

XV. FIATAL MŰSZAKIAK TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKA

Kolozsvár, 2010. március 25-26.

NEM-TRADICIONÁLIS FULLERÉN IZOMEREK TOPOLÓGIAI STRUKTÚRÁJÁNAK JELLEMZÉSE

RÉTI Tamás, BITAY Enikő, FRIED Zoltán

Abstract

In order to characterize and classify the so-called non-classical fullerene structures a new method is presented. In this study the non-classical fullerenes are considered as simple (trivalent) polyhedra composed of squares, pentagons, hexagons and heptagons. The method proposed is based on the use of a novel topological index Q_U calculated from the local topological parameters of edge-neighbor polygons. Discriminating performance of Q_U has been tested on a preselected set of C_{36} fullerene isomers.

Key words:

non-conventional fullerenes, polyhedral graphs, stability prediction of fullerenes

Összefoglalás

Nem-tradicionális fullerének topológiai szerkezetének jellemzésére egy új módszert ismertetünk, amely lokális topológiai gráf-invariánsok származtatásán alapul. Jelen cikkben a nem-tradicionális fulleréneket négy-, öt-, hat- és hétszögekből álló trivalens poliédereknek tekintjük. Ezek strukturális jellemzésére és osztályozására egy új topológiai indexet (Q_U) definiáltunk. A javasolt új topológiai index diszkriminációs képességét a C_{36} fullerén-izomerek egy adott véges halmazán teszteltük.

Kulcsszavak:

nem-tradicionális fullerének, poliéder-gráfok, fullerének stabilitásának predikciója

1. Bevezetés

Az elmúlt évtized folyamán mindinkább az érdeklődés középpontjába került az ún. nem-tradicionális (non-classical) fullerének topológiai struktúrájának kvantitatív jellemzése [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 stabilitásuk predikciójára hivatott új, megbízhatóbb módszerek kifejlesztése.

Jelen dolgozatban a nem-tradicionális fulleréneket olyan egyszerű (trivalens) poliédereknek tekintjük, amelyek négy-, öt-, hat- és hétszögekből állnak. Ezek strukturális jellemzésére és osztályozására egy új topológiai indexet (Q_U) definiáltunk. A javasolt új topológiai index diszkriminációs képességét a C_{36} fullerén-izomerek egy adott véges halmazán teszteltük.

2. Egy új topológiai index

Tekintettel arra, hogy a nem-tradicionális fulleréneket egyszerű (trivalens) poliédereknek reprezentálják, ezért érvényes ezekre az Euler-formula, nevezetesen $V-M+F=2$, ahol V , M és F rendre a poliéder csúcsainak, élleinek és lapjainak száma. Továbbá minden egyszerű poliéderre fenn állnak

$$3V = 2M = \sum_r rV_r = \sum_n nf_n \quad (1)$$

$$\sum_n f_n (6 - n) = 12 \quad (2)$$

$$M = \sum_n \sum_{k \leq n} e(n, k) \quad (3)$$

azonosságok, ahol f_n az n -oldalú poligonok száma, V_r az r -valenciájú csúcsok száma, az $e(n, k) = e(k, n)$ mennyiség pedig azon élek számával azonos, amelyekben n - és k -oldalszámú poligonok találkoznak. A fentiekből következik, hogy $n=4, 5, 6$ és 7 -szögeket tartalmazó egyszerű poliéderek esetében, amennyiben a 4 - és 7 -szögek száma már adott, az 5 - és 6 -szögek száma az alábbi képletekkel számítható:

$$f_5 = 12 - 2f_4 + f_7 \quad (4)$$

$$f_6 = (V + 2f_4 - 4f_7 - 20) / 2 \quad (5)$$

A poliéderrel reprezentált nem-tradicionális fullerének strukturális jellemzésére a

$$Q_U = \frac{EU_1}{FU_2} \quad (6)$$

topológiai indexet definiáltuk, amelyben az U_1 és U_2 paraméterek az

$$U_1 = \sum_n n^2 f_n \quad (7)$$

$$U_2 = \sum_n \sum_{k \leq n} e(n, k) nk \quad (8)$$

képletekkel számíthatók. A (6-8) összefüggések általános érvényűek abban az értelemben, hogy tetszőleges poliéderre értelmezhetők. Könnyű belátni, hogy amennyiben a poliédert azonos n_A oldalszámú sokszögek alkotják (ahol n_A lehetséges értékei $3, 4$ vagy 5), eredményül a $Q_U = 1$ azonosságot kapjuk. A (6-8) formulák speciális alakra egyszerűsödnek, ha ezeket a hagyományos, kizárólag 5 - és 6 -szögekből álló C_n fullerénekre alkalmazzuk, (ahol $n \geq 20$ és $n \neq 22$ a fullerén csúcsainak száma). Felhasználva az

$$M = 3n / 2 = e(5, 5) + e(5, 6) + e(6, 6) \quad (9)$$

és

$$M = 3n / 2 = e(6, 6) - e(5, 5) + 60 \quad (10)$$

összefüggéseket, speciális esetként

$$U_1 = 18n - 60 \quad (11)$$

$$U_2 = 54n + Np - 360 \quad (12)$$

$$Q_U = \frac{EU_1}{FU_2} = \left(\frac{3n}{4+n} \right) \left(\frac{18n-60}{54n+Np-360} \right) \quad (13)$$

adódik, ahol $Np=e(5,5)$ az ún. pentagon index. Az Np pentagon index a fullerén azon éleinek száma, amelyeket két szomszédos ötszög alkot. Mint ismeretes, a pentagon indexet, amelynek értéke 0 és 30 között változhat, a fullerén-stabilitás legfontosabb mérőszámaként tartják számon [9]. Egy fullerén izomert annál stabilabbnak tekintenek, minél kisebb a pentagon index értéke. Amint a (13) összefüggésből is kitűnik, Q_U szigorúan monoton csökkenő függvénye Np -nek. Ebből következik, hogy Q_U felhasználható a fullerén stabilitás predikciójára a hagyományos fullerének esetében. A következőkben megmutatjuk, hogy Q_U a nem-tradicionális izomerek esetében is alkalmasnak tűnik a stabilitás előrejelzésére.

3. C_{36} fullerén izomerek osztályozása a Q_U topológiai index felhasználásával

Egy kísérlet sorozat eredményeire támaszkodva tanulmányoztuk, hogy a fentebb bevezetett új topológiai index milyen „hatékonysággal” használható fel hagyományos és nem-hagyományos fullerén-izomerek osztályozására. Vizsgálatainkhoz a tradicionális C_{36} típusú fullerén izomereket, valamint ezek 4- illetve 7-szögekkel kiegészített módosulatait választottuk. Ezen izomerekre vonatkozóan a szakirodalomban [3,4,5,7] részletes adatok (topológiai paraméterek és stabilitásra jellemző energia-értékek) találhatók.

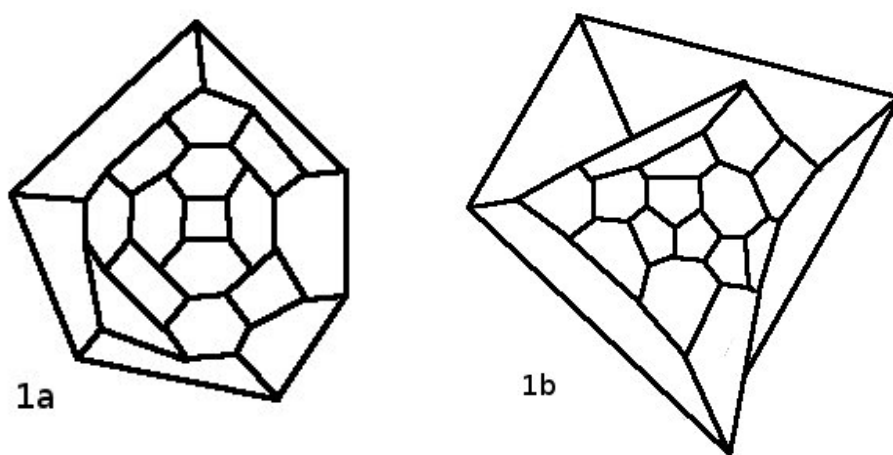
A kiválasztott C_{36} típusú fullerén izomerekre vonatkozó $e(n,k)$ topológiai paramétereket, a számított Q_U mennyiségeket, valamint a molekulák stabilitásra jellemző becsült relatív energiákat az 1.táblázat összesíti [5]. A táblázatban feltüntetett ΔE_D relatív energiák számítása a DFTB módszer (density-functional tight binding method) alkalmazásával történt [5].

1. táblázat C_{36} fullerén izomerekre jellemző topológiai invariánsok és becsült relatív energiák

Izomer	Topológiai paraméterek						ΔE_D kJ/mol
	e(4,6)	e(5,5)	e(5,6)	e(5,7)	e(6,6)	Q_U	
C36:14	-	12	36	-	6	0,9947	0,00
C36:15	-	12	36	-	6	0,9947	11,60
C36:12	-	13	34	-	7	0,9941	41,70
C36:9	-	13	34	-	7	0,9941	43,90
C36:11	-	13	34	-	7	0,9941	72,40
C36:1	-	16	28	-	10	0,9923	329,90
C36:2	-	18	24	-	12	0,9910	466,40
C36(4)	4	10	30	-	10	0,9919	118,10
C36(7)	-	16	26	7	5	0,9925	165,7

Az 1. táblázatban összesített adatokat elemezve, a következők megállapíthatók meg. A relatív energiaértékeket összehasonlítva, a 15 hagyományos izomer közül a C₃₆:14 a legstabilabb, ezt követi sorrendben a C₃₆:15 izomer. E két izomer pentagon indexe és Q_U topológiai indexe is azonos, nevezetesen N_p=12, illetve Q=0,9947. Ami a nem-tradicionális fulleréneket (azaz 4-szöget illetve 7-szöget is tartalmazó izomereket) illeti – mintegy 100 topológiailag különböző változatot megvizsgálva, arra következtettünk, hogy közülük a C₃₆(4), valamint a C₃₆(7) izomer a legstabilabb (lásd. 1. táblázat adatait).

Ez két izomerre jellemző, hogy mindössze egyetlen négyszöget, illetve egyetlen hétszöget tartalmaznak, spirálkódjuk 46666555565566656555 illetve 55565657565665556555 [5]. Schlegel-diagramjai az 1. ábra szemlélteti. A C₃₆(4) izomer sajátossága, hogy a négyszöget hatszögek határolják, míg a C₃₆(7) izomer esetében a hétszög kizárólag ötszögekkel szomszédos.



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

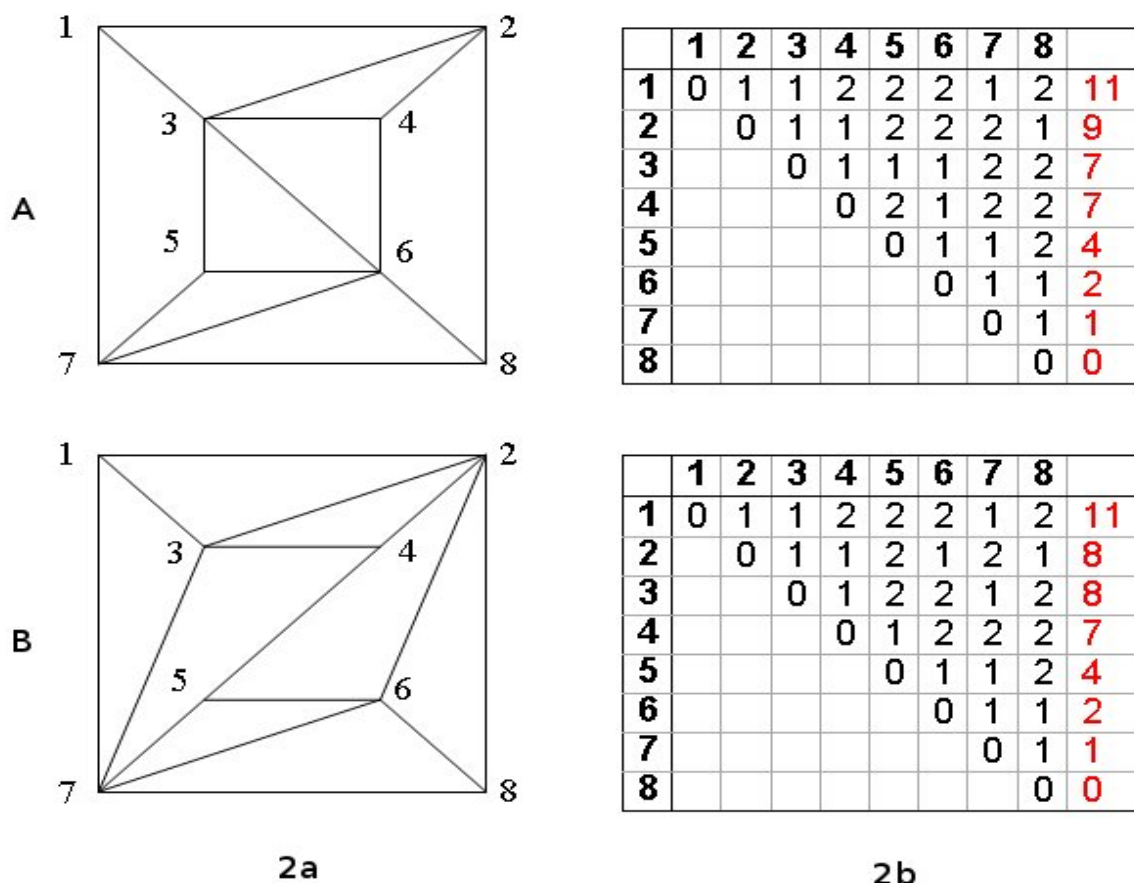
Amint a táblázati adatokból kitűnik, a 15 hagyományos C₃₆ fullerén között több olyan található, amely kevésbé stabilisnak tekinthető, mint a C₃₆(4) és a C₃₆(7) nem-tradicionális izomer. Fontos megállapítás, hogy a Q_U topológiai index értéke szoros korrelációt mutat az energiaértékekkel. Ebből a felismerésből adódik, hogy Q_U értékéből már következtetni lehet a nem-tradicionális izomerek stabilitására: nevezetesen, egy izomer annál stabilabbnak tekinthető, minél nagyobb Q_U értéke.

4. A Q_U topológiai index diszkriminációs képességének tesztelése

A Q_U topológiai index diszkriminációs képességének minősítésére, tesztelésére a Hosoya és munkatársai által tanulmányozott két F=9 lapú poliédert választottuk, ezekre a 2. ábrán A és B jelölésekkel hivatkozunk [10]. E két poliéder nem tartozik az egyszerű poliéderek családjába, ugyanis csúcsaikban találkozó élek száma változó.

A két poliéder strukturális szempontból egymáshoz meglehetősen hasonló, ugyanis számos topológiai paraméterük megegyezik (f₃=6, f₄=3, M=15, V₃=4, V₄=2, V₅=2). Éppen ezért megkülönböztetésük –

számszerű kritérium alapján – meglehetősen bonyolult feladat. Ennek oka alapvetően az, hogy az A és a B poliédert reprezentáló gráfok karakterisztikus polinomjai tökéletesen azonosak [10]. Az ilyen tulajdonságú gráfokat izospektrális vagy ikergráfoknak szokás nevezni.



2. ábra Két hasonló struktúrájú A és B jelű poliéder
Schlegel-diagramja és távolság-mátrixa

A 2. ábra jobb oldalán a két poliéder gráfjának ún. $[d_{ij}]$ távolság-mátrixa látható, ennek d_{ij} elemei a csúcsok egymástól való távolságát reprezentálják a gráfban. (Az utolsó oszlop az egyes sorokban található elemek összegét tartalmazza.). Bár a két poliéderre vonatkozó távolság-mátrixok különbözők, mégis a belőlük származtatott topológiai invariánsok többnyire azonosak. Így például a távolság-mátrix d_{ij} elemeiből számított W gráf-invariáns, az ún. Wiener-index

$$W = \frac{1}{2} \sum_{i,j} d_{i,j} = \sum_{i < j} d_{i,j} \quad (14)$$

is megegyezik a két poliéderre nézve, értéke $W=41$. Ezzel szemben igazolható, hogy a Q_U topológiai index az A és B poliéderre vonatkozóan szignifikánsan különbözik egymástól, nevezetesen $Q_U(A)=0,9827$ és $Q_U(B)=0,9239$. Ez a megfigyelés azt demonstrálja, hogy Q_U diszkriminációs képessége meglehetősen jó, előnyösen alkalmazható a hasonló struktúrájú poliéderek megkülönböztetésére.

5. Összefoglalás, következtetések

Nem-tradicionális fullerének topológiai szerkezetének jellemzésére egy új módszert ismertettünk. A 4, 5, 6 és 7-szögekből álló poliéderrel reprezentált nem-tradicionális fullerének számszerű kritériumon alapuló jellemzésére a Q_U topológiai indexet definiáltuk. Ennek diszkriminációs képességét a C_{36} fullerén-izomerek egy véges halmazán teszteltük. A főbb következtetések az alábbiakban összegezhetők:

A Q_U topológiai index egyrészt alkalmas a poliéderek strukturális jellemzésére, másrészt felhasználható stabilitásuk predikciójára is. Egy izomer annál stabilabbnak tekinthető, minél nagyobb Q_U értéke.

A vizsgálati eredmények arra engednek következtetni, hogy ha egy egyszerű poliéderrel reprezentált fullerén az 5- és 6-szögeken kívül még 4- és 7-szöglapokat is tartalmaz, akkor ez utóbbi sokszögek bizonyos mértékig már rontják a stabilitást. Egynél több négyszög illetve hétszög előfordulása már kimondottan negatív hatással van a stabilitásra. A még leginkább kedvező esetek azok, amikor poliéder egyetlen 4-szöget, vagy egyetlen 7-szöget tartalmaz, és a négyszöget kizárólag hatszögek, illetve a hétszöget kizárólag ötszögek veszik körül.

Irodalom

- [1] P.W. Fowler, T. Heine, D. Mitchell, G. Orlandi, R. Schmidt, G. Seifert and F. Zerbetto, *Energetics of fullerenes with heptagonal rings*, J. of the Chemical Society, Faraday Transactions, Vol. 62, (1996) p. 2203-2210.
- [2] P.W. Fowler, T. Heine, D. Manolopoulos, D. Mitchell, G. Orlandi, R. Schmidt, G. Seifert and F. Zerbetto, *Energetics of fullerenes with four-membered rings*, J. of Physical Chemistry, Vol. 100, (1996) p. 6984-6991.
- [3] Z. Slanina, X. Zhao and E. Osawa, *C_{36} fullerenes and quasi-fullerenes: computational search through 598 cages*, Vol. 290 (1998) p. 311-315.
- [4] E. Albertazzi, C. Domene, P.W. Fowler, T. Heine, G. Seifert, C. Van Alsenoy and F. Zerbetto, *Pentagon adjacency as a determinant of fullerene stability*, Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 1, (1999) p. 2913-2918.
- [5] P. W. Fowler, T. Heine et al., *C_{36} , a hexavalent building block for fullerene compounds and solids*, Chem. Phys. Lett. Vol. 300 (1999) p.369-378.
- [6] W. Qian, S.C. Chuang and al., *Synthesis of stable derivations of C_{62} : The first non-classical fullerene incorporating a four-membered ring*, J. Am. Chem. Soc. Vol.125, (2003) p. 2066-2067.
- [7] L.H. Gan, J. Liu, Q. Hui, S.Q. Shao and Z.H. Liu, *General geometric rule for stability of carbon polyhedra*, Chem. Phys. Lett., Vol. 472, (2009) p.224-227.
- [8] L.H. Gan, J.Q. Yhao and Q. Hui, *Nonclassical fullerenes with heptagons violating the pentagon adjacency penalty rule*, Journal of Computational Chemistry, (Article online in advance of print), Wiley Periodical Inc., 15 Jan 2010.
- [9] P. W. Fowler and D. E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, Calendron Press, Oxford, 1995.
- [10] H. Hosoya, U. Nagashima and S Hyugaji, *Topological Twin Graphs. Smallest Pair of Isospectral Graphs with Eight Vertices*, J. Chem. Inf. Comput. Sci. Vol. 34 (1994) p. 428-431.

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

Fried Zoltán
Budapest Polytechnic, Budapest
H-1081 Budapest, Népszínház u. 8, Hungary
E-mail: kolozsvar@deirf.hu

dr. Réti Tamás, egyetemi tanár
Óbudai Egyetem, Budapest
H-1081 Budapest, Népszínház u. 8, Hungary
E-mail: reti.tamas@bgk.uni-obuda.hu