

FULLERÉN IZOMEREK STRUKTURÁLIS JELLEMZÉSE GLOBÁLIS TOPOLOGIAI GRÁF-INVARIÁNSOKKAL

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF FULLERENE ISOMERS USING GLOBAL TOPOLOGICAL GRAPH INVARIANTS

Réti Tamás¹, Felde Imre²

¹Óbudai Egyetem, Bánki Donát Gépész és Biztonságtechnikai Mérnöki Kar, Anyagtudományi és Gyártástechnológiai Intézet 1086 Budapest, Népszínház utca 8. Telefon / Fax: +36-1-666-5386, levelezési cím, reti.tamas@bgk.uni-obuda.hu

²Óbudai Egyetem, Neumann János Informatikai Kar, Biomatika Intézet, 1034 Budapest, Bécsi út 96/B. Telefon/ Fax: +36-1-666-5528, levelezési cím, felde.imre@nik.uni-obuda.hu

Abstract

In structural chemistry, fullerene-like molecules are considered as polyhedra or planar polyhedral graphs having only pentagonal and hexagonal faces. To characterize the topological structure of fullerene molecules, a novel approach is presented. The method proposed is based on the following concept: As a first step we consider the dual of the traditional fullerene graph, and as a second step, from the adjacency matrix of the corresponding dual graph, global topological invariants denoted by $F(Q)$ are constructed. Performing comparative tests on the sets of dual graphs of C_{40} fullerenes, it is verified that the topological index $F(4)$ defined on the set of corresponding dual graphs can be successfully used for the quantitative structural characterization of isomers.

Keywords: fullerenes, isomers, graphs, topological descriptors

Összefoglalás

A szerkezeti kémiában, a fullerén típusú molekulákat általában poliédereknek illetve síkbeli gráfoknak szokás tekinteni, amelyek 5- és 6-oldalú sokszögeket tartalmaznak. A fullerén molekulák topológiai szerkezetének jellemzésére egy új típusú módszert ismertetünk. A javasolt módszer a következő koncepción alapul: Első lépésben a hagyományos fullerén-gráf duális gráfját generáljuk, majd a második lépésben a duális gráf szomszédossági mátrixából kiindulva, az $F(Q)$ globális invariánsokat származtatjuk. A C_{40} fullerén izomerek duális gráfjainak halmazán végzett összehasonlító vizsgálatok igazolták, hogy az $F(4)$ topológiai index eredményesen alkalmazható az izomerek kvantitatív szerkezeti jellemzésére.

Kulcsszavak: fullerének, izomerek, gráfok, topológiai jellemzők.

1. Bevezetés

A fullerének karbon-bázisú óriás molekulák, topológiai szerkezetük síkbeli gráfokkal vagy poliéderekkel modellezhető [1]. Az elmúlt évtized folyamán a témakörben folytatott kutatást alapvetően két törekvés motiválta: i) egyrészt a fullerén izomerek osztályozására alkalmas hatékonyabb eljárások kidolgozása, ii) másrészt stabilitásuk predikciójára hivatott új, megbízhatóbb módszerek kifejlesztése [2-6].

A következőkben fullerének szerkezeti jellemzésére egy módszert ismertetünk, amely lehetőséget nyújt a fullerén-gráfok strukturális jellemzésre alkalmas új típusú, ún. globális topológiai invariánsok származtatására. Ez utóbbiak definiálásához egy adott fullerén-izomer duális gráfja szolgál kiindulásul, amely kizárólag 5- és 6-fokú csúcsokat tartalmaz. Jelölje C_k a k csúcsszámú fullerén-izomer gráfját. Mint ismeretes a C_k fullerén $k \geq 22$ esetében létezik, ahol k páros szám. A C_k fullerén gráfja $F_5=12$ számú ötszöget, és $F_6=(k/2)-10$ számú hatszöget tartalmaz. Azonos k csúcsszámú fullerénnek több, szerkezetileg különböző izomerje létezhet.

2. Globális topológiai gráf-invariánsok származtatása

Jelölje C_k^{dual} a megfelelő duális gráfot, és $A=A(C_k^{dual})$ pedig ennek szomszédossági mátrixát. Adott fullerén-izomer szerkezeti jellemzésére hivatott $F(Q)$ topológiai invariánsokat a C_k^{dual} duális gráf szomszédossági mátrixa A^q hatványainak felhasználásával az alábbi képlettel definiáltuk:

$$F(Q) = \frac{1}{n(C_k^{dual})} \sum_{q=1}^Q j^T A^q j = \frac{1}{n(C_k^{dual})} \sum_{q=1}^Q W_q$$

A fenti formulában $n = n(C_k^{dual})$ a duális gráf csúcsszáma, j az n -komponensű egységvektor, míg W_q mennyiségek a gráfelméletbe „walk numbers” néven ismert topológiai invariánsok [7].

Amennyiben Q nem nagyobb 4-nél, az $F(Q)$ topológiai invariáns számítása nem igényli a duális gráf A szomszédossági mátrixának, illetve A^q ($q=1,2,3,4$) hatványainak előzetes meghatározását. Igazolható ugyanis, hogy a C_k^{dual} duális gráfokra vonatkozóan a $W_q = j^T A^q j$ mennyiségek ($k=1, 2, 3$ és 4 esetében) az alábbi formulákkal számíthatók:

$$W_1(C_k^{dual}) = j^T A^0 j = n(C_k^{dual}) = (k + 4) / 2$$

$$W_2(C_k^{dual}) = j^T A j = 2m(C_k^{dual}) = 3k$$

$$W_3(C_k^{dual}) = j^T A^2 j = M_1(C_k^{dual}) = 18k - 60$$

$$W_4(C_k^{dual}) = j^T A^3 j = 2M_2(C_k^{dual}) = 2(54k + Np - 360)$$

Az n és m pozitív egész számok, amelyek a duális gráf csúcs- illetve élszámát jelölik, az M_1 és M_2 mennyiségek pedig azonosak az első és második Zágráb index néven ismert globális topológiai mennyiségekkel [8-11].

Az Np az eredeti C_k fullerén gráf ún. pentagon indexe. Ez egy nem-negatív egész szám, azonos az egymással szomszédos ötszöglapok közös oldalszámával, és mint ismeretes, számértéke a $(0 \leq Np \leq 20)$ intervallumba esik [1]. A fenti képleteket felhasználva, a C_k^{dual} duális gráf $F(4)$

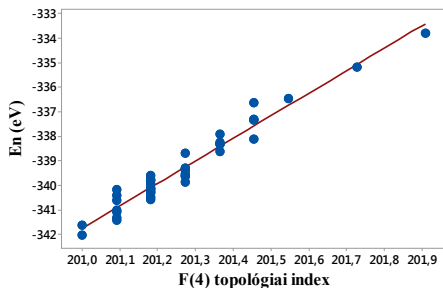
globális topológiai indexének számítása az alábbi

$$F(4) = \frac{1}{n(C_k^{\text{dual}})} \sum_{q=1}^4 W_q(C_k^{\text{dual}}) = 1 + \frac{2}{(k+4)} \{129k + 2Np - 780\}$$

formulára egyszerűsödik.

3. Alkalmazási példa: C₄₀ fullerén izomerek topológiai jellemzése

A fenti megfontolások alapján konstruált F(4) globális topológiai deskriptor gyakorlati alkalmazásának demonstrálására a C₄₀ fullerén-izomerekre vonatkozóan végeztünk vizsgálatokat. A C₄₀ fulleréneknek éppen 40 darab izomerje létezik, ezek Np pentagon indexe a (10-20) intervallumba esik [4]. Meghatároztuk az egyes izomerek stabilitására jellemző E_n (eV) energetikai paramétereket is, és elemeztük ez utóbbi és a F(4) topológiai index közötti kapcsolatot. Az E_n energetikai paraméter számítása a Density Functional Tight-Binding (DFTB) modell felhasználásával történt [12]. Ismeretes, hogy egy fullerén izomer annál stabilabbnak tekinthető, minél kisebb E_n értéke. Az E_n energetikai paraméter és az F(4) index közötti összefüggést az alábbi ábra diagramja szemlélteti.



A diagramból kitűnik, hogy a két mennyiség között egyértelmű lineáris

jellegű összefüggés mutatkozik, ezt támasztja alá az adatpárok illeszkedésének szorosságát számszerűen is minősítő determinációs együttható ($R^2=0.954$) kimagasló értéke.

A kapcsolat lineáris jellege annak tulajdonítható, hogy az F(4) topológiai invariáns az Np pentagon index lineáris függvénye.

Ebből adódó felismerés, hogy az F(4) index alapján megbízható módon következtethetünk az izomerek stabilitási sorrendjére: következésképpen azok az izomerek a leginkább stabilisak, amelyekre nézve kis értékű F(4) index adódik. Az F(4) index minimális értéke a C40:38 és C40:39 izomerekhez tartozik, a szakirodalom szerint a 40 izomer közül éppen ezek tekinthetők a leginkább stabilnak [2,3,4]. Az F(4) index maximális értékét a C40:1 izomerre kapjuk, ez a legkevésbé stabil az energetikai számítások szerint.

Szakirodalmi hivatkozások

- [1] P. W. Fowler and D. E. Manolopoulos: *An Atlas of Fullerenes*, Calendron Press, Oxford, 1995.
- [2] E.E.B. Campbell, P.W. Fowler, D. Mitchell and F. Zerbetto: *Increasing cost of pentagon adjacency for larger fullerenes*, Chem. Phys. Lett., 250, 1996, 544-548.
- [3] E. Albertazzi, C. Domene, P.W. Fowler, T. Heine, G. Seifert, C. Van Alsenoy, F. Zerbetto: *Pentagon adjacency as a determinant of fullerene stability*, Phys. Chem. Chem. Phys. 1, 1999, 2913-2918.
- [4] P. W. Fowler: *Resistance Distances in Fullerene Graphs*, Croat. Chem. Acta, 75, 2002, 401-408.
- [5] T. Réti, I. László, A. Graovac: *Local combinatorial characterization of fullerenes*, in: F. Cataldo, A. Graovac, O. Ori, (Eds.) *The Mathematics and Topology of Fullerenes*, Spinger Dordrecht, 2011, 61-83.
- [6] T. Došlić, T. Réti, D. Vukičević: *On the Vertex Degree Indices of Connected Graphs*, Chem. Phys. Lett. 512, 2011, 283-286.

- [7] N. Biggs: *Algebraic Graph Theory*, Cambridge University Press, 1974.
- [8] I. Gutman, N. Trinajstić: *Graph theory and molecular orbitals. Total π -electron energy of alternant hydrocarbons*, Chem. Phys. Lett. 17, 1972, 535-538.
- [9] S. Nikolić, G. Kovačević, A. Miličević, N. Trinajstić: *The Zagreb Indices 30 Years After*, Croat. Chem. Acta, 76, 2003, 113-124.
- [10] I. Gutman: *Degree-Based Topological Indices*, Croat. Chem. Acta, 86, 2013, 351-361.
- [11] B. Zhou: *Zagreb Indices*, MATCH Commun. Math. Comput. Chem. 52, 2004, 113-118.
- [12] D. Porezag et al.: *Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon*, Phys. Rev. B51, (1995) 12947-12957.

Köszönetnyilvánítás

A tanulmány a TÉT_12_MX-1-2013-0001 és az "International S and T Cooperation Program of China, Granted No. 2014DFG72020" projektek támogatásával valósult meg.