

Алгоритм развертки для численной генерации и записи фуллеренов

© А.М. Лившиц, Ю.Е. Лозовик

Институт спектроскопии Российской академии наук,
142092 Троицк, Московская обл., Россия

E-mail: lozovik@isan.troitsk.ru

(Поступила в Редакцию 11 июля 2002 г.)

В окончательной редакции 10 декабря 2002 г.)

Предлагается эффективный алгоритм численной генерации фуллеренов произвольной структуры. Алгоритм объединяет метод развертки фуллеренов на треугольную решетку и метод топологических инвариантов описания квазидвумерных замкнутых кластеров. Определены графы возможных структур фуллеренов C_n , удовлетворяющих правилу изолированных пятиугольников при числе атомов $100 < n \leq 150$.

В настоящее время фуллерены и прочие кластерные структуры на основе квазидвумерной углеродной решетки привлекают пристальное внимание [1,2]. Они рассматриваются как возможная база наноэлектронных технологий. В частности, возможно использование „стручковых“ [3] углеродных структур (нанотрубка с перемещаемым фуллереном внутри) при создании нанопереключателей, а системы „фуллерен между двумя нанотрубками“ как нановариометра с изменением сопротивления системы на несколько порядков при небольшом повороте нанотрубки относительно фуллерена. Фуллерены находят применение в качестве масок высокого качества при фотохимическом травлении в процессах изготовления наноструктур. Далее, поскольку первый (возбужденный) триплетный уровень молекулы фуллерена почти резонансен метастабильному синглетному уровню молекулы кислорода, возможно использование фуллерена как сенсibilизатора при проведении фотохимических реакций с выходом синглетного кислорода. Поэтому фуллерены перспективны для применения в фотодинамической терапии. Фуллерены являются исходными элементами для молекулярного дизайна, создания новых материалов с уникальными свойствами, таких, например, как сверхтвердые материалы, полученные полимеризацией фуллеренов, новые сверхпроводящие материалы [4] и т. п. В связи с этим важное теоретическое и прикладное значение имеет задача нахождения возможных изомеров фуллерена C_n .

Существуют различные алгоритмы численной генерации структур фуллеренов [1,5–7]. Самым известным является спиральный алгоритм численной генерации фуллеренов (ring-spiral algorithm), который основан на предположении о том, что поверхность любого фуллерена хотя бы одним способом может быть развернута в спираль из соприкасающихся пяти- и шестиугольников [8]. Несмотря на то, что позднее были обнаружены фуллерены, поверхность которых невозможно развернуть в спираль, например, фуллерен с симметрией тетраэдра при $n = 380$ [9], спиральный алгоритм не потерял своей привлекательности из-за удобства и надежности при описании малых и средних фуллеренов. Так, в различных работах подтверждено, что спиральный алгоритм

генерирует все возможные структуры фуллеренов при $n \leq 100$. В то же время при больших значениях n , когда необходимо проанализировать все возможные структуры фуллеренов, должны быть использованы другие методы.

Группу методов [1,10,11] построения фуллеренов объединяет идея развертки фуллерена на плоскую гексагональную или треугольную решетку. В данной работе за основу взят и развит один из таких методов [1]. Произвольный фуллерен C_n можно „разрезать“ так, что после развертки на треугольную решетку узлы, соответствующие пятиугольным кольцам фуллерена, будут находиться в вершинах замкнутого 22-угольника. Последний имеет ряд дополнительных свойств, в том числе он может быть однозначно описан 11 векторами треугольной решетки, а площадь такого многоугольника $S(n)$ равна $\sqrt{3}/4n$, где n — число атомов углерода в молекуле фуллерена. Действуя в обратном направлении, можно построить фуллерен, основываясь на его развертке. Построив все возможные развертки, имеющие площадь $S(n)$, найдем все изомеры фуллерена C_n . Имея развертку фуллерена на треугольную решетку, легко построить граф фуллерена, и далее с использованием квантово-химических расчетов можно найти все требуемые характеристики.

Проблема состоит в том, что фуллерен может быть разрезан многими способами и, таким образом, одному изомеру может соответствовать значительное число различных разверток (оценка сверху дает величину $12!$, что соответствует числу перестановок из 12 пентамеров). В методе [1] для каждой тестируемой развертки вычислялись атомные координаты соответствующего ей фуллерена, а затем для сравнения структур использовались значения полной энергии НМО и собственные значения НОМО и LUMO. Число изомеров имеет тенденцию быстро возрастать с увеличением n . Действительно, при $n = 80$ имеется семь фуллеренов с изолированными пятиугольниками (IPR), при $n = 90$ из уже 46, а при $n = 100$ имеется 450 IPR изомеров [1]. Таким образом, при $n > 100$ необходим более эффективный метод исключения идентичных разверток, чем квантово-химические расчеты, требующие значительных затрат машинного времени.

Матрица расстояний \mathbf{D} графа, дуального графу фуллерена, однозначно определяет структуру последнего. Причем могут быть вычислены инварианты матрицы расстояний, не зависящие от порядка нумерации вершин. Основываясь на развертке фуллерена на треугольную решетку, мы определяем матрицу расстояний \mathbf{D} и вычисляем ее инварианты. Если равны инварианты, развертки соответствуют одному и тому же фуллерену. Поскольку большая часть вычислений проводится на целочисленной решетке, данный алгоритм очень эффективен.

1. Метод

Мы рассматриваем фуллерены произвольной структуры, т. е. замкнутые кластеры sp^2 -гибридизованного углерода, содержащие только пяти- и шестиугольные кольца. Далее, если не оговаривается обратное, под фуллереном понимается его геометрическая идеализация — выпуклый многогранник, вершины которого соответствуют атомам углерода, а ребра — σ -связям. Из теоремы Эйлера для выпуклых многогранников

$$f + v - e = 2, \quad (1)$$

где f — число граней, v — число вершин, а e — число ребер данного многогранника, следует, что фуллерен произвольной структуры всегда содержит ровно 12 пятиугольных колец (граней).

Между треугольной и гексагональной решетками существует взаимнооднозначное отображение: центры граней гексагональной решетки отображаются в узлы треугольной решетки, а центры граней треугольной решетки — в узлы гексагональной решетки. Фуллерен может быть разрезан и развернут как на плоскую гексагональную, так и на плоскую треугольную решетку. В последнем случае в узлах решетки будут находиться центры шести- и пятиугольных граней фуллерена. Согласно методу [1], произвольный фуллерен может быть разрезан и развернут на плоскую треугольную решетку таким образом (рис. 1), что развертка, плоский 22-угольник, будет представлять собой комплекс из двух сегментов-„шапочек“ (cap segment) и одного сегмента-„тубулы“ (tubular segment).

Рассмотрим более подробно структуру сегмента-шапочки (рис. 2). Это шапочка из пяти неперекрывающихся треугольников, соединенных таким образом, что основания треугольников образуют непрерывную ломанную линию $O_1O_2O_3O_4O_5O'_1$, а вершины треугольников, противоположные основаниям, расположены по одну сторону от линии $O_1 \dots O'_1$. Углы между смежными боковыми сторонами соседних треугольников равны $\pi/3$, а длины этих сторон попарно равны друг другу. Таким образом, сегменту-шапочке комплиментарна последовательность пяти равносторонних треугольников. Углы α_k (где $k = 1, \dots, 5$) не фиксированы, но выпол-

няется равенство

$$\sum_{k=1}^5 \alpha_k = 5\pi/3. \quad (2)$$

Сегмент-шапочка однозначно определяется пятью векторами треугольной решетки \mathbf{b}_k . Существенной характеристикой сегмента-шапочки является вектор \mathbf{w} (рис. 2).

Векторы \mathbf{w} и \mathbf{b}_k связаны соотношением $\mathbf{w} = \sum_1^5 \mathbf{b}_k$.

Итак, развертка состоит из двух сегментов-шапочек (второй сегмент повернут на $\pi/2$) и одного сегмента-тубулы. Необходимым условием развертки фуллерена является равенство векторов \mathbf{w} обоих сегментов-шапочек. Сегмент-тубула расположен между двумя шапочками и представляет собой замкнутый двенадцатиугольник без самопересечений. „Боковые стороны“ сегмента-тубулы параллельны и равны и задаются вектором \mathbf{h} (рис. 2). Площадь развертки равна $\sqrt{3}n/4$, где n — число атомов фуллерена.

Алгоритм поиска изомеров фуллерена C_n , используемый в написанной нами программе, состоит в следующем. Производим итерации по векторам \mathbf{w} и \mathbf{h} . Для каждого значения \mathbf{w} перебираются все возможные пары сегментов-шапочек с заданным вектором \mathbf{w} . Энантиоморфные структуры рассматриваются как тождественные, таким образом, достаточно взять только сегменты-шапочки с вектором $\mathbf{w} = (i, j)$ таким, что

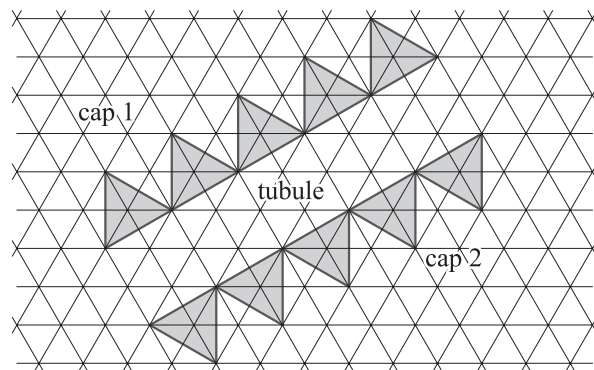


Рис. 1. Развертка фуллерена C_{70} (D_{5h}) на треугольную решетку.

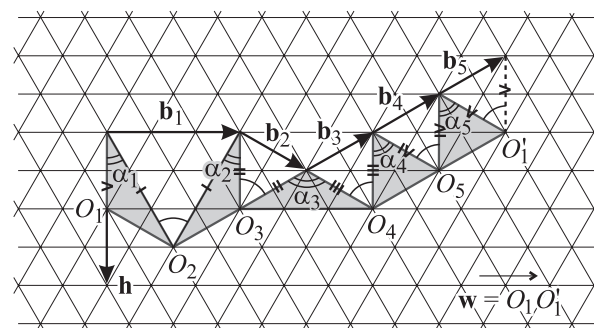


Рис. 2. Структура сегмента-шапочки.

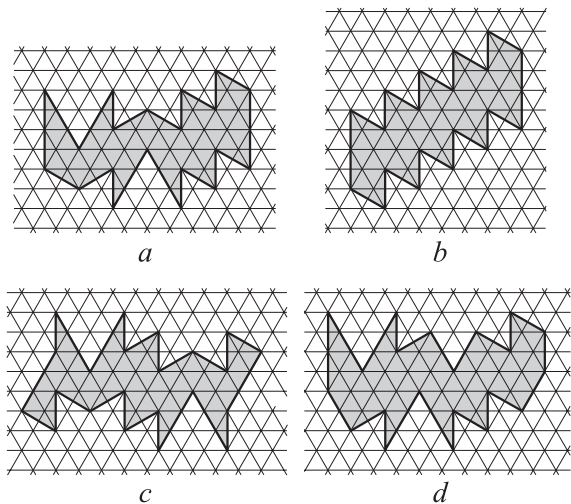


Рис. 3. Фуллерен C_{60} (I_h), разрезанный и развернутый на треугольную решетку четырьмя различными способами; a, b, c, d соответствуют разным способам разрезания и развертки.

$i \geq j \geq 0$. Выбираются развертки, которые имеют площадь $\sqrt{3}n/4$ и удовлетворяют правилу изолированных пятиугольников.

Поскольку фуллерен может быть „разрезан“ многими способами, данный алгоритм генерирует значительное число изоморфных конфигураций (рис. 3). Число различных разверток, соответствующих одному фуллерену, зависит от структуры данного конкретного фуллерена. Оценку сверху дает число способов нумерации вершин-пентамеров, равное $12!$ (число перестановок из 12). Для исключения изоморфных конфигураций поступаем следующим образом. Для каждой развертки вычисляется один или несколько инвариантов I_{G^*} (см. далее). Проверяем, встречалась ли конфигурация с данным инвариантом, или с данным набором инвариантов, ранее. Если да, переходим к следующему шагу, в противном случае запоминаем конфигурацию и значение инварианта I_{G^*} .

Рассмотрим граф G^* , дуальный графу фуллерена G : вершинам графа G^* соответствуют грани фуллерена G , и наоборот. Граф фуллерена единственным образом укладывается на сфере, и, следовательно, существует взаимнооднозначное отображение $G \Leftrightarrow G^*$. Определим расстояние между двумя вершинами графа как длину кратчайшей простой цепи, соединяющей данные вершины. Развертка фуллерена C_n на треугольную решетку содержит всю информацию об инцидентности N вершин ($N = n/2 - 2$) графа G^* , дуального графу данного фуллерена. Для каждой развертки вычисляется матрица расстояний $(N \times N)$ графа G^* . Матрица расстояний графа, очевидно, определяет матрицу инцидентности графа, т. е. определяет сам граф.

Можно ввести инварианты графа, которые не зависят от порядка нумерации вершин графа. Так, инвариантом

данной вершины i графа G^* будет значение любой симметричной относительно перестановки аргументов функции от величин расстояний между данной вершиной и всеми остальными вершинами графа

$$V_i(f) = \sum'_j f(d_{ij}), \tag{3}$$

где d_{ij} — расстояние между вершинами i и j , а знак \sum' означает, что суммирование производится по всем вершинам кроме i -й. В качестве функции f может быть взята, например, степенная функция

$$V_i(p) = \sum'_j d_{ij}^p, \tag{4}$$

где p — произвольное целое, рациональное или действительное число.

Каждая вершина i графа G^* определяется распределением расстояний $n_k^i(d_k)$ до других вершин графа, где n_k^i — число расстояний, равных d_k , в наборе расстояний $\{d_{ij}\}$. Необходимо выбрать функцию f таким образом, чтобы любые две вершины a и b графа G^* , имеющие различные распределения расстояний $n_k^a(d_k)$ и $n_k^b(d_k)$, имели бы также неравные инварианты $V_a(f)$ и $V_b(f)$.

В качестве инварианта $V_i(h)$ вершины i использовалось значение так называемой хэш-функции, вычисляющей хэш-значение (целое число) по введенному ключу — массиву целых чисел. Ключом являлось распределение расстояний для данной вершины $n_k^i(d_k)$. Хэш-функция определена с использованием операции XOR и побитового сдвига аналогично тому, как это делается для стандартной хэш-функции в библиотеке STL [12].

Инвариантами всего графа G^* являются выражения вида

$$I_{G^*}(f, g_1, g_2) = \sum_{i>j} g_1(V_i(f), V_j(f))g_2(d_{ij}), \tag{5}$$

где g_1 — произвольная функция двух аргументов, симметричная относительно их перестановки, g_2 — произвольная функция. В расчетах использовался следующий инвариант:

$$I_{G^*} = \sum_{i>j} (V_i(h)V_j(h))^{1/2} \delta(d_{ij} - 1), \tag{6}$$

где $V_i(h)$ и $V_j(h)$ — значения хэш-функции, а функция $\delta(d_{ij} - 1)$ равна единице, когда вершины i и j инцидентны, и равна нулю во всех остальных случаях.

Проведены также расчеты с различными комбинациями нескольких инвариантов (5). Поскольку в расчетах с использованием инварианта (6) и в расчетах с использованием комбинации нескольких инвариантов результаты идентичны, заключаем, что инвариант (6) однозначно определяет граф фуллерена C_n в рассмотренном диапазоне значений $20 \leq n \leq 150$.

2. Результаты

С использованием предложенного метода определены все возможные конфигурации фуллеренов C_n с изолированными пятиугольниками при $100 < n \leq 150$. Полученные результаты для фуллеренов, удовлетворяющих правилу изолированных пятиугольников, при $60 \leq n \leq 100$ и для произвольных фуллеренов при $20 \leq n \leq 60$ соответствуют известным данным [1]. На рис. 4 представлены развернутые на поверхность сферы граф G^* и граф G , соответствующие одному из найденных изомеров фуллерена C_{150} . В таблице приведена зависимость числа IPR фуллеренов C_n от n .¹

Число изомеров фуллерена C_n с изолированными пятиугольниками в зависимости от n ($100 < n \leq 150$)

n	k
102	616
104	823
106	1233
108	1799
110	2355
112	3342
114	4468
116	6063
118	8148
120	10774
122	13977
124	18769
126	23589
128	30683
130	39393
132	49878
134	62372
136	79362
138	98541
140	121354
142	151201
144	186611
146	225245
148	277930
150	335569

Число изомеров фуллеренов C_n резко (на три порядка) возрастает при изменении n от 100 до 150. Фуллерены с высшими типами симметрии (T , T_d , T_h , I , I_h) найдены ранее [5]. Сравнение с [5] показывает, что при $n > 100$ подавляющее число составляют конфигурации с низшими типами симметрии. Например, при $n = 120$, как вытекает из нашего рассмотрения, возможно существование 10774 изомеров фуллеренов с изолированными пятиугольниками, но только один из них обладает тетраэдрическим типом симметрии. Отметим, что речь идет о максимальной возможной симметрии конфигурации, и в действительности симметрия реального фуллерена может быть ниже за счет деформации Яна-Теллера.

¹ Авторы могут предоставить электронные файлы, содержащие развертки и матрицы расстояний для других рассчитанных конфигураций.

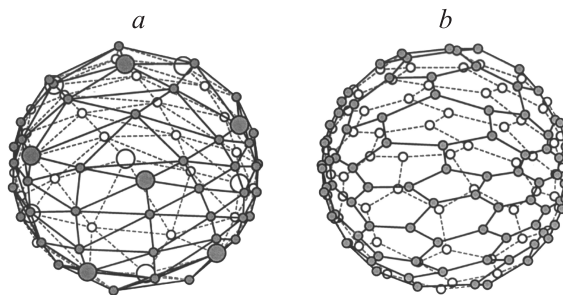


Рис. 4. Дуальные графы G^* и G , соответствующие фуллерену C_{150} , развернутые на поверхность сферы; вершины, находящиеся на обратной стороне сферы, показаны светлыми кружками; a — граф G^* фуллерена, вершины-пентамеры показаны кружками большого размера; b — граф G того же фуллерена и в той же пространственной ориентации: вершины графа G проектируются в центры граней G^* , и наоборот.

Таким образом, предложен алгоритм численной генерации структур фуллеренов, основанный на модифицированном методе развертки фуллерена на плоскую треугольную решетку. Для определения уникальных конфигураций вычисляются топологические инварианты графа фуллерена. В результате, так как вычисление топологических инвариантов требует значительно меньших затрат машинного времени, чем квантово-химические расчеты, данная модификация алгоритма значительно выигрывает в скорости. Данным методом найдены развертки всех возможных изомеров фуллерена C_n с изолированными пятиугольниками при $n \leq 150$.

Развертка фуллерена содержит информацию о всех σ -связях фуллерена и, таким образом, является подходящей стартовой точкой для квантово-химических расчетов.

Список литературы

- [1] M. Yoshida, E. Osawa. Bull. Chem. Soc. Jpn. **68**, 2073 (1995).
- [2] V. Georgakilas, F. Pellarini et al. Pric. Natl. Acad. Sci. USA **99**, 5075 (2002).
- [3] S. Berber, Y. Kwon, D. Tomaneck. Phys. Rev. Lett. **88**, 185 502 (2002).
- [4] M. Capone, M. Fabrizio, C. Castellani, E. Tosatti. Science **296**, 2364 (2002).
- [5] P.W. Fowler, J.E. Cremona, J.I. Steer. Theor. Chim. Acta **73**, 1 (1998).
- [6] B.L. Zhang, C.Z. Wang, K.M. Ho, C.H. Xu, C.T. Chan. J. Chem. Phys. **98** (4); 3095 (1993).
- [7] A.T. Balaban, D. Babic, D.J. Klein. J. Chem. Educ. **72**, 693 (1995).
- [8] D.E. Manolopoulos, P.W. Fowler. J. Chem. Phys. **96**, 7603 (1992).
- [9] D.E. Manolopoulos, P.W. Fowler. Chem. Phys. Lett. **204**, 1 (1993).
- [10] M. Fujita, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Phys. Rev. B **45**, 13 834 (1992).
- [11] D.L.D. Caspar. Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A **343**, 133 (1993).
- [12] Б. Страуструп. Язык программирования Си++. Бином, М. (1999).