FIATAL MŰSZAKIAK TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKA XIX.

Kolozsvár, 2014. március 20–21.

FULLERÉN TÍPUSÚ MOLEKULÁK STRUKTURÁLIS JELLEMZÉSE

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF FULLERENE- LIKE MOLECULES

RÉTI Tamás⁽¹⁾, LÁSZLÓ István⁽²⁾, FRIED Zoltán⁽³⁾

(1),(3) Óbudai Egyetem, Bánki Donát Gépész és Biztonságtechnikai Mérnöki Kar, H-1081 Magyarország, Budapest, Népszínház u. 8. Telefon: +36-1-666-5301; reti-tamas@bgk.uni-obuda.hu

(2)Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizika Intézet, laszlo@eik.bme.hu

Abstract

To classify quantitatively the topological structure of all carbon fullerene molecules (fullerene graphs) we suggest novel topological indices. It is demonstrated that the method proposed can be successfully applicable to the topological characterization of fullerene-like molecules.

Keywords: fullerene, graph, topological index, stability.

Összefoglalás

Karbon atomokat tartalmazó fullerén molekulák strukturális jellemzésére egy módszert javasolunk, amely új típusú topológiai indexek használatán alapul. A C₃₆ izomerekkel végzett összehasonlító vizsgálatok igazolták, hogy a javasolt eljárás sikeresen alkalmazható a fullerén típusú molekulák szerkezetének topológiai jellemzésére.

Kulcsszavak: fullerén, gráf, topológiai index, stabilitás.

1. Bevezetés

A fullerének karbon atomok alkotta óriás molekulák, amelyeknek vizsgálata az elmúlt évtizedben különösképpen az érdeklődés középpontjába került. A fulleréneket egyaránt szokás konvex poliéderekkel, illetve ezek síkbeli gráfjaival modellezni [1,2]. A fullerén típusú molekulák gráfelméleti mennyiségekkel való számszerű jellemzése azért is fontos kutatási terület, mert alkalmasan definiált topológiai invariánsok felhasználásával az egyes izomerek relatív stabilitására (fizikai létezésére) is következtethetünk.

Vizsgálataink során a fulleréneket poliéderekkel (illetve síkbeli poliéder-gráfokkal) modelleztük, amelyeknek lapjait 4-, 5, 6- és 7-szögek alkotják. Öt különböző topológiai jellemzőt definiáltunk, majd elemeztük és összehasonlítottuk ezek diszkriminációs képességét. Az összehasonlító tesztek céljára C₃₆ fullerének 15 izomerjét választottuk, de vizsgálatinkat kiterjesztettük két nem-tradicionális izomerre is, amelyek egyetlen 4-szöget, illetve egyetlen 7-szöget tartalmaztak.

2. Új típusú topológiai indexek

Poliéder gráfra érvényes az Euler-formula, nevezetesen az $|V| - |E| + F = 2$ összefüggés, ahol F a poliéder lapjainak, $|V|$ és $|E|$ pedig csúcsainak valamint éleinek száma. E poliéderek, illetve gráfjaiknak sajátossága, hogy minden csúcsban pontosan 3 él találkozik, azaz gráfjaik 3-regulárisak. Mint ismeretes, k darab karbon atomot (csúcspontot) tartalmazó C_k fullerén minden $k \geq 20$ páros egész szám esetében létezik, kivéve ha $k=22$.

A klasszikus (tradicionalis) C_k fullerének lapjai kizárólag ötszögek és hatszögek, pontosan 12 darab ötszöget és $(k-20)/2$ darab hatszöget tartalmaznak [1]. A gyakorlatban egy lehetséges fullerén-izomer stabilitásának predikciójára leginkább az N_p ún. pentagon-indexet alkalmazzák, ezen topológiai invariáns azonos az egymással él mentén érintkező ötszögek közös éleinek számával [1,2]. A pentagon index előnye, hogy számítása egyszerű, hátránya azonban, hogy diszkriminációs képessége azonban meglehetősen korlátozott. Vizsgálatainkban 5 új típusú topológiai invariánst definiáltunk, diszkriminációs képességük minősítésre összehasonlító elemzéseket végeztünk. A javasolt új módszer jellemzője, hogy az 5 új topológiai invariánst a fullerén-gráfok duális gráfjain értelmeztük, mégpedig a gráfok ún. Zágráb indexeinek felhasználásával [3,4].

Jelölje uv a G gráf egy élet, $d(u)$ pedig a gráf egy tetszőleges u csúcsának a fokszámát. Egy G gráf első és második Zágráb indexét ($M_1(G)$ és $M_2(G)$) az alábbi formulákkal szokás definiálni [8,9]:

$$M_1 = M_1(G) = \sum_{u \in V(G)} d^2(u) \quad \text{and} \quad M_2 = M_2(G) = \sum_{uv \in E(G)} d(u)d(v).$$

Itt jegyezzük meg, hogy egy tradicionalis C_k fullerén duális gráfja pontosan $n_5=12$ darab ötfokú csúcsot és $n_6=(k-4)/2$ darab hatfokú csúcsot tartalmaz. Amennyiben egy fullerén nem tradicionalis szerkezetű, akkor duális gráfja tartalmazhat még n_4 darab 4-fokú és n_7 darab 7-fokú csúcsot is. Ez esetben az 5- és 6-fokú csúcsok száma az alábbi képlettek számítható:

$$n_5 = 12 - 2n_4 + n_7 \quad (1)$$

$$n_6 = (k + 2n_4 - 4n_7 - 20)/2 \quad (2)$$

A fentiekben vázolt koncepció alapján egy G poliéder-gráf strukturális jellemzésére az alábbi 5 topológiai invariánst definiáltuk:

$$\Phi = \Phi(G) = \frac{2M_2(G)}{M_1(G)} \quad (3)$$

$$\Omega = \Omega(G) = \sqrt{\frac{M_2(G)}{|E(G)|}} \quad (4)$$

$$IRM = IRM(G) = M_2(G) - \frac{4|E(G)|^3}{|V(G)|^2} \quad (5)$$

$$IRZ = IRZ(G) = \sqrt{\frac{M_2(G)}{|E(G)|}} - \frac{2|E(G)|}{|V(G)|} \quad (6)$$

$$IRD = IRD(G) = \sum_{u \in V(G)} d^3(u) - 2M_2(G) \quad (7)$$

Ezen topológiai invariánsok mindegyike a Zágráb indexek függvénye, közülük a $\Phi(G)$ és $\Omega(G)$ indexek bizonyos esetekben a G gráf spektrál-rádiuszának egy lehetséges approximációjának tekinthetők. Ami az $IRM(G)$, $IRZ(G)$ és $IRD(G)$ nem-negatív mennyiségeket illeti, ezek az ún. irregularitási indexek családjába tartoznak, közös jellemzőjük, hogy értékük akkor és csak akkor zérus, ha a gráf reguláris.

3. Fullerén izomerek strukturális jellemzése

Amennyiben a fenti 5 topológiai invariáns számítását a hagyományos, azaz 5-szög és 6-szög lapok határolta C_k izomerek C_k^{dual} duális gráfjaira korlátozzuk, akkor speciális esetként az alábbi összefüggések adódnak eredményül:

$$|E(C_k^{\text{dual}})| = 3k/2$$

$$|V(C_k^{\text{dual}})| = (k+4)/2$$

$$M_1(C_k^{\text{dual}}) = 18k - 60$$

$$M_2(C_k^{\text{dual}}) = 54k + Np - 360$$

$$\sum_{u \in V(C_k^{\text{dual}})} d^3(u) = 108k - 660$$

Hagyományos C_k izomerekre vonatkozóan a fentebbi (3-7) formulák az egyszerűsödnek:

$$\Phi_d = \Phi(C_k^{\text{dual}}) = \frac{2M_2(C_k^{\text{dual}})}{M_1(C_k^{\text{dual}})} = \frac{54k + Np - 360}{9k - 30} < \rho(C_k^{\text{dual}}) < 6$$

$$\Omega_d = \Omega(C_k^{\text{dual}}) = \sqrt{\frac{M_2(C_k^{\text{dual}})}{|E(C_k^{\text{dual}})|}} = \sqrt{\frac{2M_2(C_k^{\text{dual}})}{3k}} = \sqrt{\frac{2(54k + Np - 360)}{3k}}$$

illetve a háromféle irregularitási indexre, az alábbi képletek adódnak:

$$IRM_d = IRM(C_k^{\text{dual}}) = M_2(C_k^{\text{dual}}) - \frac{4|E(C_k^{\text{dual}})|^3}{|V(C_k^{\text{dual}})|^2} = M_2(C_k^{\text{dual}}) - \frac{54k^3}{(k+4)^2}$$

$$IRM_d = 54k + Np - 360 - \frac{54k^3}{(k+4)^2}$$

$$IRZ_d = IRZ(C_k^{\text{dual}}) = \sqrt{\frac{M_2(C_k^{\text{dual}})}{|E(C_k^{\text{dual}})|}} - \frac{2|E(C_k^{\text{dual}})|}{|V(C_k^{\text{dual}})|} = \sqrt{\frac{2M_2(C_k^{\text{dual}})}{3k}} - \frac{6k}{k+4}$$

$$IRZ_d = \sqrt{\frac{2(54k + Np - 360)}{3k}} - \frac{6k}{k+4}$$

$$IRD_d = IRD(C_k^{\text{dual}}) = \sum_{u \in V(C_k^{\text{dual}})} d^3(u) - 2M_2(C_k^{\text{dual}}) = 60 - 2Np$$

4. Topológiai indexek diszkriminációs képességének tesztelése

Az 5 topológiai index diszkriminációs képességét a C36 fullerén-izomerek egy véges halmazán teszteltük. A C36 típusú fulleréneknek pontosan 15 izomerje létezik, ezek pentagon indexe 12 és 18 között változik. Az energetikai számítások [1,2] arra utalnak, hogy közülük a C36:14 izomer a legstabilabb, ezt követi a C36:15 izomer, a legkevésbé stabil a C36:2 izomer. A pentagon indexekből arra következtethetünk, hogy C36:14 és C36:15 izomerek pentagon indexe a legkisebb, $Np=12$, míg a C36:2 izomeré a legnagyobb, nevezetesen $Np=18$.

A számítások eredményét az 1. táblázat összesíti. A táblázat utolsó oszlopában az elméleti fizikai modell alapján számított, a [2] szakirodalmi forrásból származó ΔE_D energia adatokat is feltüntettük. Ezek nem-negatív mennyiségek és relatív stabilitási sorrendet jellemzik, nevezetesen minél kisebb ΔE_D értéke, annál stabilabbnak tekinthető az adott izomer. Vizsgálatunkat két nem-tradicionális fullerén-izomerre is kiterjesztettük. Az 1. ábra alapján megállapítható, hogy a C36(4) izomer sajátossága, hogy a négyszöget kizárólag hatszögek határolják, míg a C36(7) izomer esetében a hétszög kizárólag ötszögekkel szomszédos.

1. Táblázat Számított topológiai paraméterek és relatív stabilitási energiák

Izomer	Topológiai paraméterek						Energia ΔE_D (kJ/mol)
	Φ_d	Ω_d	IRM_d	IRZ_d	IRD_d	N_p	
C36:14	5.4286	5.4365	21.36	0.0365	36	12	0.00
C36:15	5.4286	5.4365	21.36	0.0365	36	12	11.60
C36:12	5.4320	5.4382	22.36	0.0382	34	13	41.70
C36:9	5.4320	5.4382	22.36	0.0382	34	13	43.90
C36:11	5.4320	5.4382	22.36	0.0382	34	13	72.40
C36:1	5.4422	5.4433	25.36	0.0433	28	16	329.90
C36:2	5.4490	5.4467	27.36	0.0467	24	18	466.40
C36(4)	5.4441	5.4535	31.360	0.0535	46	10	118.10
C36(7)	5.4407	5.4518	30.360	0.0518	54	16	165.70

1. ábra Nem-tradicionális C36 izomerek Schlegel-diagramjai: egyetlen négyszöget tartalmazó C36(4) izomer (1a), és egyetlen hétszöget tartalmazó C36(7) izomer (1b).

4. Összefoglalás, következtetések

Vizsgálatainkból arra következtettünk, hogy a Φ_d , Ω_d , IRM_d és IRZ_d indexek lényegében egyforma hatékonysággal használhatók az izomerek strukturális jellemzésére, valamint stabilitásuk predikciójára is, mindegyikük szoros korrelációt mutat a stabilitásra jellemző energia értékekkel. Összehasonlítva a hagyományos és nem-tradicionális a C36(4) és C36(7) izomereket, úgy tűnik, az utóbbiak stabilitás szempontjából kevésbé kedvező topológiai szerkezettel rendelkeznek. Igazán meglepő az IRD_d index azon furcsa tulajdonsága, hogy ez esetben a stabilitási sorrend előrejelzésében teljesen ellentétes tendencia érvényesült. A várakozással teljesen ellentétben, a hagyományos fullerének között leginkább stabilnak vélt C36:14 és C36:15 izomerekre kapjuk az IRD_d index maximális értékét ($IRD_d = 36$), míg a legkevésbé stabil C36:2 izomerre az IRD_d index minimuma ($IRD_d = 24$) adódik eredményül.

Irodalom

- [1] P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, Clarendon Press, Oxford, 1995.
- [2] P. W. Fowler, T. Heine et al., *C36, a hexavalent building block for fullerene compounds and solids*, Chem. Phys. Lett. Vol. 300 (1999) p.369-378.
- [3] N. Trinajstić, *Chemical Graph Theory*, 2nd revised ed. CRC Press, Boca Raton, USA, 1992.
- [4] I. Gutman, K. Ch. Das: *The first Zagreb indices 30 years after*, MATCH Commun. Math. Comput. Chem. Vol. 50 (2004) p. 83-92.