomerek számát jelöli. (Ez esetben $N_t = 40$). Nyilván tökéletes mérvű diszkriminációról akkor beszélhetünk, ha $I_D = 100\%$. Az összehasonlító elemzésekből, amelyek négy módszer vizsgálatára terjedtek ki, az alábbi következtetésekre juthatunk:

a) A hagyományos N_p pentagon-indexet alkalmazva (ahol $N_p = m_1 + m_2 + m_3$), a 40 izomer 9 osztályba sorolható, a diszkriminációs index értéke $I_D = 100 \cdot 9 / 40 = 22.5\%$.

b) Az osztályozáshoz a (V_{555}, V_{556}) algebrailag független csúcsszámokat használva, $I_D = 100 \cdot 19 / 40 = 47.5\%$ adódott.

c) Az m_7 és N_p paraméterek felhasználásával konstruáltunk egy új topológiai invariánst (kétváltozós függvényt), amely

$$\Omega = \frac{7 + m_7}{1 + N_p} = \frac{7 + m_7}{1 + m_1 + m_2 + m_3} \quad (10)$$

képlettel definiált. Az Ω paraméterrel történő osztályozás eredményeként a diszkriminációs indexre $I_D = 100 \cdot 24 / 40 = 60.0\%$ adódott.

d) Végül az öt független élparaméterrel (m_1, m_2, m_3, m_4 és m_7) végezve az osztályozást, a 40 izomert 39 ekvivalencia osztályba lehetett particionálni, ami az $I_D = 100 \cdot 39 / 40 = 97.5\%$ eredményhez vezetett.

Nyilván nem meglepő, hogy az öt független élparaméter alkalmazásához fűződik a legjobb eredmény. Az is megállapítható, hogyha az m_1, m_2, m_3, m_4 és m_7 élparaméterek közül valamelyiket (bármelyiket) elhagynánk, ez mindenképp információ veszteséggel járna, azaz jelentős mértékben csökkenne a diszkrimináció hatékonysága. Ez könnyen belátható, amennyiben a 2. táblázatban foglalt C40:10, C40:10, és C40:10 izomerek 9 élparaméterét egymással összehasonlítjuk.

2. táblázat. Topológiai invariánsok öt különböző C40 fullerén izomerre vonatkozó értékei

Izomer	Topológiai paraméterek									
	m_1	m_2	m_3	m_4	m_5	m_6	m_7	m_8	m_9	N_p
C40:10	1	7	5	8	18	8	5	7	1	13
C40:12	1	7	5	7	20	7	5	7	1	13
C40:13	1	7	5	8	18	8	4	9	0	13
C40:35	0	0	11	10	24	4	5	6	0	11
C40:36	0	0	11	10	24	4	5	6	0	11

E három izomer közös sajátossága, – Schlegel-diagramjuk a 4. ábrán látható –, hogy az m_1, m_2, m_3, m_4 és m_7 paraméterek közül négy azonos, de az ötödik különböző. Tehát mind az öt paraméter alkalmazására szükség van, számuk csökkentése óhatatlanul a diszkriminációs képesség romlását eredményezné.

C40:10

C40:12

C40:13

4. ábra. Három különböző C40 fullerén izomer Schlegel-diagramja

Annak ellenére, hogy az élparaméterek diszkriminációs képessége meglehetősen jónak ítéltető, bizonyos korlátokkal ez esetben is számolni kell. A 2. táblázatban feltüntettük a C40:35 és C40:36 izomerek 9 élparaméterét is. Mint megállapítható, ezek teljesen azonosak. Ebből következik, hogy e két izomer ugyanazon ekvivalencia osztályba tartozik, ugyanis élparamétereik alapján egymástól meg nem különböztethetők.

5. Izomerek stabilitásának predikciója topológiai invariánsok felhasználásával

Az előző megfontolásokból adódik, izomerek stabilitásának megbízható előrejelzésére elsődlegesen azok a topológiai invariánsok a leginkább esélyesek, amelyeknek nagy a diszkriminációs képességük. A C_{40} izomerekre vonatkozó vizsgálatainkat kiterjesztettük az egyes topológiai invariánsok (N_p , Ω) valamint a stabilitásra jellemző keletkezési energiák (E_b) közötti kapcsolat elemzésére is [10].

Arra következtettünk, hogy az E_b energetikai jellemző és az Ω topológiai invariáns közötti kapcsolat egy szigorúan monoton $E_b = f(\Omega)$ függvénnyel approximálható (4. ábra). E közelítő függvényt egy harmadfokú polinom reprezentálja, amelynek négy ismeretlen együtthatóját szokásos módon a legkisebb négyzetek módszerével becsültük.

7. ábra. A keletkezési energia (E_b) és az Ω topológiai invariáns közötti sztochasztikus kapcsolat szemléltetése C40 izomerekre vonatkozóan

A vizsgálatokból egyrészt arra lehet következtetni, hogy a harmadfokú polinommal végzett approximáció pontossága jónak ítéltető ($R^2 = 0.9329$), másrészt a stabilitás előrejelzésére az Ω paraméter (illetve az Ω függvényeként konstruált polinom) hatékonyabb mint az Np pentagon index.

7. Következtetések

Egy általános eljárást ismertettünk algebrailag független lokális topológiai jellemzők származtatására. Ezek lehetőséget kínálnak egyrészt a fullerén izomerek osztályozására, másrészt a fullerének stabilitásának előrejelzésére. Vizsgálataink során a fulleréneket a szokásosnál általánosabb értelemben definiáltuk, nevezetesen két-különböző poligon-lappal rendelkező trivalens poliédernek tekintettük. A javasolt új módszer sajátossága, hogy a lokális topológiai jellemzők származtatásához a poliédert reprezentáló síkbeli gráf ún. csúcskoronáinak illetve élkoronáinak strukturális (kombinatorikai) elemzése szolgál alapul. A kidolgozott eljárás hatékonyságát egy átfogó kísérlet sorozat keretében teszteltük. C40 fullerén izomerek negyven-elemű halmazán végzett részletes vizsgálatok eredményei a javasolt módszer kiváló diszkriminációs képességét meggyőzően igazolták.

Irodalom

- [1] P. W. Fowler and D. E. Manolopoulos: *An Atlas of Fullerenes*, Calendron Press, Oxford, 1995.
- [2] A.T. Balaban, X. Liu, D.J. Klein, D. Babic, T.G. Schmalz, W.A. Seitz and M. Randic, *Graph Invariants for Fullerenes*, J. Chem. Comput. Sci. 1995, Vol.35, p. 396-404.

- [3] T. Reti and I. Zsoldos: *A Possible Extension of the Aboav-Weaire Law*, Materials Science Forum, (2005), Vol. 473-474, pp. 389-398.
- [4] E. Albertazzi, C. Domene et al: *Pentagon adjacency as a determinant of fullerene stability*, Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 1, (1999) p. 2913-2918.
- [5] P.W. Fowler: *Resistance Distances in Fullerene Graphs*, Croat. Chem. Acta, Vol. 75 (2002) p. 401-408.
- [6] F. Torrens: *Computing the Permanent of the Adjacency Matrix for Fullerenes*, Internet Electronic Journal of Molecular Design, Vol. 1 (2002) p. 351-359.
- [7] S. Fajtlowitz and C.E. Larson: *Graph-theoretical independence as a predictor of fullerene stability*, Chemical Physics Letters, Vol. 377 (2003) p. 485-490.
- [8] M. F. Dinca, S. Ciger et al.: *Stability Prediction of C_{40} Fullerenes*, Carpathian J. Math. Vol. 20 (2004) No.2, p. 211-221.
- [9] T. Doslic: *Bipartivity of fullerene graphs and fullerene stability*, Chemical Physics Letters, Vol. 412 (2005) p. 336-340.
- [10] I. Laszló and T. Reti: Publikálás alatt

Réti Tamás

Budapest Polytechnic, Budapest
H-1081 Budapest, Népszínház u. 8, Hungary
E-mail: Reti.tamas@bgk.bmf.hu

Bitay Enikő

Sapientia – Erdélyi Magyar Tudományegyetem
Műszaki és Humántudományok Kar, Marosvásárhely
E-mail: ebitay@gmail.com

László István

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Intézet
H-1521 Budapest
E-mail: Laszlo@eik.bme.hu