





دانشکده ریاضی

گروه: ریاضی کاربردی

انرژی گرافهای فازی

دانشجو: سعید آدینه پور باغان

استاد راهنما:

آقای دکتر صادق رحیمی شعرباف

استاد مشاور:

آقای دکتر نادر جعفری راد

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

آبان ۱۳۹۱

تقدیم به :

پدر و مادر عزیزم

که همواره مشوقم در ادامه تحصیل بوده‌اند.

تعهد نامه

اینجانب سعید آدینه پور باغان دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته ریاضی کاربردی دانشکده

ریاضی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه انرژی گراف های فازی تحت راهنمایی

دکتر صادق رحیمی شعرباف متعهد می شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد

قدردانی و تشکر

در ابتدا از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر رحیمی که با راهنمایی های حکیمانه خود افق های تازه ای برای اینجناب ایجاد کردند و جناب آقای دکتر جعفری راد، مشاور دلسوزم کمال سپاسگزاری را دارم.

همچنین لازم می دانم از دوستانی که مرا در انجام این پایان نامه یاری نمودند تشکر و قدردانی کنم.

برای تمامی این عزیزان آرزوی موفقیت و کامیابی دارم.

چکیده

در چند دهه اخیر دانشمندان ریاضی سعی کرده‌اند از خواص گراف‌ها برای محاسبه انرژی مولکولها استفاده نمایند و راه حل‌های ساده‌تری را برای محاسبه انرژی مولکول بیابند. که این تلاش منجر به کشف راه حل ساده‌تری توسط گاتمن^۱ شد. در این پایان‌نامه ضمن بررسی این روش، سعی شده است با نگرشی نو، انرژی مولکول بصورت فازی محاسبه شود. برای این منظور در فصل اول مفاهیم و تعاریف لازم بیان شده است که این مفاهیم و تعاریف هم مربوط به علم ریاضی و هم مربوط به علم شیمی است. در فصل دوم ضمن تشریح مفهوم انرژی مولکول، نتایجی که تا کنون در این زمینه برای گراف‌ها وجود دارد بصورت مختصر بیان می‌شود. در فصل سوم با تلفیق ریاضیات فازی و مفهوم انرژی مولکول، روش‌های جدیدی برای محاسبه انرژی مولکول ارائه شده است که براساس خواص پیوندها استوار هستند و در فصل چهارم با توجه به این روش جدید، انرژی فازی مولکولهایی که از نظر ساختاری مشابه یکدیگرند محاسبه و بررسی شده است.

کلمات کلیدی: انرژی گراف، خواص پیوندها، روش گاتمن، عدد فازی

فهرست

- فصل اول: بعضی از مفاهیم و تعاریف اولیه ۱
- ۱-۱ بعضی از مفاهیم و تعاریف مربوط به نظریه گراف ۲
- ۲-۱ بعضی از مفاهیم و تعاریف مربوط به علم شیمی ۷
- ۳-۱ بعضی از مفاهیم و تعاریف مربوط به ریاضیات فازی ۱۳
- فصل دوم: انرژی گراف ۱۶
- ۱-۲ تعیین چند کران بالا برای طیف گراف ۲۰
- ۲-۲ تعیین چند کران پایین برای طیف گراف ۲۱
- ۳-۲ تعیین چند کران برای انرژی گراف ۲۴
- ۴-۲ انرژی گراف های خاص ۲۷
- ۵-۲ نتیجه گیری ۳۴
- فصل سوم: انرژی گراف از منظری جدید ۳۵
- ۱-۳ ارزش دهی ۳۶
- ۲-۳ ارزش دهی براساس انرژی پیوند ۳۹
- ۳-۳ ارزش دهی با توجه به الکترونگاتیوی ۴۷
- ۴-۳ روش دقیقتر ۶۰
- ۵-۳ نتیجه گیری ۷۳

فصل چهارم: بررسی انرژی فازی بعضی از ترکیبات ۷۵

۱-۴ هیدروکربن ها ۷۶

۲-۴ ایزومرها ۸۶

نتیجه گیری و چشم انداز آینده ۸۸

پیوست ۸۹

منابع ۹۴

واژه نامه ۹۷

فهرست اشکال

اشکال تکراری شماره گذاری نشده اند

- شکل ۱-۱: گراف مثال ۱-۱ ----- ۳
- شکل ۲-۱: گراف همبند مثال ۲-۱ ----- ۴
- شکل ۳-۱: گراف G' که یک زیر گراف از گراف G است. ----- ۴
- شکل ۴-۱: گراف T_5 ----- ۵
- شکل ۵-۱: یک گراف جنگل ----- ۵
- شکل ۶-۱: گراف P_6 و S_5 ----- ۵
- شکل ۷-۱: گراف معمولی G ----- ۶
- شکل ۸-۱: ساختار مولکولی آب (H_2O) ----- ۱۰
- شکل ۹-۱: گراف ساختاری مولکول آب ----- ۱۱
- شکل ۱۰-۱: ساختار مولکولی استیلن ----- ۱۱
- شکل ۱۱-۱: گراف ساختاری استیلن ----- ۱۱
- شکل ۱۲-۱: ساختار مولکولی پروپان ----- ۱۱
- شکل ۱۳-۱: گراف ساختاری پروپان ----- ۱۱

- شکل ۱-۱۸: نمودار نمایش مثلثی مجموعه فازی مثال ۱-۷-۱۵-----
- شکل ۲-۱۱: گراف S_n^3 ----- ۳۴
- شکل ۱-۱۴: ساختار مولکولی سیکلو پروپن----- ۱۲
- شکل ۱-۱۵: گراف ساختاری سیکلو پروپن----- ۱۲
- شکل ۱-۱۶: نمایش بدون هیدروژن مولکول پروپان----- ۱۲
- شکل ۱-۱۷: نمودار نمایش مثلثی یک مجموعه فازی دلخواه----- ۱۴
- شکل ۱-۱۹: گراف فازی مثال ۱-۸----- ۱۵
- شکل ۲-۲: ساختار مولکولی سیکلو پروپان----- ۱۹
- شکل ۲-۳: نمایش بدون هیدروژن سیکلو پروپان----- ۱۹
- شکل ۲-۴: ساختار مولکولی سیانوژن----- ۲۰
- شکل ۲-۵: گراف ساختاری سیانوژن----- ۲۰
- شکل ۲-۶: گراف A_5 ----- ۳۰
- شکل ۲-۷: گراف B_6 ----- ۳۰
- شکل ۲-۸: گراف C_6 ----- ۳۱
- شکل ۲-۹: گراف $P_{n,k}$ مربوط به نتیجه ۲-۴-۴----- ۴۳
- شکل ۲-۱۰: گراف P_n^6 ----- ۳۴
- شکل ۲-۱: گراف ساختاری مولکول آب----- ۱۷

- شکل ۳-۱: گراف ساختاری مولکولی MgO_2 ----- ۳۶
- شکل ۳-۲: ساختار مولکولی SO_2 ----- ۳۷
- شکل ۳-۳: گراف ساختاری SO_2 و H_2O ----- ۳۷
- شکل ۳-۴: ساختار مولکولی N_2F_2 ----- ۳۸
- شکل ۳-۵: ساختار مولکولی H_2S_2 ----- ۳۸
- شکل ۳-۶: گراف ساختاری مولکولهای مثال ۳-۳ ----- ۳۸
- شکل ۳-۷: ساختار مولکولی آلدهید ----- ۴۲
- شکل ۳-۸: گراف ساختاری آلدهید ----- ۴۲
- شکل ۳-۹: ساختار مولکولی CO_2 ----- ۴۴
- شکل ۳-۱۰: گراف ساختاری CO_2 ----- ۴۴
- شکل ۳-۱۱: ساختار مولکولی متان ----- ۴۶
- شکل ۳-۱۲: ساختار مولکولی آمونیاک ----- ۵۱
- شکل ۳-۱۳: ساختار مولکولی C_3O_2 ----- ۵۶
- شکل ۳-۱۴: گراف ساختاری C_3O_2 ----- ۵۶
- شکل ۳-۱۵: ساختار مولکولی اتیلن ----- ۵۸
- شکل ۳-۱۶: گراف ساختاری اتیلن ----- ۵۸
- شکل ۳-۱۷: ساختار مولکولی $CLNO_3$ ----- ۵۹

- شکل ۳-۱۸: نمودار مثلثی فازي پیوند $H - C$ ----- ۶۳
- شکل ۳-۱۹: نمودار مثلثی فازي پیوند $N - F$ ----- ۶۳
- شکل ۳-۲۰: نمودار مثلثی فازي مجموعه فازي (5,10,15) ----- ۶۴
- شکل ۳-۲۱: نمودار مثلثی فازي انرژی ماتریس فازي A مثال ۳-۱۷ ----- ۶۷
- شکل ۳-۲۲: نمودار مثلثی فازي انرژی ماتریس فازي B مثال ۳-۱۶۹ ----- ۷۱
- شکل ۳-۲۳: نمودار مثلثی فازي انرژی مولکول CH_4 ----- ۷۱
- شکل ۴-۱: ساختار مولکولی اتان ----- ۷۷
- شکل ۴-۲: ساختار مولکولی پنتن ----- ۷۹
- شکل ۴-۳: ساختار مولکولی پنتین ----- ۸۰
- شکل ۴-۴: ساختار مولکولی ونیل استیلنر ----- ۸۱
- شکل ۴-۵: ساختار مولکولی سیکلو پروپین ----- ۸۴
- شکل ۴-۶: ساختار مولکولی اتیل اکریلیت ----- ۸۵
- شکل ۴-۷: ساختار مولکولی اتیل آمین ----- ۸۶
- شکل ۴-۸: نمایش بدون هیدروژن ایزومرهای پنتان ----- ۸۶
- شکل ۴-۹: نمایش بدون هیدروژن ایزومرهای پروپانول ----- ۸۷

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: انرژی پیوند های مختلف N_2 ----- ۹
- جدول ۲-۱: معادل سازی بین نظریه گراف و علم شیمی ----- ۱۲
- جدول ۱-۳: ویژگیهای هالید های هیدروژن ----- ۴۸
- جدول ۲-۳: انرژی پیوند $H-C$ در مولکولهای مختلف ----- ۶۰
- جدول ۳-۳: انرژی پیوند $N-F$ در مولکولهای مختلف ----- ۶۱
- جدول ۴-۳: انرژی پیوند $C-CL$ در مولکولهای مختلف ----- ۶۲
- جدول ۱-۴: انرژی فازی آلکانهای ساده ----- ۷۸
- جدول ۲-۴: انرژی فازی چند آلکان متفاوت ----- ۷۸
- جدول ۳-۴: انرژی فازی آلکنهای ساده ----- ۷۹
- جدول ۴-۴: انرژی فازی آلکینهای ساده ----- ۸۰
- جدول ۵-۴: انرژی فازی چند هیدروکربن بدون حلقه ----- ۸۱
- جدول ۶-۴: انرژی فازی سیکلو آلکانهای ساده ----- ۸۲
- جدول ۷-۴: انرژی فازی سیکلو آلکنهای ساده ----- ۸۳
- جدول ۸-۴: انرژی فازی سیکلو آلکینهای ساده ----- ۸۴
- جدول ۹-۴: انرژی فازی چند هیدروکربن متفاوت ----- ۸۶
- جدول شماره ۱ پیوست: انرژی پیوندهای مهم ----- ۹۰
- جدول شماره ۲ پیوست: الکترونگاتیوی برخی از عناصر ----- ۹۱

جدول شماره ۳ پیوست: شعاع اتمی برخی از عناصر----- ۹۱

جدول شماره ۴ پیوست: نمایش فازی مثلثی انرژی پیوند های جدول شماره ۱ پیوست ----- ۹۲

فصل اول

بعضی از مفاهیم و تعاریف اولی

در این فصل ما مفاهیم و تعاریفی را که در فصل های بعدی مورد استفاده قرار می گیرد را بیان می کنیم. این مفاهیم و تعاریف به سه دسته کلی تقسیم بندی می شوند که عبارتند از:

۱- بعضی از مفاهیم و تعاریف مربوط به نظریه گراف

۲- بعضی از مفاهیم و تعاریف مربوط به علم شیمی

۳- بعضی از مفاهیم و تعاریف مربوط به ریاضیات فازی

حال هر یک از این مفاهیم و تعاریف را در قالب یک بخش بیان می کنیم البته این نکته نیز قابل ذکر است که مفاهیم و تعاریف را در حدی بیان می کنیم که در بخش های بعد مورد استفاده قرار گیرند.

۱-۱ بعضی از مفاهیم و تعاریف مربوط به نظریه گراف

تعریف ۱-۱-۱ گراف^۱: دو تایی $G(V, E)$ که در آن $V = \{v_1, v_2, \dots, v_n\}$ مجموعه ایی متناهی از عناصر که راس نامیده می شوند و مجموعه $E = \{e_1, e_2, \dots, e_m\}$ بصورت زوج های $e_k = \{v_i, v_j\}$ که یال نامیده می شوند را یک گراف می گویند [5].

تعریف ۱-۱-۲ درجه راس^۲: برای راس u از گراف G ، به تعداد راس هایی از گراف که توسط یالی به راس u وصل هستند را درجه راس می گوئیم و با $\deg(u)$ نشان داده می شود [5].

تعریف ۱-۱-۳ مسیر در گراف: به دنباله ایی متناهی و متناوب از رئوس و یالها در گراف G که رئوس دو به دو متمایز باشند یک مسیر گویند و مسیر از راس u به راس v ، یک $(u-v)$ مسیر گفته می شود [5].

تعریف ۱-۱-۴ دور^۳: یک مسیر در گراف G که راس ابتدایی و راس انتهایی آن یکسان باشند یک دور نامیده می شود و برای راس u با $C(u)$ نشان داده می شود [5].

1-graph
2-vertex degree

تعریف ۱-۱-۵ طول مسیر: به تعداد یالهای موجود در یک مسیر، طول آن مسیر گفته می شود و برای مسیر $(u-v)$ در گراف، با $L(u-v)$ نشان داده می شود و با توجه به اینکه در یک گراف ممکن است بین دو راس چند مسیر وجود داشته باشد، لذا بین دو راس ممکن است چند طول مسیر متفاوت داشته باشیم [5].

تعریف ۱-۱-۶ فاصله بین دو راس: در گراف دلخواه G ، برای راس های دلخواه u و v به مینیمم طول مسیر بین این دو راس در گراف، فاصله دو راس گفته می شود و با $d(u,v)$ نشان داده می شود پس داریم:

$$d(u,v) = \min\{L_1(u,v), L_2(u,v), \dots, L_n(u,v)\}$$

که $L_i(u,v)$ ها $(i=1,2,\dots,n)$ طول مسیرهای متفاوت بین رئوس u و v در گراف هستند [5].

تعریف ۱-۱-۷ راس وابسته: راسی در گراف که درجه آن برابر یک است [5].

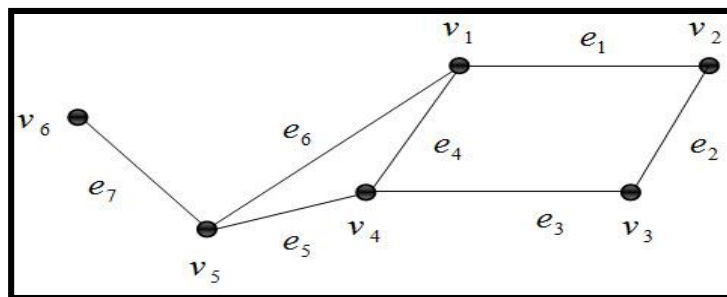
تعریف ۱-۱-۸ خروج از مرکز یک راس^۴: اگر G یک گراف دلخواه باشد خروج از مرکز راس v که با $e(u)$ نشان داده می شود عبارت است از:

$$e(u) = \max\{d(u,v); v \in V(G)\}$$

$$\{v_1, v_2, \dots, v_6\}$$

مثال ۱-۱: در شکل ۱-۱ مجموعه رئوس و یالهای گراف $G(V, E)$ بصورت

و $\{e_1, e_2, \dots, e_7\}$ می باشند



3-cycle

4-eccentricity of the vertex

شکل ۱-۱: گراف $G(V, E)$

در این گراف بین رئوس v_1 و v_4 سه مسیر وجود دارد که عبارتند از

$$(v_1, v_4) = \begin{cases} L_1 = v_1 e_1 v_2 e_2 v_3 e_3 v_4 \\ L_2 = v_1 e_4 v_4 \\ L_3 = v_1 e_6 v_5 e_5 v_4 \end{cases}$$

و کوتاه ترین مسیر بصورت زیر است

$$d(v_1, v_4) = \min\{L_1, L_2, L_3\} = \min\{3, 1, 2\} = 1$$
 و داریم:

همچنین یک دور از این گراف عبارت است از: $C(v_1) = (v_1 e_1 v_2 e_2 v_3 e_3 v_4 e_5 v_5 e_6 v_1)$

که دارای طول این دور ۵ است.

در این گراف خروج از مرکز مربوط دو راس v_2 و v_4 عبارتند از:

$$e(v_2) = \max\{d(v_2, v_1), d(v_2, v_3), d(v_2, v_4), d(v_2, v_5), d(v_2, v_6)\} = \max\{1, 1, 2, 2, 3\} = 3$$

$$e(v_4) = \max\{d(v_4, v_1), d(v_4, v_2), d(v_4, v_3), d(v_4, v_5), d(v_4, v_6)\} = \max\{1, 2, 1, 1, 2\} = 2$$

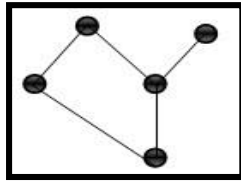
تعریف ۱-۱-۹ گراف همبند⁵: گرافی که بین هر دو راس آن یک مسیر وجود داشته باشد گراف همبند نامیده می

شود [5].

مثال ۱-۲

⁵-connected graph

گراف زیر مربوط به یک گراف همبند است:

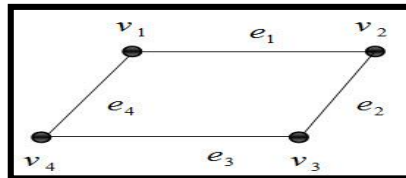


شکل ۱-۲: یک گراف همبند

تعریف ۱-۱-۱۰ زیر گراف راسی: گراف $G'(V', E')$ یک زیر گراف راسی از گراف $G(V, E)$ است اگر و فقط اگر:

$$G'(V', E') \subseteq G(V, E) \quad \exists V' \subseteq V, e_i = u_i v_j \in E' \quad \exists u_i, v_j \in V'$$

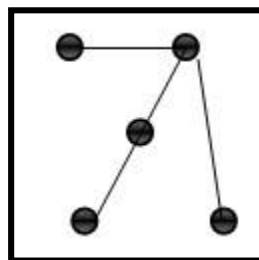
مثال ۱-۳: برای گراف مثال ۱-۱ زیر گراف G' بصورت زیر وجود دارد



شکل ۱-۳: زیر گراف G' از G

تعریف ۱-۱-۱۱ گراف درخت^۶: گرافی که دارای هیچ دوری نباشد درخت نامیده می شود و درخت با n راس با T_n نشان داده می شود. درخت T_n دارای $n - 1$ یال است.

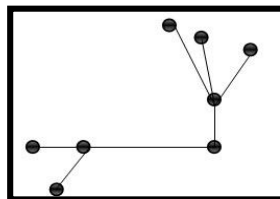
مثال ۱-۴ درخت T_5 :



^۶-tree graph

شکل ۱-۴: گراف T_5

تعریف ۱-۱-۱۲: گراف جنگل: گرافی که مولفه های آن درخت های مجزا هستند مانند زیر:

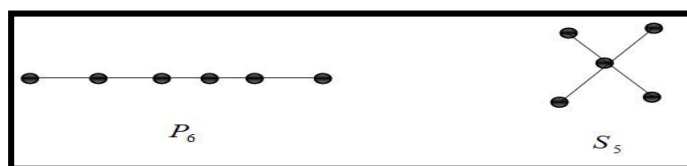


شکل ۱-۵: یک گراف جنگل

تعریف ۱-۱-۱۳: گراف خطی^۷: گرافی (درختی) است که راس های آن بروی یک خط راست قرار گرفته اند و گراف خطی با n راس، با P_n نشان داده می شود.

تعریف ۱-۱-۱۴: گراف ستاره^۸: گرافی (درختی) است که شکل آن شبیه ستاره است یعنی یک راس در وسط و بقیه رؤوس به آن وصلند و در اطراف آن قرار دارند و ستاره با n راس، با S_n نشان داده می شود.

مثال ۱-۵: گراف خطی و ستاره:



شکل ۱-۶: گراف های P_6 و S_5

تعریف ۱-۱-۱۵: گراف وزن دار: گرافی که یالها و یا احیاناً راسهای آن به اعدادی نسبت داده شوند.

دو تعریف زیر از منبع آورده شده اند:

7-linear graph
8-star graph

تعریف ۱۶-۱-۱ ماتریس مجاورت گراف^۹: برای گراف G با تعداد n راس، ماتریس مجاورت این گراف که یک ماتریس

$n \times n$ است بصورت زیر تعریف می شود [3]: (این ماتریس با $A(G)$ نشان داده می شود)

$$A_{ij} = \begin{cases} 1 & \exists e \in E \ni e = v_i v_j \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

تعریف ۱۷-۱-۱ چند جمله ای مشخصه گراف: اگر $A(G)$ ماتریس مجاورت گراف G باشد آنگاه چند جمله ای

مشخصه گراف G بصورت زیر تعریف میشود:

$$\Phi(G) = \det(A(G) - xI)$$

که I ماتریس همانی و x نیز متغیر دلخواه است.

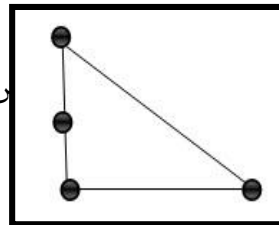
تعریف ۱۸-۱-۱ مقدار ویژه گراف: به ریشه های چند جمله ای مشخصه گراف گویند که با λ_i (که $i = 1, 2, \dots, n$)

برای گراف دارای n راس) نمایش داده می شوند.

مثال ۶-۱ گراف G و ماتریس مجاورت آن:

$$A(G) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

مجاورت آن:



G

شکل ۷-۱: گراف دلخواه

$$\Phi(G) = x^4 - 16$$

چند جمله ای مشخصه گراف G :

مقادیر ویژه گراف: $\lambda_1 = +2, \lambda_2 = 0, \lambda_3 = 0, \lambda_4 = -2$

۲-۱ بعضی از مفاهیم و تعریف مربوط به علم شیمی

تعریف ۱-۲-۱ مولکول: کوچکترین ذره یک ماده شیمیایی خالص است که ویژگی های آن ماده را دارد. یک مولکول از دو یا چند اتم تشکیل شده است که با پیوند شیمیایی به یکدیگر متصلند [16].

تعریف ۲-۲-۱ پیوند شیمیایی: به نیرو هایی که اتمها و یا مولکولها را در کنار یکدیگر نگه می دارد پیوند شیمیایی می گویند که به دو دسته پیوند های میان اتمی (مانند پیوند کوالانسی، پیوند یونی و...) و پیوندهای بین مولکولی (مانند پیوند هیدروژنی، پیوند وان در والسی و...) تقسیم می شوند [16].

تعریف ۳-۲-۱ پیوند کوالانسی¹⁰: پیوندی که در آن اتمها، الکترونهای خود را برای رسیدن به حالت اکتان (هشت تایی) پایدار به اشتراک می گذارند. در این پایان نامه منظور از پیوند بین اتمها، پیوند کوالانسی است [16].

تعریف ۴-۲-۱ پیوند یگانه: پیوندی که در آن اتمهای پیوند دهنده هر کدام یک الکترون برای تشکیل پیوند به اشتراک می گذارند و با یک خط منفرد نشان داده می شود [16].

تعریف ۵-۲-۱ پیوند دوگانه: پیوندی که در آن اتمهای پیوند دهنده هر کدام دو الکترون برای تشکیل پیوند به اشتراک می گذارند و با علامت دو خط منفرد بروی هم (علامت مساوی) به نمایش گذاشته می شود مانند: $N = N$ ، $C = C$ و...

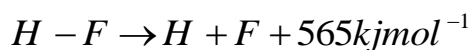
تعریف ۶-۲-۱ پیوند سه گانه: پیوندی که در آن اتمهای پیوند دهنده سه الکترون برای تشکیل پیوند به اشتراک می گذارند و با سه خط منفرد بروی یکدیگر نشان داده می شود مانند: $C \equiv C$

تعریف ۷-۲-۱ مرتبه پیوند¹¹: در حالت ساده به تعداد جفت الکترون هایی که برای تشکیل پیوند توسط دو اتم به اشتراک گذاشته می شوند گفته می شود (که شامل یک، دو و سه است) [16].

¹⁰covalant bond

¹¹1-bond order

تعریف ۱-۲-۸ انرژی پیوند: به طور کلی انرژی لازم برای شکستن یک پیوند، انرژی آن پیوند نامیده می شود و واحد آن $kjmol^{-1}$ است. برای مثال داریم:



انرژی پیوند معمولا به عنوان انرژی متوسط پیوند شناخته می شود. انرژی متوسط پیوند بعضی از پیوندها (مهم و پر تکرار) در جدول شماره ۱ پیوست نگاشته شده است [16].

تعریف ۱-۲-۹ طول پیوند: در یک پیوند به فاصله بین هسته های دو اتم پیوندی، طول پیوند می گویند و واحد آن آنگستروم (A) است. برای مثال طول پیوند $I - H$ برابر با $1/61 A$ است [16].

تعریف ۱-۲-۱۰ الکترونگاتیوی¹²: الکترونگاتیوی یک کمیت بدون واحد برای عناصر است که بصورت زیر تعریف می شود:

الکترونگاتیوی هر عنصر عبارت از میزان تمایل آن عنصر به جذب الکترونها پیوندی به سمت خود در یک پیوند است در جدول تناوبی، الکترونگاتیوی عناصر در یک دوره از چپ به راست افزایش، و در یک گروه از بالا به پایین کاهش می یابد. در این پایان نامه، مقدار مورد استفاده برای الکترونگاتیوی عناصر، مقدار دهی پاولینگ است. در جدول شماره ۲ پیوست، الکترونگاتیوی چند عنصر مهم با توجه به این مقدار دهی نگاشته شده است. بیشترین الکترونگاتیوی در بین عناصر مربوط به عنصر فلورور (F) به میزان ۳/۹۸ و کمترین مقدار، مربوط به فرانسیم (Fr) به میزان ۰/۷ است [16].

تعریف ۱-۲-۱۱ پیوند کوالانسی قطبی¹³: پیوند کوالانسی که بین دو اتم غیر همنام (با اختلاف الکترونگاتیوی غیر صفر) ایجاد می شود مانند پیوند $C - H$ [16].

تعریف ۱-۲-۱۲ پیوند کوالانسی غیر قطبی: پیوند کوالانسی که بین دو اتم همنام (با اختلاف الکترونگاتیوی صفر) ایجاد می شود مانند پیوند $H - H$.

12-electronegativity
13-polar covalant bond

تعریف ۱-۲-۱۳ شعاع اتمی¹⁴: در یک اتم به مقدار متوسط فاصله بین هسته و ابر الکترونی آن گفته می شود که واحد استفاده شده از آن در این پایان نامه pm (پیکو متر) است. شعاع اتمی عناصر مختلف در جدول شماره ۳ پیوست نگاشته شده است [16].

میزان انرژی پیوند به عوامل مختلفی بستگی دارد. سه عامل از این عوامل که در فصل های بعدی مورد استفاده قرار می گیرد عبارتند از:

۱- میزان اختلاف الکترونگاتیوی دو اتم پیوندی (در پیوند های قطبی): هر چقدر اختلاف الکترونگاتیوی دو اتم پیوندی بیشتر باشد انرژی پیوندی آن نیز بیشتر است که در فصل دوم بصورت مفصل تری توضیح داده می شود.

۲- شعاع اتمی (در پیوندهای غیر قطبی): هر چقدر شعاع اتمی عنصری که پیوند غیر قطبی تشکیل داده است کمتر باشد انرژی پیوندی آن بیشتر است برای همین پیوند $H - H$ بیشترین انرژی را در بین پیوندهای غیرقطبی ساده به مقدار $432 KJmol^{-1}$ دارد زیرا شعاع اتمی هیدروژن از دیگر عناصر کمتر است ($37 pm$) [16].

۳- مرتبه پیوند: هر چه قدر مرتبه پیوند بیشتر باشد انرژی آن پیوند بیشتر است. برای مثال برای پیوند N_2 داریم [16]:

پیوند	انرژی پیوند ($KJmol^{-1}$)
$N - N$	163
$N = N$	418
$N \equiv N$	940

جدول ۱-۱: انرژی پیوندهای مختلف N_2

تعریف ۱-۲-۱۴ نظریه گراف شیمیایی:

این تعریف شامل مطالب بیشتری است که بصورت زیر بیان می شوند:

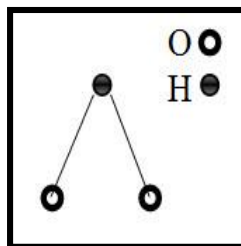
¹⁴-atomic radius

با توجه به اینکه نظریه گراف ابزار مناسبی برای مدل سازی در علوم مختلف محسوب می شود با تلفیق نظریه گراف و علم شیمی، نظریه گراف شیمیایی پدید آمده است. مباحث نظریه گراف شیمیایی اولین بار در کار شمیدانه‌های قرن ۱۸ و ۱۹ مانند *Litgtns* ، *Koop* ، *Krum* و... دیده شده است. در نظریه گراف شیمیایی با استفاده از ویژگیها و خصوصیات گراف، ویژگیها و خصوصیات ترکیبات شیمیایی مورد بررسی قرار می گیرد. نظریه گراف به عنوان یک ابزار مناسب در مدل سازی سیستمهای شیمیایی از قبیل مولکولها، واکنش ها، پلیمر هاو... بکار می رود. در نظریه گراف، هر گراف از راسها و یالهای بین آنها تشکیل شده است در نظریه گراف شیمیایی برای شبیه سازی مولکول به یک گراف، اتمها به راسها و پیوندها به یالها تغییر نام می دهند. البته ممکن است به جای اتمها، الکترونها، بخش های مولکولی، گروهی از اتمها و... باشند و به جای پیوندها واکنش های پیوندی و غیر پیوندی، نیروهای وان در والسی و... باشند [3].

تعریف ۱-۲-۱۴-۱ ساختار مولکولی: به شکل واقعی یک مولکول در علم شیمی اطلاق می شود که معمولا بصورت سه بعدی است [3].

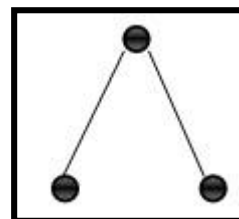
تعریف ۱-۲-۱۴-۲ گراف ساختاری¹⁵ مولکول: به شکل شبیه سازی شده یک مولکول به صورت دو بعدی، که به شکل گراف است گفته می شود [3].

مثال ۱-۶ گراف ساختاری چند مولکول:



الف) مولکول آب: H_2O

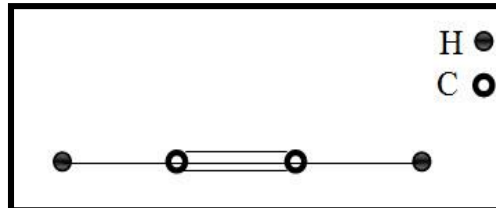
شکل ۱-۸: ساختار مولکولی آب



¹⁵structural graph

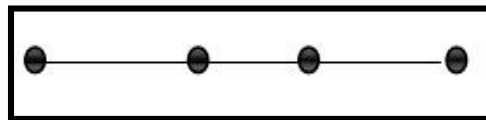
شکل ۹-۱: گراف ساختاری مولکول آب

ب) مولکول استیلن C_2H_2 :¹⁶



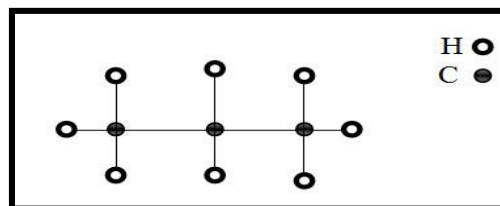
شکل ۱۰-۱: ساختار مولکولی استیلن

در گراف ساختاری این مولکول پیوند سه گانه به یک یال تبدیل می شود

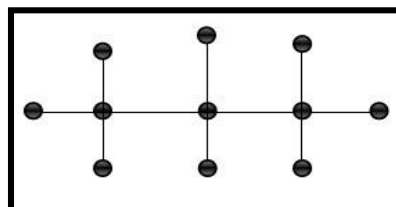


شکل ۱۱-۱: گراف ساختاری استیلن

ج) مولکول پروپان: C_3H_8

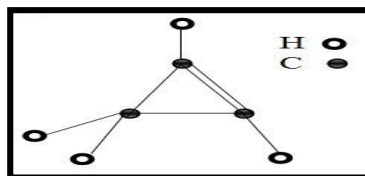


شکل ۱۲-۱: ساختار مولکولی پروپان

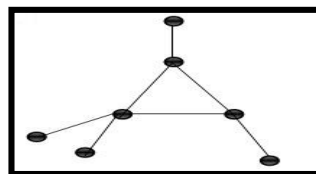


شکل ۱-۱۳: گراف ساختاری پروپان

د) مولکول سیکلو پروپین C_3H_4 : [13]¹⁷



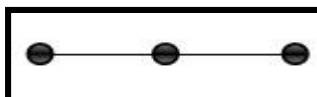
شکل ۱-۱۴: ساختار مولکولی سیکلو پروپین



شکل ۱-۱۵: گراف ساختاری سیکلو پروپین

در گراف ساختاری سیکلو پنتن علاوه بر تبدیل پیوند دوگانه به یک یال، حلقه آن در ساختار مولکولی، به یک دور در گراف ساختاری تبدیل شده است.

تعریف ۱-۲-۱۴-۳ نمایش بدون هیدروژن¹⁸: برای نمایش گراف ساختاری هیدروکربن ها (ترکیباتی که فقط از اتمهای هیدروژن و کربن تشکیل شده اند) بکار می رود بدین صورت که در گراف ساختاری آنها، اتمهای هیدروژن و پیوند های متصل به آنها حذف می شوند. مثلا برای مولکول پروپان در مثال قبلی نمایش بدون هیدروژن آن بصورت زیر است:



شکل ۱-۱۶ نمایش بدون هیدروژن پروپان

پس با توجه به این توضیحات معادل سازی¹⁹ زیر بین نظریه گراف و علم شیمی تدوین شده است [3]:

عبارت های در علم شیمی	عبارت ها در نظریه گراف
ساختار مولکولی	گراف ساختاری
اتم	راس
پیوندهای شیمیایی	یال
بعضی از ویژگیهای اتم	راس وزن دار
بعضی از ویژگیهای پیوند	یال وزن دار
حلقه	دور
مولکول بدون حلقه	درخت
والانس یک اتم	درجه راس
ماتریس هوکل	ماتریس مجاورت گراف

جدول ۱-۲: معادل سازی بین نظریه گراف و علم شیمی

۳-۱ بعضی از مفاهیم و تعاریف مربوط به ریاضیات فازی

تعریف ۱-۳-۱ ریاضیات فازی²⁰: ریاضیات فازی در سال ۱۹۶۵ میلادی توسط لطفی زاده از دانشگاه کالیفرنیا به جهان معرفی شد البته تا قریب به سه سال این نظریه به جوامع علمی ارائه نشده بود که دلیل آن به خاطر نظرات و اندیشه های اساسی و ریشه ایی ارائه شده در آن بود. چندی بعد لطفی زاده اندیشه الگوریتم فازی را که مبنایی برای منطق و استدلال فازی است ارائه کرد. در سال ۱۹۷۲ میلادی میشیو سوگنو از دانشگاه توکیو نظرات لطفی زاده را با ارائه مفاهیم اندازه فازی و انتگرال فازی تعقیب نمود و در سال ۱۹۷۴ میلادی ابراهیم ممدانی از دانشگاه لندن منطق فازی را در صنعت بکار برد. ریاضیات فازی بطور کلی برای بیان پدیده ها بطور نسبی به کار می رود که تعاریف و مفاهیم قابل استفاده آن در این پایان نامه در ذیل بیان شده است: [14]

تعریف ۱-۳-۲ مجموعه فازی: فرض کنید X مجموعه ایی از عناصر همچون x باشد در این صورت مجموعه از زوج مرتب ها بصورت زیر:

$$\mu_{\tilde{A}} : X \rightarrow [0,1] \quad \tilde{A} = \{(x, \mu_{\tilde{A}}(x) | x \in X \} \quad \text{که}$$

¹⁹-Terminology

²⁰-Fuzzy mathematics

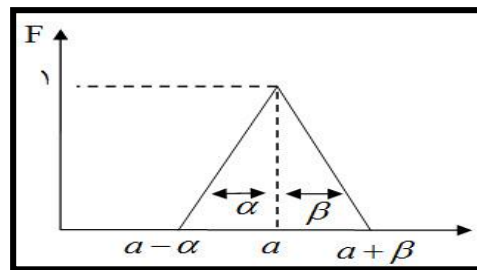
یک مجموعه فازی نامیده می شود [14].

تعریف ۳-۳-۱ نمایش مثلثی مجموعه های فازی: نمودار این نمایش بصورت مثلث است که مقدار عضویت، عضو مطابق با راس در آن برابر ۱ است و در حالت کلی نمودار ضابطه آن بصورت زیر است:

فرض کنیم \tilde{A} یک مجموعه فازی است

$$\mu_{\tilde{A}}(x) = \begin{cases} 1 - \frac{a-x}{\alpha} & a - \alpha \leq x < a \\ 1 - \frac{x-a}{\beta} & a < x \leq a + \beta \\ 0 & O.W \end{cases}$$

و نمودار آن:



شکل ۱-۱۷: نمایش مثلثی مجموعه فازی

که a میانگین، α طول قاعده چپ و β طول قاعده راست نام دارند. با این ویژگی ها این مجموعه فازی را بصورت

$$\tilde{A} = (a, \alpha, \beta) \text{ نشان می دهند یعنی } (a, \alpha, \beta)$$

تعریف ۴-۳-۱ گراف وزن دار فازی: به گرافی که یال های آن و احیاناً راس هاش با توابع عضویت فازی، به مقادیر فازی نسبت داده می شوند.

تعریف ۵-۳-۱ گراف فازی²¹: یک گراف فازی با مجموعه مورد نظر s ، یک جفت (σ, μ) است که:

$$\mu: s \times s \rightarrow [0,1] \quad \text{و} \quad \sigma: s \rightarrow [0,1]$$

دو تابع عضویت فازی هستند و رابطه:

$$\mu(x, y) \leq \min\{\sigma(x), \sigma(y)\} \quad x, y \in S$$

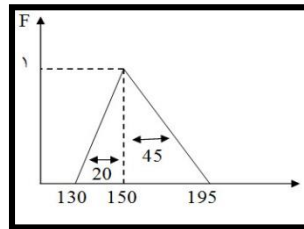
بین آنها صدق می کند. در این گراف رابطه " به x متصل است $\Leftrightarrow \mu(x, y) > 0$ برقرار می باشد [1].

مثال ۷-۱ مجموعه فازی $\tilde{A} = (20, 150, 195)$:

$$\mu_{\tilde{A}}(x) = \begin{cases} 1 - \frac{150-x}{20} & 130 \leq x < 150 \\ 1 - \frac{x-150}{45} & 150 < x \leq 195 \\ 0 & OW \end{cases}$$

نمایش ضابطه ایی:

و نمایش نموداری آن:



شکل ۱۸-۱: نمایش مثلثی مجموعه فازی $\tilde{A} = (20, 150, 195)$

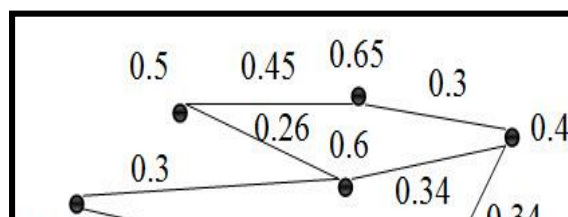
در نظر بگیرید مقادیر عضویت چند مقدار با توجه به تابع عضویت بصورت زیر است:

$$\mu_{\tilde{A}}(135) = 1 - \frac{150-135}{20} = 0.25 \quad \text{و} \quad \mu_{\tilde{A}}(170) = 1 - \frac{170-150}{45} = 0.44$$

$$\mu_{\tilde{A}}(152) = 1 - \frac{152-150}{45} = 0.40$$

مثال ۸-۱: گراف زیر یک گراف فازی است که مقادیر عضویت فازی یالها و راسهای آن، بروی خود گراف مشخص شده

اند:



شکل ۱-۱۹: یک گراف فازی دلخواه

تعریف ۱-۳-۶ برش²² یک مجموعه فازی: برای مجموعه فازی \tilde{A} با تابع عضویت $\mu_{\tilde{A}}$ ، برش آن بصورت^{۲۲} مجموعه زیر تعریف می شود [14]:

$$A_{\alpha} = \{x \mid \mu_{\tilde{A}}(x) > \alpha, \alpha \in [0,1)\}$$

فصل دوم انرژی گراف

محاسبه انرژی یک مولکول یکی از مباحثی است که شیمیدانان به آن علاقه مند هستند. اولین تعریف از انرژی مولکول در سال ۱۹۴۰ میلادی توسط کولسون²³ ارائه شد که به صورت زیر است:

$$E(M) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[n - \frac{ix \Phi'(ix)}{\Phi(ix)} \right] dx \quad (1-2)$$

که در آن i عدد موهومی، n تعداد راسهای گراف ساختاری مولکول مورد نظر و $\Phi(x)$ چند جمله ایی مشخصه گراف ساختاری مولکول مورد نظر است [3]. این تعریف از انرژی مولکول توسط کولسون، تا مدتها برای محاسبه انرژی مولکول توسط شیمیدانان بکار می رفت. در سال ۱۹۷۸، گاتمن تعریف جدیدی را با توجه به تعریف انرژی مولکول کولسون از انرژی مولکول بصورت زیر ارائه کرد:

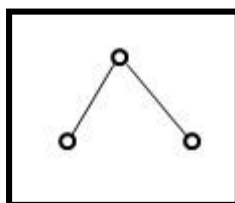
$$(2-2)$$

$$E(G) = \sum_1^n |\lambda_i|$$

²²- α - cut
1-colson integral

که λ_i ها مقادیر ویژه ماتریس مجاورت گراف ساختاری مولکول مورد نظر است. در حقیقت این تعریف از انرژی مولکول تعریف آسانتری از انرژی مولکول است و بیشتر از انتگرال کولسون برای محاسبه انرژی مولکول بکار می رود [3]. محاسبه انرژی مولکول: برای محاسبه انرژی در مولکولها ابتدا ساختار آنها را با توجه به نظریه گراف شیمیایی به گرافها تبدیل می کنیم و سپس با توجه به نحوه محاسبه انرژی در گراف (روش گاتمن) انرژی آن را محاسبه می کنیم حال چند مثال را برای تشریح این روش بیان می کنیم:

مثال ۱-۲: انرژی مولکول H_2O



شکل ۱-۲: گراف ساختاری مولکول آب

$$A(G) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ ماتریس مجاورت این گراف:}$$

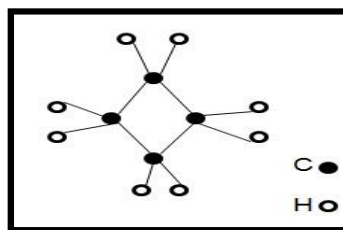
معادله مشخصه این مولکول (چند جمله ایی مشخصه ماتریس بالا): $x^3 - 2x + 1$

مقادیر ویژه گراف (ریشه های معادله بالا): $\lambda_1 = -1.4142, \lambda_2 = 0, \lambda_3 = 1.4142$

$$E(G) = 0 + 1.4142 + 1.4142 = 2.8284$$

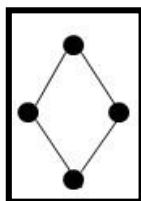
انرژی مولکول مورد نظر (با استفاده از فرمول گاتمن):

مثال ۲-۲: انرژی مولکول سیکلو پروپان (C_3H_6):



شکل ۲-۲: ساختار مولکولی سیکلو پروپان

با توجه به نکته ایی که در بحث نظریه گراف شیمیایی در فصل اول گفته شد در گراف شیمیایی مولکولهای آلی از نمایش بدون هیدروژن استفاده می کنیم یعنی اسکلت مولکولی با حذف اتمهای هیدروژن و پیوندهای آنان به نمایش گذاشته می شود پس داریم:



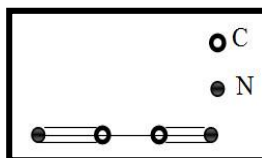
شکل ۲-۳: گراف ساختاری نمایش بدون هیدروژن سیکلو پروپان

$$A(G) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \text{ ماتریس مجاورت گراف ساختاری سیکلو پروپان (نمایش بدون هیدروژن):}$$

$$\lambda_1 = -2, \lambda_2 = 0, \lambda_3 = 0, \lambda_4 = +2 \quad \text{مقادیر ویژه ماتریس مجاورت گراف:}$$

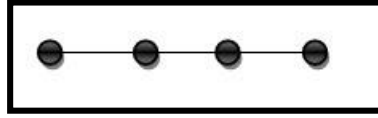
$$E(G) = 0 + 0 + 2 + 2 = 4 \quad \text{انرژی مولکول مورد نظر:}$$

مثال ۲-۳: مولکول سیانوزن C_2N_2 [16]



شکل ۲-۴: ساختار مولکولی سیانوژن

که پیوند شیمیایی بین اتم C و N سه گانه است.



شکل ۲-۵: گراف ساختاری سیانوژن

$$A(G) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \text{ ماتریس مجاورت گراف (مولکول) بالا:}$$

مقادیر ویژه ماتریس مجاورت: $\lambda_1 = -0.6180, \lambda_2 = -0.6180, \lambda_3 = +0.6180, \lambda_4 = +0.6180$

$$E(G) = 2 \times 0.6180 + 2 \times 1.6180 = 4.4720 \text{ انرژی مولکول}$$

با توجه به اینکه در این پایان نامه سعی بر آن است تا نوع جدیدی از انرژی مولکول معرفی شود در این فصل مقدمه

ایی از انرژی گراف (روش گاتمن) بیان می کنیم و کران های آن را بصورت مختصر بررسی می کنیم.

با توجه به تعریف انرژی گراف با روش گاتمن انرژی یک گراف (مولکول) وابسته به طیف آن گراف است لذا با توجه به

اهمیت طیف گراف در این فصل ابتدا طیف گراف را تعریف و کران های آن را بررسی می کنیم:

تعریف ۲-۲: طیف گراف G مجموعه مقادیر ویژه ماتریس مجاورت گراف همراه با مرتبه تکرار هر یک از

این مقادیر ویژه می باشد. اگر مقادیر ویژه را با $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k$ و مرتبه تکرار هر یک را به ترتیب با

$m(\lambda_1), \dots, m(\lambda_k)$ نمایش دهیم آنگاه طیف گراف G به صورت

$$\text{spec}(G) = \begin{pmatrix} \lambda_1 & \lambda_2 & \dots & \lambda_k \\ m(\lambda_1) & m(\lambda_2) & \dots & m(\lambda_k) \end{pmatrix} \quad (۳-۲)$$

³spectrum of graph

نشان داده می شود [7].

مثال ۲-۴: برای گراف کامل K_5 داریم:

$$spec(K_5) = \begin{pmatrix} 4 & -1 \\ 1 & 4 \end{pmatrix} \quad \text{و} \quad A(K_5) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

۲-۱ تعیین چند کران بالا برای طیف گراف

لم زیر را در چند حالت بدون اثبات بیان می کنیم:

لم ۲-۱-۱: فرض کنیم که G یک گراف ساده باشد که n و e به ترتیب تعداد راسها و تعداد یالهای آن و $\lambda_1(G)$

بزرگترین مقدار ویژه ماتریس مجاورت آن باشد داریم [7]:

الف) اگر $e = \binom{k}{2}$ سپس $\lambda_1(G) \leq k - 1$ که تساوی برقرار است اگر و فقط اگر G متشکل از گراف کامل K_k و

بقیه راسها بصورت مجزا باشند.

ب) اگر G یک گراف همبند باشد آنگاه $\lambda_1(G) \leq \frac{(-1 + \sqrt{1 + 8e})}{2}$

که تساوی برقرار است اگر و فقط اگر دو حالت زیر برقرار باشند:

الف) G گراف S_n باشد ب) G گراف کامل K_n باشد

حال قضیه و نتیجه زیر را بدون اثبات بیان میکنیم:

قضیه ۲-۱-۱: اگر G گرافی همبند و λ_1 بزرگترین مقدار ویژه آن باشد آنگاه [7]:

$$\lambda_1 \leq \max \left\{ \sqrt{\frac{TT_i}{d_i}} : 1 \leq i \leq n \right\} \quad 20$$

$$T_i = \sum_j \{d_j : v_i v_j \in E(G)\} = d_i m_i \quad \text{که در آن داریم:}$$

$$TT_i = \sum_j \{T_j : v_i v_j \in E(G)\} = \sum_j \{d_j m_j : v_i v_j \in E(G)\} \quad \text{و}$$

که d_i درجه راس v_i و m_i میانگین درجه راسهای مجاور با v_i می باشند.

نتیجه ۱-۲-۱: اگر گراف G همبند و $\lambda_1(G)$ بزرگترین مقدار ویژه آن باشد آنگاه رابطه

$$\lambda_1(G) \leq \max\{\sqrt{d_k m_k} : 1 \leq k \leq n\} \quad (۵-۲)$$

برقرار است که در آن d_k و m_k مانند بالا تعریف می شوند.

۲-۲ تعیین چند کران پایین برای طیف گراف

ابتدا یک لم و دو تعریف را در این رابطه بیان می کنیم:

لم ۱-۲-۲: اگر گراف G دارای راس وابسته باشد و راس های وابسته را به گروه هایی تقسیم کنیم به طوری که راس های هر گروه دارای همسایگی های مشترک باشند در هر گروه مولفه های بردار ویژه متناظر با مقدار ویژه های غیر صفر برابر می باشند [7].

اثبات: اگر $X = (x_1, \dots, x_n)^T$ بردار ویژه از مقدار ویژه $\lambda(G)$ باشد همچنین اگر v_1, \dots, v_r راس های وابسته از مجموعه راس $V(G) = \{v_1, \dots, v_n\}$ با $r < n$ باشد که مجاور با راس v_i باشند. داریم:

$$A(G)X = \lambda(G)X$$

$$\lambda(G)x_k = \sum_j \{x_j : v_k v_j \in E(G)\} \quad k = 1, 2, \dots, n$$

با توجه به اینکه v_1, \dots, v_r راس های وابسته هستند و راه همبندی آنها با گراف از راس v_i میگذرد پس داریم:

حال چون $\lambda(G)$ غیر صفر است از معادله بالا دیده می شود که x_k با $k = 1, \dots, r$ حقیقی هستند. ■
 $\lambda(G)x_k = x_i \quad k = 1, \dots, r$

تعریف ۲-۲-۱: فرض کنید (x, y) نشان دهنده ضرب داخلی دو بردار ستونی x و y باشد. برای هر ماتریس حقیقی

$n \times n$ متقارن X و هر بردار غیر صفر $n \times 1$ ستونی z ، مقدار $\frac{(z, Xz)}{(z, z)}$ را

تعریف و آنرا با $R(X, z)$ نشان می دهیم که خارج قسمت ریلی نامیده می شود. همچنین برای

هر $z \neq 0$ رابطه

$$\lambda_{\max}(X) \geq R(X, z) \geq \lambda_{\min}(X) \quad (۶-۲)$$

برقرار است.

قضیه ۲-۲-۱: اگر H زیر گراف راسی از گراف G باشد آنگاه [7]:

$$\lambda_{\max}(H) \leq \lambda_{\max}(G); \quad \lambda_{\min}(H) \geq \lambda_{\min}(G) \quad (۷-۲)$$

۲) اگر بزرگترین و کوچکترین مقدار درجه راسی از گراف G عبارت باشد از $K_{\max}(G)$ و $K_{\min}(G)$ آنگاه: (۸-۲)

$$K_{\max}(G) \geq \lambda_{\max}(G) \geq K_{\min}(G)$$

اثبات: ۱) فرض کنیم راس های G برچسب گذاری شده اند. بنابراین ماتریس مجاورت $A(G)$ دارای زیر ماتریس A_0

است که ماتریس مجاورت زیر گراف H است z_0 را طوری انتخاب می کنیم که $A_0 z_0 = \lambda_{\max}(A_0) z_0$ و $(z_0, z_0) = 1$

اگر z بردار ستونی با تعداد سطرهای $|V(G)|$ از صفر های مجاور تشکیل شده باشد که به z_0 وارد می شوند آنگاه

داریم

$$\lambda_{\max}(A_0) = R(A_0; z_0) = R(A(G); z) \leq \lambda_{\max}(A(G))$$

که نشان می دهد: $\lambda_{\max}(H) \leq \lambda_{\max}(G)$. برای نامساوی دیگر نیز به همین صورت عمل می کنیم.

۲) اگر u بردار ستونی باشد که هر مولفه آن ۱ باشد و تعداد سطرهای آن برابر با $n=|V(G)|$ باشد و k^i درجه راس v_i باشد آنگاه داریم:

$$R(A(G);u) = \frac{1}{n} \sum_{i,j} a_{ij} = \frac{1}{n} \sum_i k^i \geq k_{\min}(G)$$

که a_{ij} مولفه ماتریس $A(G)$ است) از اینکه خارج قسمت ریلی $R(A(G);u)$ حداکثر $\lambda_{\max}(A(G))$ است بنابراین

$$\lambda_{\max}(G) \geq k_{\min}(G)$$

حال اگر X یک بردار ویژه متناظر با مقدار ویژه $\lambda_0 = \lambda_{\max}(G)$ باشد و x_j بزرگترین مولفه مثبت از X باشد آنگاه چون $A(G)X = \lambda_0 X$ است داریم:

$$(\lambda_0 X)_j = (A(G)X)_j \rightarrow \lambda_0 x_j = \sum_{i=1}^n a_{ji} x_i \xrightarrow{x_j = \max_i(x_i)} \lambda_0 x_j \leq x_j \sum_{i=1}^n a_{ji} \xrightarrow{\sum_{i=1}^n a_{ji} = k^j} \lambda_0 x_j \leq x_j k^j \leq k_{\max}(G) x_j$$

و این یعنی $\lambda_0 = \lambda_{\max}(G) \leq k_{\max}(G)$ و قضیه اثبات می شود. ■

حال یک لم را بدون اثبات بیان می کنیم:

لم ۲-۲-۲: فرض کنید d_1, d_2, \dots, d_n اعداد صحیح مثبت باشند و x_1, x_2, \dots, x_n اعداد حقیقی مثبت باشند اگر d_i به x_i افزایش یابد آنگاه داریم [7]:

$$\frac{d_1 x_1 + d_2 x_2 + \dots + d_n x_n}{x_1 + x_2 + \dots + x_n} \geq \frac{d_1 + d_2 + \dots + d_n}{n} \quad (۹-۲)$$

حال با توجه به تعاریف فاصله دو راس و خروج از مرکز یک راس در گراف، که در فصل اول بیان شده اند قضیه زیر را بیان و اثبات می نماییم.

قضیه ۲-۲-۲: اگر T یک گراف درخت باشد که n راس داشته باشد که دارای یک راس $v \in V$ با خروج از مرکز $e(v) \leq 2$ باشد و $\lambda_1(T)$ بزرگترین مقدار ویژه ماتریس مجاورت این گراف باشد آنگاه داریم:

$$\lambda_1(T) \geq \sqrt{d+m-1} \quad (10-2)$$

که d درجه راس v و m میانگین درجات راس های مجاور با v است [7].

اثبات: فرض کنیم که v_1, v_2, \dots, v_d راس های مجاور با v که d_1, d_2, \dots, d_d درجات این راسها می باشند از آنجاییکه $e(v) \leq 2$ یعنی v_1, v_2, \dots, v_d به ترتیب مجاور با $(d_1-1), (d_2-1), \dots, (d_d-1)$ راس وابسته مجاور هستند. با توجه به لم ۱-۲-۲ مولفه های بردار ویژه راس وابسته که با v_i مجاور هستند را با x_i ($i=1, 2, \dots, d$) نشان می دهیم. پس مولفه های بردار ویژه راس های v_1, v_2, \dots, v_d متناظر با بزرگترین مقدار ویژه به ترتیب $\lambda_1 x_1, \lambda_1 x_2, \dots, \lambda_1 x_d$ هستند. برای راس

$$v \text{ (اگر } y \text{ یک مولفه بردار ویژه متناظر با راس } v \text{ باشد) داریم:} \quad y = \sum_1^d x_i \text{ در نتیجه}$$

$$\lambda_1^2 x_i = y + (d_i - 1)x_i \quad i = 1, 2, \dots, d \quad \text{برای راس } v_i \text{ داریم}$$

$$y = (\lambda_1^2 - d_i + 1)x_i \quad i = 1, 2, \dots, d \quad \text{یعنی} \quad (11-2)$$

حال دو طرف نامساوی (۱۱-۲) را از $i=1$ تا $i=d$ برای x_i ها جمع می بندیم پس داریم:

$$d \sum_{i=1}^d x_i = \lambda_1^2 \sum_{i=1}^d x_i - \sum_{i=1}^d d_i x_i + \sum_{i=1}^d x_i \rightarrow \lambda_1^2 = d + \frac{\sum_{i=1}^d d_i x_i}{\sum_{i=1}^d x_i} - 1 \quad (12-2)$$

با توجه به (۱۱-۲) یعنی تناسبی که d_i با x_i دارد و لم ۲-۲-۲ داریم:

$$\frac{d_1x_1 + d_2x_2 + \dots + d_dx_d}{x_1 + x_2 + \dots + x_d} \geq \frac{d_1 + d_2 + \dots + d_d}{d} = m$$

(میانگین درجات راسهای مجاور با v برابر با m است)

حال با توجه به رابطه (۱۲-۲) داریم: $\lambda_1(T) \geq \sqrt{d+m-1}$.

۳-۲ تعیین چند کران برای انرژی گراف

در این بخش بعضی از خواص و کران های انرژی گرافها در حالت عمومی بیان می شود.

لم ۳-۲-۱: اگر G یک گراف با m یال و $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ مقادیر ویژه ماتریس مجاورت آن باشند آنگاه روابط زیر برای آنها برقرار است:

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i = 0 \quad (۱۳-۲)$$

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i^2 = 2m \quad (۱۴-۲)$$

$$\sum_{i < k} \lambda_i \lambda_k = -m \quad (۱۵-۲)$$

قضیه ۳-۲-۱: اگر G یک گراف دارای n راس و m یال باشد و A ماتریس مجاورت آن باشد آنگاه داریم [9]:

$$\sqrt{2m + n(n-1)|\det A|^{\frac{2}{n}}} \leq E(G) \leq \sqrt{2mn} \quad (۱۶)$$

اثبات: با استفاده از رابطه (۱۴-۲) و رابطه انرژی گراف داریم:

$$E(G)^2 = \left(\sum_1^n |\lambda_i|\right)^2 = \sum_1^n |\lambda_i|^2 + 2\sum_{i < k} |\lambda_i||\lambda_k| = 2m + n(n-1)AM\{|\lambda_i||\lambda_k|\} \quad (۱۷-۲)$$

که در آن $AM\{|\lambda_i||\lambda_k|\}$ نشان دهنده میانگین حسابی $\frac{(n^2-n)}{2}$ جمله مجزا $|\lambda_i||\lambda_k|$ است ($i < k$). میانگین

هندسی این جملات عبارت است از:

$$GM \{|\lambda_i| |\lambda_k|\} = \left(\prod_{i < k} |\lambda_i| |\lambda_k| \right)^{\frac{2}{n^2-n}} = \left(\prod_{i=1}^n |\lambda_i|^{n-1} \right)^{\frac{2}{n^2-n}} = \left(\prod_{i=1}^n |\lambda_i| \right)^{\frac{2}{n}} = |\det A|^{\frac{2}{n}}$$

(میانگین هندسی نمونه اعداد n_1, n_2, \dots, n_m برابر با $\left(\prod_{i=1}^m n_i \right)^{\frac{1}{m}}$ است) حال با توجه به اینکه میانگین هندسی مجموعه

ای از اعداد غیرمنفی از میانگین حسابی آنها کوچکتر است پس داریم: $GM \{|\lambda_i| |\lambda_k|\} = |\det A|^{\frac{2}{n}} \leq AM \{|\lambda_i| |\lambda_k|\}$ که این با توجه به رابطه (۲-۱۷) کران پایین را نتیجه می دهد. حال برای اثبات کران بالا واریانس اعداد $|\lambda_i|$ را بدست می آوریم:

$$Var\{|\lambda_i|\} = AM\{|\lambda_i|^2\} - [AM\{|\lambda_i|\}]^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\lambda_i|^2 - \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\lambda_i| \right)^2 = \frac{2m}{n} - \left(\frac{E(G)}{n} \right)^2$$

حال چون واریانس اعداد غیر منفی همواره بزرگتر یا مساوی صفر است کران بالا نیز نتیجه می شود. ■

نتیجه ۲-۳-۱: اگر برای گراف G داشته باشیم $\det A \neq 0$ آنگاه داریم [9]:

$$E(G) \geq \sqrt{2m - n(n-1)} \geq n \quad (۲-۱۸)$$

اثبات: چون برای هر گراف با ماتریس مجاورت A ، اگر $\det A \neq 0$ با توجه به ساختار ماتریس مجاورت داریم $|\det A| \geq 1$ و این با توجه به کران پایین قضیه ۲-۳-۱ نتیجه می دهد:

$$E(G) \geq \sqrt{2m - n(n-1)}$$

و با توجه به اینکه رابطه $m \geq \frac{n}{2}$ بین راسها و یالها برقرار است پس با جایگذاری نتیجه حاصل می شود.

حال کران انرژی گراف را با توجه به تعداد یالهای آن بیان میکنیم.

$$2\sqrt{m} \leq E(G) \leq 2m \quad \text{نتیجه ۲-۳-۲: اگر گراف } G \text{ دارای } m \text{ یال باشد آنگاه [10]:}$$

اثبات: با توجه به رابطه (۲-۱۵) و رابطه محاسبه انرژی گراف داریم:

$$E(G)^2 = \left(\sum_{i=1}^n |\lambda_i|\right)^2 = \sum_{i=1}^n |\lambda_i|^2 + 2 \sum_{i < k} |\lambda_i| |\lambda_k| \geq 2m - 2 \left| \sum_{i < k} \lambda_i \lambda_k \right| = 2m + 2|-m| = 4m \rightarrow E(G) \geq 2\sqrt{m}$$

حال اگر G دارای راس تنها باشد آنگاه هر راس یک مقدار ویژه صفر را نتیجه می دهد پس این

رئوس تنها، نه مقدار E (انرژی گراف) و نه مقدار m (تعداد یالها) را تغییر می دهند پس می توانیم گرافی را در نظر بگیریم که راس تنها نداشته باشد و دارای m یال باشد از طرفی برای هر گراف داریم $n \leq 2m$ پس با توجه به کران بالا برای انرژی در قضیه ۲-۳-۱ داریم:

$$E(G) \leq \sqrt{2mn} \leq \sqrt{2m(2m)} = 2m$$

که کران بالای این قضیه را نتیجه می دهد.

لم ۲-۳-۲: اگر G یک گراف ناهمبند با s مولفه باشد که مولفه های آن G_1, G_2, \dots, G_s باشند آنگاه داریم: (۲-۱۹)

$$E(G) = E(G_1) + E(G_2) + \dots + E(G_s)$$

قضیه ۲-۳-۲: اگر G گراف بدون راس تنها و n راسی باشد آنگاه

$$E(G) \geq 2\sqrt{n-1} \quad (۲-۲۰)$$

و تساوی برقرار است اگر و تنها اگر G گراف ستاره n راسی باشد [9].

اثبات: حالت (۱) اگر G همبند باشد آنگاه رابطه $m \geq n-1$ برقرار است و نامساوی این قضیه با استفاده از جایگذاری رابطه قبلی در کران پایین نتیجه ۲-۳-۲ حاصل می شود. تساوی نیز زمانی برقرار است که G گراف دو بخشی کامل با $m = n-1$ باشد که همان گراف ستاره است.

حالت (۲) اگر G ناهمبند باشد فرض کنیم G دارای $p > 1$ مولفه باشد و G_1, G_2, \dots, G_p مولفه های آن و هر یک دارای n_1, n_2, \dots, n_p راس باشند. چون G راس تنها ندارد لذا برای همه مقادیر j ($1, 2, \dots, p$) داریم: $n_j \geq 2$ یعنی

$$\sqrt{n_j-1} \geq 1 \quad (۲-۲۱)$$

حال با توجه به لم ۲-۳-۲ داریم: $E(G) = E(G_1) + E(G_2) + \dots + E(G_p)$ از طرفی مولفه های

G_j ($j = 1, 2, \dots, p$) خود همبند هستند پس با توجه به حالت ۱ برای آنها داریم:

$$j = 1, 2, \dots, p \quad ; E(G_j) \geq 2\sqrt{n_j - 1} \quad (22-2)$$

سپس با توجه به روابط (۲۱-۲) و (۲۲-۲) داریم:

$$E(G) \geq 2(\sqrt{n_1 - 1} + \sqrt{n_2 - 1} + \dots + \sqrt{n_p - 1}) = 2\sqrt{(\sqrt{n_1 - 1} + \sqrt{n_2 - 1} + \dots + \sqrt{n_p - 1})^2} =$$

$$2\sqrt{n_1 - 1 + n_2 - 1 + \dots + n_p - 1 + 2\sum_{j < k} \sqrt{(n_j - 1)(n_k - 1)}}$$

حال با توجه به رابطه (۲۱-۲) و اینکه $\frac{p(p-1)}{2}$ جمعوند به شکل $\sqrt{(n_j - 1)(n_k - 1)}$ وجود دارد پس در ادامه رابطه

بالا داریم (با توجه به اینکه $n = n_1 + n_2 + \dots + n_p$):

$$E(G) \geq 2\sqrt{n - p + p(p-1)} = 2\sqrt{n - 1 + (p-1)^2} \geq 2\sqrt{n - 1}$$

که رابطه بالا با توجه به اینکه $p \geq 1$ بدست آمد. n

نتیجه ۲-۳-۴: در بین گراف های n راسی بدون راس مجزا گراف ستاره دارای کمترین انرژی است.

اثبات: با توجه به قضیه قبل واضح است.

۲-۴ انرژی چند گراف خاص

در این بخش به بررسی انرژی چند گراف مهم یعنی گراف های درخت، دوبخشی و دوری می پردازیم که در مورد گراف درخت توضیحات لازم را ارائه و بعضی قضایا را ثابت می کنیم ولی در مورد گراف های دیگر فقط به ذکر نتایج اکتفاء خواهیم کرد. قبل از اینکه این بحث را شروع کنیم این تذکر را بیان می کنیم که در این بخش منظور از چند جمله ایی مشخصه یک گراف، چند جمله ایی مشخصه ماتریس مجاورت آن است.

لم ۲-۴-۱: اگر G یک گراف باشد و uv یالی وابسته از آن، آنگاه چند جمله ایی مشخصه در رابطه زیر صدق می کند [12]:

$$\Phi(G) = x \Phi(G - v) - \Phi(G - \{u, v\}) \quad (2-23)$$

که در آن $\Phi(G - v)$ چند جمله ایی مشخصه گراف G بدون راس v و یال متصل به آن است و نیز $\Phi(G - \{u, v\})$ چند جمله ایی مشخصه گراف G بدون راسهای u, v و یالهای متصل به آنها است. حال این لم را بصورت زیر برای گراف های از نوع جنگل تعمیم می دهیم:

اگر G یک گراف جنگل باشد و v راسی از آن، آنگاه چند جمله ایی مشخصه این گراف در رابطه

زیر صدق می کند:

$$\Phi(G) = x \Phi(G - v) - \sum \Phi(G - \{u, v\})$$

که در آن مجموع روی همه راسهای مجاور با v در نظر گرفته شده است.

لم ۲-۴-۲: اگر G یک گراف با مولفه های G_1, G_2, \dots, G_t باشد آنگاه داریم [2]:

$$\Phi(G) = \prod_1^t \Phi(G_i) \quad (2-24)$$

تعریف ۲-۴-۱: برای دو گراف G و G' داریم: $G \geq G'$ هرگاه $\Phi(G) \geq \Phi(G')$ برقرار باشد. یعنی چند جمله ایی $\Phi(G)$ به ازای هر مقدار x (متغیرش) از $\Phi(G')$ به ازای همین مقدار بزرگتر یا مساوی باشد.

لم ۲-۴-۳: اگر G و G' دو جنگل از مرتبه n باشند و چند جمله ایی مشخصه آن ها نیز عبارت باشند از:

$$\Phi(G) = \sum_{k=0}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} a_k x^{n-2k}$$

$$\Phi(G') = \sum_{k=0}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} a'_k x^{n-2k} \quad (2-25)$$

آنگاه $G \geq G'$ اگر و تنها اگر $a_0 - a'_0 = 0$ و $(-1)^k (a_k - a'_k) \geq 0$ برای $k = 1, 2, \dots, \left\lfloor \frac{n}{2} \right\rfloor$ [2]

اثبات: اگر $G \geq G'$ باشد با توجه به تعریف قبلی داریم $\Phi(G) \geq \Phi(G')$ در نتیجه واضح است که شرایط حکم برقرار است و به عکس اگر $a_0 - a'_0 = 0$ و $(-1)^k (a_k - a'_k) \geq 0$ برقرار باشند با جایگذاری در چند جمله ایی های مشخصه دو گراف حکم ثابت می شود.

لم ۲-۴-۴: اگر G یک جنگل باشد و تعداد k -جورسازی های گراف G را با $m(G, k)$ نشان دهیم آنگاه با توجه به معادله چند جمله ای مشخصه گراف در لم قبل داریم [2]:

$$m(G, 0) = 1 \quad (-1)^k a_k = m(G, k) \quad (2-۴-۲)$$

با توجه به لم بالا، لم ۲-۴-۳ را می توان بصورت زیر نوشت:

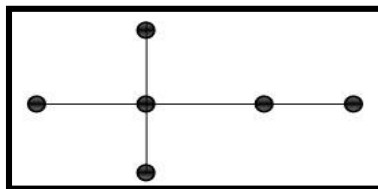
اگر G و G' دو جنگل از مرتبه n باشند آنگاه $G \geq G'$ اگر و تنها اگر $m(G, k) \geq m(G', k)$ برای هر $k = 1, 2, \dots, \left\lfloor \frac{n}{2} \right\rfloor$ برقرار باشد.

لم ۲-۴-۵: اگر G یک جنگل از مرتبه n ($n > 1$) باشد و G' یک زیر درخت فراگیر از G باشد آنگاه رابطه $G \geq G'$ برقرار است [2].

اثبات: با توجه به لم ۲-۴-۴ واضح است زیرا رابطه $m(G, k) \geq m(G', k)$ ($1 \leq k \leq \left\lfloor \frac{n}{2} \right\rfloor$) با توجه به بزرگتر بودن گراف G برقرار است.

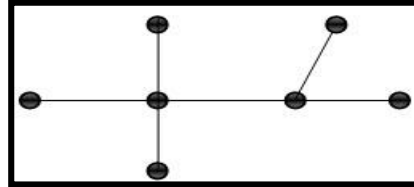
تعریف ۲-۴-۲: گراف های زیر را تعریف می کنیم [11]:

گراف A_n : درختی است که توسط اتصال یک راس به یک راس پایانی از گراف ستاره S_{n-1} بدست آمده است مانند:



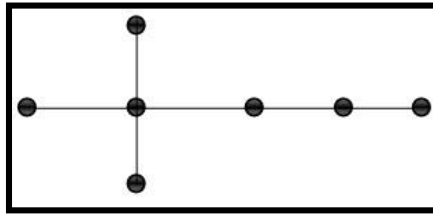
شکل ۲-۶: گراف A_5

گراف B_n : درختی است که توسط اتصال یک راس به راس درجه دو از A_{n-1} بدست می آید مانند:



شکل ۲-۷: گراف B_6

گراف C_n : درختی است که توسط اتصال یک راس از مسیر P_2 به راس پایانی از گراف ستاره S_{n-2} بدست می آید مانند



شکل ۲-۸: گراف C_6

حال به بررسی ضرایب چند جمله ای های مشخصه درخت ها می پردازیم:

برای درخت دلخواه T ضرایب چند جمله ای مشخصه آنها برابر با $P(T, j)$ هستند یعنی $b_j(T) = P(T, j)$)
 $b_j(T)$ ضریب x^j در چندجمله ای مشخصه گراف است) که در آن $P(T, j)$ ، تعداد راه های انتخاب j یال غیر مجاور در T است.

با توجه به لم ۲-۴-۱ داریم:

$$\Phi(T, x) = \Phi(T - e, x) - \Phi(T - (e), x)$$

که $T - e$ گراف حاصل از حذف یال e از درخت T است و نیز $T - (e)$ گراف حاصل از حذف یال e و دو راس مجاور آن از درخت T است [2].

لم ۲-۴-۶: دنباله ضرایب چند جمله ایی مشخصه درخت T بصورت زیر است [2]:

$$b_j(T) = b_j(T - e) + b_{j-1}(T - (e)) \quad (2-27)$$

اثبات: $b_j(T)$ برابر تعداد راه های انتخاب j یال غیر مجاور در T است. این تعداد در این رابطه به دو بخش تقسیم شده اند یعنی $b_j(T - e)$ برابر تعداد راه های انتخاب j یال غیر مجاور در گراف است بطوریکه یال e در بین آنها نباشد و $b_{j-1}(T - (e))$ تعداد راههای انتخاب $j-1$ یال غیر مجاور در T است بطوریکه یال e عضوی از آن مجموعه باشد پس با توجه به این مطالب لم بالا صحیح است.

نتیجه ۲-۴-۱: اگر v یک راس وابسته از درخت T و مجاور با راس دیگر w باشد و e یال بین

این دو راس باشد آنگاه داریم [2]:

$$b_j(T) = b_j(T - v) + b_{j-1}(T - v - w) \quad (2-28)$$

که در آن $T - v$ و $T - v - w$ به ترتیب گراف های حاصل از حذف راس v و راسهای $\{v, w\}$ و یالهای متصل به آنها در گراف T هستند.

قضیه ۲-۴-۱: برای هر $T \in \tau_n$ داریم: [12] (که \mathcal{S}_n فضای گراف های درخت، با n راس است)

اثبات: می دانیم که چند جمله ایی گراف ستاره عبارت است از:

$$\Phi(S_n, x) = x^n - (n-1)x^{n-2}$$

یعنی داریم: $b_2(S_n) = -(n-1)$ و $b_1(S_n) = 1$

اما برای همه درخت های n با راس مانند T داریم $(T \in \tau_n)$: $b_1(T) = 1$

و نیز $b_2(T)$ (انتخاب یال غیرمجاور در درخت) که با توجه به تعریف آن مقداری مثبت است یعنی $b_2(T) > 0$ بنابراین $b_j(T) \geq b_j(S_n)$ برای $j = 1, 2, \dots, k$ برقرار است و این یعنی چند جمله ایی مشخصه درخت T از گراف بزرگتر S_n است که با توجه به تعریف ۲-۴-۱ حکم برقرار است.

قضیه ۲-۴-۲: برای هر $T \in \tau_n$ داریم: $P_n \geq T$ [11]

اثبات: این نامساوی برای $n = 1, 2, 3, 4$ برقرار است زیرا $P_1 \cong T_1, P_2 \cong T_2, P_3 \cong T_3$ (یعنی از نظر شکل دو گراف یکی هستند) و برای T_4 دو حالت داریم که یک حالت آن $P_4 \cong T_4$ است و برای

حالت دیگر آن داریم: $\Phi(T_4) = x^4 - 3x^2$ که

$$\Phi(T_4) = x^4 - 3x^2 \leq x^4 - 3x^2 + 1 = \Phi(P_4)$$

یعنی $P_4 \geq T_4$ پس فرض می کنیم که این نامساوی برای $n = 1, 2, 3, \dots, m-1$ درست باشد. اگر T_0 درختی باشد

که $T_0 > T$ برای هر $T \in \tau_m$ ثابت می کنیم که $T_0 = P_m$. اگر v یک

راس وابسته از T_0 مجاور با راس w باشد معادله زیر را داریم:

$$b_j(T_0) = b_j(T_0 - v) + b_{j-1}(T_0 - v - w) \quad (2-29)$$

حال $b_j(T_0)$ ماکسیمال است اگر $b_j(T_0 - v)$ و $b_{j-1}(T_0 - v - w)$ هر دو ماکسیمال باشند پس با توجه به فرض

چون گراف های $T_0 - v$ و $T_0 - v - w$ به ترتیب $m-1$ و $m-2$ راس دارند $(T_0 \in \tau_m)$ و نیز با توجه به ماکسیمال بودن ضرایب داریم:

$$T_0 - v = P_{m-1} \quad \text{و} \quad T_0 - v - w = P_{m-2}$$

و برقرار بودن هر دوی اینها، $T_0 = P_m$ را نتیجه می دهد که در نتیجه حکم برقرار است.

نتیجه ۲-۴-۲: برای هر $T \in \tau_m$ داریم:

$$E(S_n) \leq E(T) \leq E(P_n)$$

اثبات: با توجه به دو قضیه قبلی واضح است.

قضیه ۳-۴-۲: اگر $T \in \tau_n$ و $T \neq S_n, A_n, B_n, C_n$ آنگاه داریم [11]:

$$E(S_n) < E(A_n) < E(B_n) < E(C_n) < E(T): \text{یعنی } S_n < A_n < B_n < C_n < T$$

اثبات: اثبات این قضیه با توجه به چند جمله ایهای مشخصه این گراف ها صورت می گیرد داریم:

$$P(S_n, x) = x^n - (n-1)x^{n-2}$$

$$P(C_n, x) = x^n - (n-1)x^{n-2} + (2n-7)x^{n-4}$$

$$P(B_n, x) = x^n - (n-1)x^{n-2} + (2n-8)x^{n-4}$$

$$P(A_n, x) = x^n - (n-1)x^{n-2} + (n-3)x^{n-4}$$

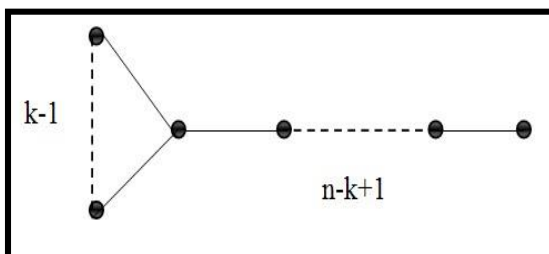
یعنی داریم: $b_4(T) > 0, b_3(C_n) = 2n-7, b_3(B_n) = 2n-8, b_3(A_n) = n-3, b_3(S_n) = 0$

و در نتیجه: $(n=7,8,\dots) b_3(A_n) < b_3(B_n) < b_3(C_n)$ پس با توجه به ضرایب

چند جمله ای مشخصه این گرافها حکم برقرار است.

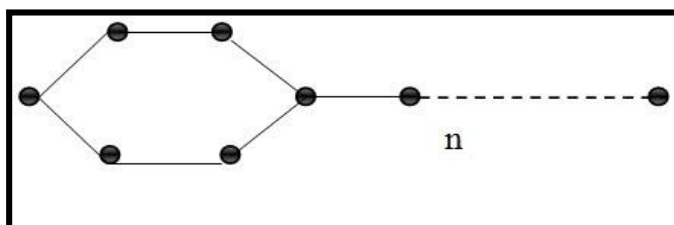
نتیجه ۳-۴-۲: در بین درخت های به غیر از گراف های ستاره (S_n) و گرافهای مسیر (P_n) ، انرژی درخت های $P_{n,k}$

درخت های دارای n راس، که k آنها وابسته هستند) دارای کمترین مقدار است [11].

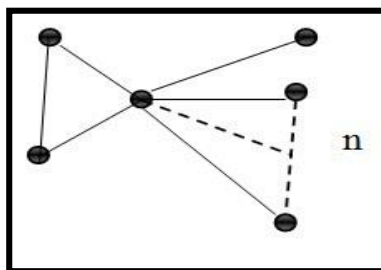


شکل ۹-۲: گراف $P_{n,k}$

نتیجه ۴-۴-۲: در بین گراف های تک دوری 26 ، گراف P_n^6 دارای بیشترین انرژی و گراف S_n^3 دارای کمترین انرژی است [9].



شکل ۱۰-۲: گراف P_n^6



شکل ۱۱-۲: گراف S_n^3

۵-۲ نتیجه گیری

- انرژی مولکول بصورت زیر محاسبه می شود:

$$E(G) = \sum_{i=1}^n |\lambda_i|$$

که در آن λ_i مقادیر ویژه ماتریس مجاورت گراف ساختاری مولکول مورد نظر هستند.

- کران های ارائه شده برای طیف گراف بصورت زیر هستند:

$$\lambda_1(T) \geq \sqrt{d+m-1} \quad \text{i.}$$

$$H \leq G \quad \lambda_{\max}(H) \leq \lambda_{\max}(G); \quad \lambda_{\min}(H) \geq \lambda_{\min}(G) \quad \text{ii.}$$

$$K_{\max}(G) \geq K_{\min}(G) \quad \text{iii.}$$

- کران های ارائه شده برای انرژی گراف عبارتند از:

$$\sqrt{2m+n(n-1)} \left| \det A \right|^{\frac{2}{n}} \leq E(G) \leq \sqrt{2mn} \quad \text{i.}$$

$$2\sqrt{m} \leq E(G) \leq 2m \quad \text{ii.}$$

$$E(G) \geq 2\sqrt{n-1} \quad \text{iii.}$$

- اگر یک درخت راسی باشد داریم: $E(S_n) \leq E(T) \leq E(P_n)$

که S_n گراف ستاره n راسی و P_n مسیر n راسی است.

فصل سوم

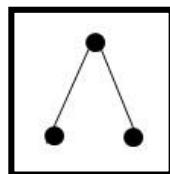
انرژی گراف از منظری جدید

در این فصل تعریف جدیدی از انرژی مولکول ارائه می شود و بعضی از خصوصیات و ویژگی های آن را بررسی خواهیم کرد. این تعریف جدید براساس ارزش دهی به پیوندها و اتمهای موجود در مولکولها استوار است. در بخش اول ما به بررسی ارزش دهی و روش های مختلف آن می پردازیم و در بخش های دیگر حالات مختلف این ارزش دهی را برای گراف های مختلف بررسی می کنیم.

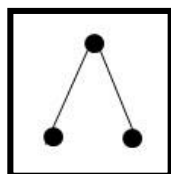
۱-۳ ارزش دهی

در فصل قبلی محاسبه انرژی مولکول از روش گاتمن بیان شد. در این روش ساختار مولکولها به گراف ساختاری مرتبط با آنها تبدیل می شد و سپس با توجه به مقادیر ویژه ماتریس مجاورت آن، انرژی مولکول محاسبه می گردید. در این روش به جای هر پیوند در یک مولکول یک یال در گراف ساختاری آن رسم می شد و بجای آن یال در ماتریس مجاورت آن، عدد یک قرار می گرفت و به ماهیت این پیوند، رتبه پیوند، انرژی پیوند... توجه نمی شد. حال چند مثال برای توجیه و فهم این مسئله بیان می شود:

مثال ۱-۳: مولکول H_2O (آب) و Mg_2O (منگنت)



گراف ساختاری مولکول آب (با توجه به شکل ۱-۲) (G_1)



شکل ۱-۳: گراف ساختاری Mg_2O (G_2)

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{ماتریس مجاورت گراف ساختاری هر دو:}$$

انرژی هر دو مولکول (جمع قدر مطلق مقادیر ویژه ماتریس مجاورت): $E(G_1) = E(G_2) = 2.8284$

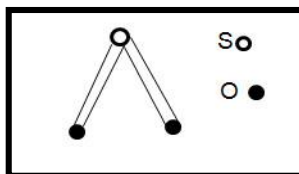
حال انرژی پیوندهای موجود در این مولکولها را بررسی می کنیم:

$$E(O-H) = 464 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$E(O-Mg) = 377 \text{ kJmol}^{-1}$$

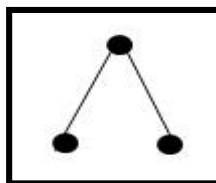
در حالت بدست آوردن انرژی مولکول از روش گاتمن انرژی این دو مولکول برابر است ولی می بینیم که انرژی متوسط پیوند MgO 87 kJmol^{-1} از انرژی متوسط پیوند HO کمتر است. جمع انرژی پیوندهای H_2O برابر با 928 kJmol^{-1} است ولی این مقدار در Mg_2O برابر با 754 kJmol^{-1} است [16] یعنی در این حالت اختلاف انرژی آنها برابر با 174 kJmol^{-1} است در حالی که در روش محاسبه انرژی گاتمن، انرژی این دو مولکول برابر است.

مثال ۲-۳: دی اکسید گوگرد (SO_2) و آب (H_2O)



شکل ۲-۳: ساختار مولکولی $(G_1)SO_2$

و ساختار مولکولی H_2O نیز در بخش های قبلی گفته شده است که با G_2 نشان داده می شود.

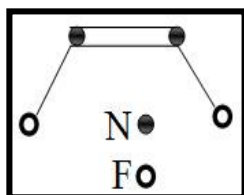


شکل ۳-۳: گراف ساختاری هر دو مولکول (SO_2 و H_2O) که با G نشان داده می شود

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \text{ ماتریس مجاورت گراف ساختاری هر دو:}$$

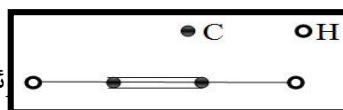
$$E(G_1) = E(G_2) = E(G) = 2.8284 \text{ انرژی هر دو مولکول:}$$

در این حالت می بینیم که پیوندهای بین S و O در مولکول دی اکسید گوگرد دو گانه هستند و در مقابل پیوند های بین O و H یگانه هستند همچنین این پیوندها از نظر انرژی نیز با یکدیگر متفاوتند ولی در گراف ساختاری هر دو مولکول به جای این پیوندها یک یال قرار می گیرد و تفاوتی در گراف ساختاری آنها وجود ندارد و در ماتریس مجاورت این گراف به یک مقدار (مقدار ۱) مشخص می شوند.



نورید دی نیتروژن (N_2F_2):

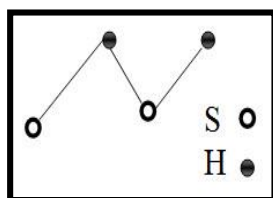
مثال ۳-۳: مولکولهای زیر را در نظر بگیرید [13][16]:



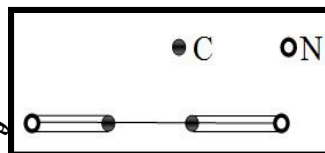
استیلن:

شکل ۳-۴: ساختار مولکولی N_2F_2 (G_2)

ساختار مولکولی استیلن (G_1) (با توجه به $(1-1)$)



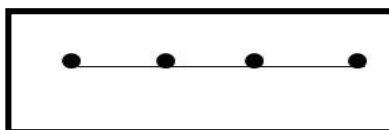
هیدروژن (H_2S_2):



سیانوژن:

شکل ۳-۵: ساختار مولکولی H_2S_2 (G_4)

ساختار مولکولی سیانوژن (G_3) (با توجه $(2-4)$)



شکل ۳-۶: گراف ساختاری مولکولهای بالا (G)

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \text{ ماتریس مجاورت گراف ساختاری هر چهار مولکول:}$$

انرژی هر چهار مولکول (گراف):

$$E(G) = E(G_1) = E(G_2) = E(G_3) = E(G_4) = 4.4720$$

در این مثال نیز می بینیم که در نوشتن ماتریس مجاورت به رتبه پیوند، انرژی پیوند... توجه نشده است مثلاً H_2S_2 دارای چهار پیوند یگانه است ولی C_2N_2 دارای دو پیوند سه گانه است که از نظر انرژی پیوند از پیوند های موجود در مولکول H_2S_2 بیشتر است. همچنین در مولکول N_2F_2 یک پیوند دوگانه وجود دارد که این پیوند نیز همانند دیگر پیوند های یگانه و سه گانه در دیگر مولکولها، در ماتریس مجاورت گراف ساختاری آنها به عنوان مقدار یک شناخته می شود.

با توجه به مثالهای بالا و نیز این مطلب که جمله "انرژی مولکول" خواننده را به یاد انرژی پیوندهای آن مولکول (زیرا متداول ترین و شناخته شده ترین مولفه از مولکول که انرژی دارد پیوندهای آن مولکول هستند) می اندازد مشخص می شود که رابطه مربوط به انرژی مولکول از طریق روش

گاتمن دارای کاستی هایی است. یعنی در این روش همه پیوندهای مولکولها با هر ویژگی در گراف ساختاری آن مولکول به عنوان یک یال شناخته می شود پس لازم است که با توجه به ویژگیهای این پیوندها در ساختار مولکول، در گراف ساختاری این یالها از یکدیگر متمایز شوند. این تمایز می تواند بر پایه ویژگیهای مختلف این پیوندها همچون انرژی پیوند، طول پیوند، رتبه پیوند... استوار باشد.

۲-۳ ارزش دهی براساس انرژی پیوند

۳-۲-۱ گراف وزن دار

یادآوری می کنیم که گراف وزن دار، گرافی است که یالهای آن مقادیر حقیقی دریافت می کنند که در این حالت با توجه به مقادیر انرژی پیوندها در مولکول موردنظر، یالهای مطابق با آنها را در گراف

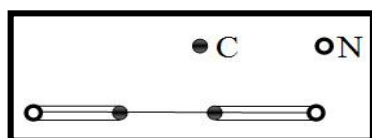
ساختاری مقداردهی می کنیم با توجه به اینکه انرژی پیوندها با توجه به جدول شماره ۱ پیوست، سه رقمی یا چهار رقمی هستند می توانیم این اعداد را به نسبت به اعداد کوچکتری تبدیل کنیم تا محاسبه مقادیر ویژه ماتریس مجاورت در آنها آسان شود. برای اینکار اعداد انرژی پیوندها را بر ۱۰۰ تقسیم می کنیم و سپس یالها را با توجه به آن ارزش دهی می کنیم. تابع ω را برای ارزش دهی بصورت مقابل داریم:

$$\omega(x - y) = \frac{E(x - y)}{100} \quad (1-3)$$

(نرمال سازی استفاده شده است) که تابع ω ، تابع ارزش دهی به پیوند $x - y$ در گراف ساختاری

آن است حال با توجه به این ارزش دهی گراف ساختاری، ماتریس مجاورت این گراف ساختاری (با توجه به مقادیر جدید یالها) می نویسیم و مقادیر ویژه آن را بدست می آوریم و با توجه به رابطه انرژی گاتمن، انرژی آن را بدست می آوریم. این روش جدید بدست آوردن انرژی مولکول را بطور اختصاری *MEBEW*²⁷ می نامیم. حال چند مثال را بیان می کنیم:

قبل از ارائه مثالها این نکته را بیان می کنیم که در بدست آوردن انرژی مولکول از روش ارزش دهی، برای مولکولهای آلی از روش بدون هیدروژن استفاده نمی کنیم زیرا این روش بر پایه انرژی پیوندها استوار است و چون پیوندهای بین هیدروژن و دیگر اتمها دارای انرژی هستند پس اتمهای هیدروژن و پیوندهای مرتبط با آنها نیز در این روش سهیم هستند و این ویژگی روش ارزش دهی را می توان از امتیازات این روش دانست.



1-molecule energy based on bond energy in wighted graph

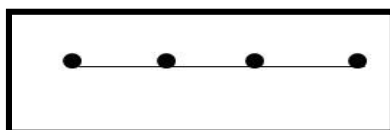
مثال ۳-۴: مولکول سیانوژن (C_2N_2):

ساختار مولکولی سیانوژن (با توجه به شکل ۲-۴)

با توجه به پیوست داریم:

$$E(N \equiv C) = 891 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$E(C - C) = 347 \text{ kJmol}^{-1}$$



گراف ساختاری سیانوژن (با توجه ۲-۵)

$$\omega(N \equiv C) = \frac{891}{100} = 8.91$$

$$\omega(C - C) = \frac{347}{100} = 3.47$$

و برای ارزش دهی داریم:

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 8.91 & 0 & 0 \\ 8.91 & 0 & 3.47 & 0 \\ 0 & 3.47 & 0 & 8.91 \\ 0 & 0 & 8.91 & 0 \end{bmatrix}$$

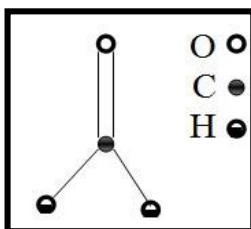
و ماتریس مجاورت را برای این حالت داریم:

مقادیر ویژه ماتریس مجاورت:

$$\lambda_1 = -10.8124, \lambda_2 = -7.3424, \lambda_3 = 7.3424, \lambda_4 = 10.8124$$

$$MEBEW(C_2N_2) = 36.3096 \quad \text{انرژی مولکول (جمع قدر مطلق مقادیر ویژه):}$$

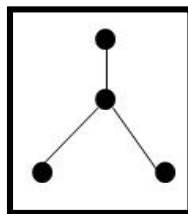
مثال ۳-۵: آلدهید²⁸ (H_2CO) [16][13]:



شکل ۳-۷: ساختار مولکولی آلدهید

که یک مولکول آلی است. با توجه به جدول ۱ در پیوست داریم:

$$E(C-H) = 334 \text{ kJmol}^{-1} \text{ و } E(C=O) = 745 \text{ kJmol}^{-1}$$



شکل ۳-۸: گراف ساختاری آلدهید

$$\omega(C=O) = \frac{745}{100} = 7.45 \quad \omega(C-H) = \frac{334}{100} = 3.34$$

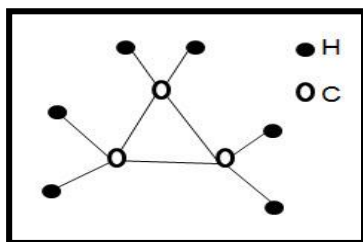
و برای ارزش دهی داریم:

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 7.45 & 0 & 0 \\ 7.45 & 0 & 3.34 & 3.34 \\ 0 & 3.34 & 0 & 0 \\ 0 & 3.34 & 0 & 0 \end{bmatrix} \text{ ماتریس مجاورت:}$$

مقادیر ویژه ماتریس مجاورت: $\lambda_1 = -8.8212, \lambda_2 = 0, \lambda_3 = 0, \lambda_4 = +8.8212$

$$MEBEW(H_2CO) = 17.6424$$

مثال ۳-۶: سیکلو پروپان (C_3H_6):



ساختار مولکولی سیکلو پروپان (با توجه به شکل ۲-۳)

$$E(C-C) = 347 \text{ kJmol}^{-1} \quad \text{برای پیوندهای موجود در این مولکول داریم:}$$

$$E(C-H) = 334 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\omega(C-C) = \frac{347}{100} = 3.47 \quad \omega(C-H) = \frac{334}{100} = 3.34 \quad \text{و ارزش دهی:}$$

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 3.47 & 3.47 & 3.34 & 3.34 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 3.47 & 0 & 3.47 & 0 & 0 & 3.34 & 3.34 & 0 & 0 \\ 3.47 & 3.47 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3.34 & 3.34 \\ 3.34 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 3.34 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3.34 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3.34 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3.34 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3.34 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{ماتریس مجاورت:}$$

$$\lambda_1 = -6.7670, \lambda_2 = -6.7670, \lambda_3 = -2.3911, \lambda_4 = 0, \lambda_5 = 0 \quad \text{مقادیر ویژه:}$$

$$\lambda_6 = 0, \lambda_7 = +3.2970, \lambda_8 = +3.2970, \lambda_9 = +9.3311$$

$$MEBEW(C_3H_6) = 31.6702$$

۲-۲-۳ گراف وزن دار فازی

یادآوری می کنیم که گراف فازی، گرافی است که یالهای آن با توجه به یک تابع عضویت فازی برچسب گذاری می شوند. در ارزش دهی جدید یالها، که نقش پیوندها را دارند بوسیله یک تابع فازی در بازه ۰ تا ۱ ارزش دهی می شوند. این ارزش دهی با توجه به بیشترین مقدار انرژی پیوند، در بین پیوندهای جدول ا پیوست انجام می گیرد (بیشترین انرژی معرفی شده در این پایان نامه) که این مقدار مربوط به پیوند، $C \equiv O$ با 1072 kJmol^{-1} انرژی است. این کار توسط تابع عضویت زیر انجام می شود:

$$\chi : \{ \text{پیوندها} \} \rightarrow [0,1]$$

$$\chi(x - y) = \frac{E(x - y)}{1072} \quad (2-3)$$

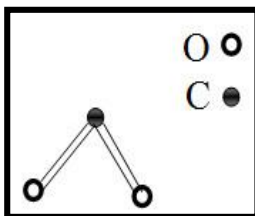
مثلا برای دو پیوند زیر داریم:

$$E(s = s) = 425 \text{ kJmol}^{-1}, \quad \chi(s = s) = \frac{425}{1072} = 0.3965$$

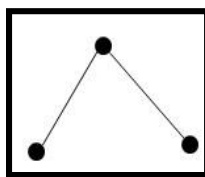
$$E(N - CL) = 259 \text{ kJmol}^{-1}, \quad \chi(N - CL) = \frac{259}{1072} = 0.2416$$

برای هر مولکول، گراف ساختاری آنها را با توجه به ساختار مولکولی آن بدست می آوریم و هر یال این گراف را با توجه به پیوند آن با استفاده از رابطه (۲-۳) ارزش دهی می کنیم و سپس با تشکیل ماتریس مجاورت فازی انرژی آن را بدست می آوریم (با توجه به حالت قبل از روش بدون هیدروژن استفاده نمی کنیم). همچنین انرژی مولکول در این حالت را بصورت مختصر $MEBEF^{29}$ می نامیم. برای این روش ذیل چند مثال ارائه می گردد:

مثال ۳-۷: مولکول دی اکسید کربن (CO_2):



شکل ۳-۹: ساختار مولکولی دی اکسید کربن



شکل ۳-۱۰: گراف ساختاری دی اکسید کربن

$$E(O=C) = 745 \text{ kJmol}^{-1}$$

برای انرژی پیوند آن داریم:

$$\chi(O=C) = \frac{745}{1072} = 0.6949$$

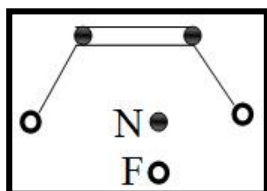
و ارزش دهی:

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0.6949 & 0.6949 \\ 0.6949 & 0 & 0 \\ 0.6949 & 0 & 0 \end{bmatrix} \text{ : ماتریس مجاورت}$$

مقادیر ویژه: $\lambda_1 = -0.9827, \lambda_2 = 0, \lambda_3 = +0.9827$

$$MEBEF(CO_2) = 1.9654$$

مثال ۳-۸: دی فلوریددی نیتروژن (N_2F_2):



ساختار مولکولی N_2F_2 (با توجه به شکل ۳-۴)

$$E(N=N) = 418 \text{ kJmol}^{-1}$$

انرژی پیوندهای موجود در آن:

$$E(N-F) = 297 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\chi(N=N) = \frac{418}{1072} = 0.3899$$

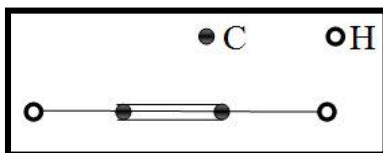
$$\chi(N-F) = \frac{297}{1072} = 0.2771$$

و ارزش دهی:

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0.2771 & 0 & 0 \\ 0.2771 & 0 & 0.3899 & 0 \\ 0 & 0.3899 & 0 & 0.2771 \\ 0 & 0 & 0.2771 & 0 \end{bmatrix} \text{ و ماتریس مجاورت:}$$

مقادیر ویژه: $\lambda_1 = -0.5338, \lambda_2 = -0.1439, \lambda_3 = +0.1439, \lambda_4 = +0.5339$

$$MEBEF(N_2F_2) = 1.3554$$



مثال ۳-۹ استیلن:

ساختار مولکولی استیلن (با توجه به شکل ۱-۱)

انرژی پیوندها و ارزش دهی آنها:

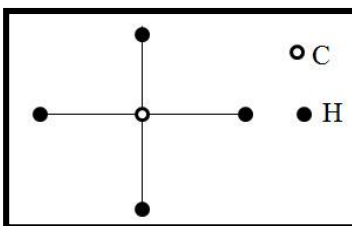
$$E(C \equiv C) = 839 \text{ kJmol}^{-1} \quad \chi(C \equiv C) = \frac{839}{1072} = 0.7826$$

$$E(C - H) = 334 \text{ kJmol}^{-1} \quad \chi(C - H) = \frac{334}{1072} = 0.3116$$

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0.3116 & 0 & 0 \\ 0.3116 & 0 & 0.7826 & 0 \\ 0 & 0.7826 & 0 & 0.3116 \\ 0 & 0 & 0.3116 & 0 \end{bmatrix} \text{ ماتریس مجاورت:}$$

مقادیر ویژه: $\lambda_1 = -0.8915, \lambda_2 = -0.1089, \lambda_3 = +0.1089, \lambda_4 = +0.8915$

$$MEBEF(H_2C_2) = 2.0008$$



مثال ۳-۱۰: متان CH_4

برای این پیوند و ارزش دهی آن داریم:

$$E(C-H) = 334 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0.3616 & 0.3616 & 0.3616 & 0.3616 \\ 0.3616 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0.3616 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0.3616 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0.3616 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

ماتریس مجاورت:

مقادیر ویژه: $\lambda_1 = -0.6232, \lambda_2 = 0, \lambda_3 = 0, \lambda_4 = 0, \lambda_5 = +0.6232$

$$MEBEF(CH_4) = 1.2464$$

۳-۳ ارزش دهی با توجه به الکترونگاتیوی

همانطور که گفته شد انرژی پیوندها بین اتمها در مولکولهای مختلف متفاوت است و انرژی در نظر گرفته برای آنها میانگین انرژی های پیوند موردنظر در مولکولهای مختلف است که مثال پیوند $C-H$ در بخش قبلی گفته شد. پس با توجه به این مطلب به دنبال یک ارزش دهی ثابت برای پیوندها هستیم تا با توجه به آن انرژی مولکول را محاسبه کنیم. عوامل موثر بر انرژی پیوند که در این پایان نامه از آنها استفاده می شود، مشمول بر دو نوع است که به تفصیل در ذیل شرح داده می شوند:

۱) اختلاف الکترونگاتیوی دو عنصر پیوندی

تعریف الکترونگاتیوی در فصل یک گفته شد مهمترین مقیاس اندازه گیری الکترونگاتیوی براساس داده های گرماشیمیایی³⁰ است که همانطور که گفته شد جدول الکترونگاتیوی پولینگ بر این اساس بوجود آمده است که مرجع الکترونگاتیوی عناصر جدول تناوبی در این پایان نامه محسوب می شود (جدول شماره ۲ پیوست). هر چقدر اختلاف الکترونگاتیوی دو اتم پیوندی (دو اتم که دو سر پیوند هستند) بیشتر باشد انرژی آن پیوند بیشتر و طول آن کمتر است

که دلیل آن این است که اختلاف زیاد الکترونگاتیوی با توجه به خاصیت الکترونگاتیوتر بودن یک اتم و الکتروپوزیتیوتر³¹ بودن اتم دیگر حاصل می شود و این باعث تجمع بار منفی بر روی هسته اتم با الکترونگاتیوی بیشتر می شود و نیز تجمع بار مثبت بر روی اتم دارای الکترونگاتیوی کمتر (الکتروپوزیتیوی بیشتر) می شود (و هرچه قدر اختلاف الکترونگاتیوی بیشتر شود تجمع بارها بر روی هر دو بیشتر و شدیدتر می شود) و با توجه به این واقعیت علمی که قطب منفی و مثبت جاذب یکدیگرند، باعث می شود که دو اتم با قدرت بیشتری یکدیگر را جذب کنند که باعث افزایش انرژی پیوند و کوتاه تر شدن طول پیوند (با توجه به نزدیکی هسته اتمها) می شود [16].

در جدول زیر این قاعده درهالیدهای هیدروژن نشان داده شده است [16][4]:

طول پیوند (\AA)	انرژی (kJmol^{-1})	اختلاف الکترونگاتیوی	ترکیب
0.92	565	1.91	HF
1.27	431	1.03	HCL
1.41	364	0.78	HI
1.61	297	0.38	HBr

جدول ۱-۱: چند هالید هیدروژن و ویژگیهای آنها

مقیاس اندازه گیری طول پیوند در این جدول آنگستروم (\AA) است. می بینیم که با افزایش اختلاف الکترونگاتیوی بین هالوژن و هیدروژن در ترکیبات، انرژی پیوند زیاد و طول پیوند کمتر می شود.

۲) مرتبه ساده پیوند

یادآوری می کنیم که مرتبه ساده پیوند، در یک پیوند تعداد جفت الکترونها اشتراک گذاشته توسط دو اتم پیوندی برای تشکیل پیوند است مثلا پیوند $Mg = O$ از مرتبه دو و پیوند $C \equiv O$ از مرتبه سه است. مرتبه پیوند شامل اعداد یک، دو و سه است. هر چه مرتبه پیوند بیشتر باشد، انرژی آن هم بیشتر است که دلیل آن این است که هر جفت الکترون که برای پیوند توسط اتمها به

⁵-Electroposetivity

اشتراک گذاشته می شوند یک پیوند محسوب می شود در نتیجه افزایش جفت های الکترونیهای پیوندی، به معنی افزایش مرتبه پیوند است. پس با افزایش مرتبه ساده پیوند انرژی لازم برای شکستن پیوند و در نتیجه انرژی پیوند افزایش می یابد برای مثال برای مولکول C_2 داریم [16][4]:

$$E(C \equiv C) = 804 \text{ kJmol}^{-1} > E(C = C) = 609 \text{ kJmol}^{-1} > E(C - C) = 347 \text{ kJmol}^{-1}$$

پس دو ویژگی بالا را می توان معیارهای مناسبی برای انرژی پیوند محسوب کرد. حال با توجه به این دو ویژگی برای ارزش دهی به یالها در گراف ساختاری مولکول قاعده هایی را معرفی می کنیم که در دو نوع گراف وزن دار و گراف وزن دار فازی قابل بررسی می باشد.

۳-۳-۱ گراف وزن دار

در حالت گراف وزن دار فقط یالهای گراف ساختاری را ارزش دهی می کنیم. به دو طریق زیر یالها ارزش دهی می شوند:

۱) پیوندهای n ($n = 1, 2, 3$) گانه قطبی (غیر همنام)

این نوع پیوندها دارای رتبه های یک، دو یا سه هستند و از دو اتم غیر همنام تشکیل شده اند. برای پیوندهای قطبی دو گانه یا سه گانه بطور تقریبی داریم:

$$E(x = y) = 2E(x - y) \quad , \quad E(x \equiv y) = 3E(x - y) \quad (۳-۳)$$

که در آن x و y دو عنصر تشکیل دهنده پیوند هستند.

با توجه به این رابطه (۳-۳) تابع K بصورت زیر برای ارزش دهی به پیوندهاتعریف می شود:

$$\kappa(x - y) = |e(x) - e(y)| \quad (۴-۳)$$

$$\kappa(x = y) = 2|e(x) - e(y)|$$

$$\kappa(x \equiv y) = 3|e(x) - e(y)|$$

که $e(x)$ و $e(y)$ الکترونگاتیوی عنصرهای x و y می باشند.

۲) پیوندهای n گانه ($n = 1, 2, 3$) غیر قطبی

این نوع پیوندها از دو اتم همانام تشکیل شده اند و مرتبه ساده آنها یک ، دو و سه است. حال اگر بخواهیم مثل حالت شماره یک با تابع κ این پیوندها را ارزش دهی کنیم داریم:

$$\kappa(x - x) = e(x) - e(x) = 0$$

که $x - x$ پیوند غیرقطبی با رتبه ساده یک است. چون تابع ارزش دهی $\kappa(x - x)$ متناسب با انرژی پیوند $x - x$ است پس باید نتیجه گرفت که $E(x - x) = 0$ که نتیجه ایی اشتباه است زیرا مثلا داریم $E(O - O) = 142 \text{ kJ mol}^{-1}$ [4] پس نتیجه می گیریم که این ارزش دهی در این حالت ارزش دهی معتبری نیست پس لازم است برای این حالت ارزش دهی جدیدی تعیین کنیم. می دانیم که انرژی در پیوندهای غیرقطبی (اتمهای همانام) با شعاع اتمی عنصر موردنظر نسبتی عکس دارد که دلیل آن دور شدن هسته های اتمها در پیوند، و به تبع آن بیشتر شدن طول پیوند و کمتر شدن انرژی پیوند است (کمتر شدن جاذبه بین هسته ها و راحت تر شکسته شدن پیوند) پس با توجه به این دلیل، بیشترین انرژی پیوندی این نوع پیوندها (پیوندهای ساده یگانه غیر قطبی)، مربوط به عنصر هیدروژن با کمترین شعاع اتمی (37 pm) در ترکیب $(H - H) H_2$ با

$$E(H - H) = 432 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ است [4] پس می توان انرژی پیوندی } H - H \text{ را به عنوان معیار در نظر گرفت و}$$

ارزش دهی این نوع پیوندها را با توجه به این پیوند انجام داد.

می دانیم که $E(H - CL) = 430 \text{ kJ mol}^{-1}$ است یعنی تقریبا انرژی پیوند آن با انرژی پیوند $H - H$ یکسان است از طرفی داریم $e(CL) - e(H) = 3.16 - 2.20 = 0.96$ پس با توجه به تابع عضویت پیوندهای قطبی(حالت

اول) این معادل سازی را داریم:

$$\kappa(H - H) = \kappa(H - CL) = 0.96$$

یعنی پیوند $H - H$ در مقیاس κ معادل با مقدار 0.96 است حال با توجه به اینکه پیوند $H - H$ بیشترین انرژی پیوندی، این نوع پیوندها را دارد و اینکه انرژی این نوع پیوند با شعاع اتمی عنصر پیوندی نسبت عکس دارد پس رابطه زیر را برای ارزش دهی به این نوع پیوندها داریم:

$$\kappa(x - x) = \frac{D(H)}{D(x)} \times \kappa(H - H) \quad (5-3)$$

که در آن x عنصر تشکیل دهنده پیوند ساده $x - x$ است و $D(H)$ شعاع اتم هیدروژن است که برابر با $37 pm$ است و $D(x)$ شعاع اتمی عنصر x است و $\kappa(H - H)$ معادل مقدار انرژی پیوند $H - H$ است که برابر 0.96 است که پس از جایگذاری این مقادیر داریم:

$$\kappa(x - x) = \frac{35.52}{D(x)} \quad (6-3)$$

با بررسی انرژی پیوندهای غیرقطبی چند گانه (مثل $C = C$) به این نتیجه می رسیم که برای عناصر جدول تناوبی به غیر از عناصر گروه های پنج و شش روابط زیر (بطور تقریبی) برقرار است:

$$\kappa(x = x) = 2\kappa(x - x) \quad , \quad \kappa(x \equiv x) = 3\kappa(x - x) \quad (7-3)$$

برای عناصر گروه ۵ (مثل نیتروژن) داریم:

$$\kappa(x = x) = 4\kappa(x - x) \quad , \quad \kappa(x \equiv x) = 6\kappa(x - x) \quad (8-3)$$

و برای عناصر گروه ۶ (مثل اکسیژن):

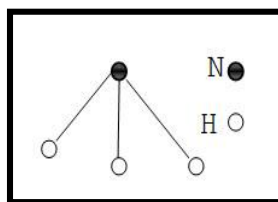
$$\kappa(x = x) = 3\kappa(x - x) \quad , \quad \kappa(x \equiv x) = 5\kappa(x - x) \quad (9-3)$$

حال با توجه به این دو قاعده می توان یالهای گراف ساختاری (همان پیوندها) را ارزش دهی کنیم و سپس با تشکیل ماتریس مجاورت و با بدست آوردن مقادیر ویژه آن و جمع قدرمطلق این مقادیر انرژی مولکول موردنظر را بدست آورد.

انرژی مولکول در این حالت را بصورت مخفف $MEDEW$ ³²

نامیده می شود. حال چند مثال را ارائه می دهیم:

مثال ۳-۸: مولکول آمونیاک NH_3



شکل ۳-۱۲: ساختار مولکولی آمونیاک

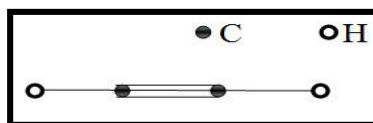
برای پیوند آن داریم:

$$\kappa(N - H) = e(N) - e(H) = 3.04 - 2.20 = 0.84$$

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0.84 & 0.84 & 0.84 \\ 0.84 & 0 & 0 & 0 \\ 0.84 & 0 & 0 & 0 \\ 0.84 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \text{ ماتریس مجاورت:}$$

مقادیر ویژه: $\lambda_1 = -1.4549, \lambda_2 = 0, \lambda_3 = 0, \lambda_4 = +1.4549$

$$MEDEW(NH_3) = 2.5058$$



مثال ۳-۹ استیلین:

⁶-molecule energy based on difference electronegativity in wighted graph

ساختار مولکولی استیلین (با توجه به شکل ۱-۱۱)

$$\kappa(C-H) = e(C) - e(H) = 2.52 - 2.20 = 0.32$$

برای پیوند های آن داریم:

$$\kappa(C-C) = \frac{37}{D(C)} \times 0.96 = \frac{37}{77} \times 0.96 = 0.4613$$

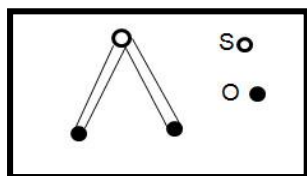
با توجه به اینکه شعاع اتمی کربن برابر با 77 pm است و با توجه به اینکه کربن در گروه ۵ یا ۶ نیست:

$$\kappa(C \equiv C) = 3 \times 0.4613 = 1.3839$$

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0.32 & 0 & 0 \\ 0.32 & 0 & 1.3839 & 0 \\ 0 & 1.3839 & 0 & 0.32 \\ 0 & 0 & 0.32 & 0 \end{bmatrix} \text{ ماتریس مجاورت:}$$

مقادیر ویژه: $\lambda_1 = -1.4543, \lambda_2 = -0.0704, \lambda_3 = +0.0704, \lambda_4 = +1.4543$

$$MEDEW(H_2C_2) = 3.0494$$



مثال ۳-۱۰: دی اکسید گوگرد (SO_2):

ساختار مولکولی دی اکسید گوگرد (با توجه به شکل ۳-۲)

برای پیوند آن داریم:

$$\kappa(S=O) = 2\kappa(S-O) = 2(e(O) - e(S)) = 2 \times (3.44 - 2.58) = 1.72$$

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 1.72 & 1.72 \\ 1.72 & 0 & 0 \\ 1.72 & 0 & 0 \end{bmatrix} \text{ ماتریس مجاورت:}$$

مقادیر ویژه: $\lambda_1 = -2.4324, \lambda_2 = 0, \lambda_3 = +2.4324$

$$MEDEW (SO_2) = 4.8684$$

۳-۲-۲ گراف فازی

تعریف گراف فازی را مجددا یادآوری می کنیم:

اگر S مجموعه راسهای گراف فازی باشد و مجموعه یالهای آن E باشد ابتدا برای آنها به ترتیب توابع عضویت فازی μ و λ داریم یعنی:

$$\mu : S \rightarrow [0,1] \quad , \quad \lambda : E \rightarrow [0,1]$$

در گراف فازی باید رابطه زیر بین راسها و یالهای آن برقرار باشد:

$$\lambda(x, y) \leq \min\{\mu(x), \mu(y)\} \quad (۱۱-۳)$$

که $\lambda(x, y)$ مقدار عضویت فازی یال (x, y) است و نیز $\mu(x)$ و $\mu(y)$ مقادیر عضویت فازی راسهای آن هستند. پس با توجه به این محدودیت باید رابطه های فازی را برای گراف فازی با توجه به معیارمان یعنی اختلاف الکترونگاتیوی تعریف کنیم. اولاً برای راسهای گراف فازی، که همان راسهای گراف ساختاری مولکول موردنظر است تابع عضویت فازی زیر را تعریف می کنیم:

$$\mu : S = \{ \text{عناصر جدول تناوبی} \} \rightarrow [0,1]$$

$$\mu(x) = \frac{e(x)}{e(F)} = \frac{e(x)}{3.98} \quad (۱۲-۳)$$

که x عنصر موردنظر است و مقدار الکترونگاتیوی آن $e(x)$ است که از روی جدول قابل مشاهده است و چون ما به دنبال یک تابع فازی هستیم پس باید معیارمان بیشترین مقدار الکترونگاتیوی عناصر جدول تناوبی باشد که این مقدار مربوط به عنصر فلورین (F) با مقدار ۳,۹۸ است و مقدار

عضویت بقیه عناصر با توجه به آن تعیین میشود پس برای رابطه μ با جایگذاری این مقدار داریم:

$$\mu(x) = \frac{e(x)}{3.98}$$

ثانیا برای تابع عضویت فازی یالهای گراف ساختاری تابع عضویت زیر را داریم:

$$\lambda : E = \{ \text{یالهای بین عناصر شیمیایی} \}$$

$$\lambda(x, y) = \left| \frac{e(x) - e(y)}{4(e(x) + e(y))} \right| \quad (13-3)$$

که از قاعده زیر بدست می آید:

با توجه با اینکه باید رابطه (۱۱-۳) برقرار باشد، و از طرف دیگر می دانیم که بیشترین اختلاف الکترونگاتیوی برابر با $e(F) - e(Fr) = 3.98 - 0.7 = 3.28$ است.

که Fr (فرانسیسم) عنصر با کمترین الکترونگاتیوی در جدول تناوبی عناصر با مقدار 0.7 است

حال برای اینکه رابطه (۱۱-۳) برقرار باشد باید رابطه (۱۳-۳) را بکار ببریم چون داریم:

اولا برای توابع عضویت فازی راسی آنها داریم:

$$\mu(F) = \frac{e(F)}{e(F)} = 1, \quad \mu(Fr) = \frac{e(Fr)}{e(F)} = \frac{0.7}{3.98} = 0.1758$$

$$\lambda(F - Fr) = \left| \frac{3.98 - 0.7}{4(3.98 + 0.7)} \right| = 0.1755$$

و برای پیوند بین آنها داریم:

که رابطه (۱۲-۳) با توجه به ذیل برقرار می باشد:

$$\lambda(F - Fr) = 0.1755 \leq \min\{\mu(F), \mu(Fr)\} = \min\{1, 0.1758\} = 0.1758$$

که یک رابطه صحیح است حال چون بیشترین اختلاف الکترونگاتیوی در جدول تناوبی بین این دو عنصر برقرار است پس نتیجه می گیریم که برای تمام پیوندها رابطه (۳-۱۲) برقرار است.

حال دو حالت زیر را برای ارزش دهی به یالهای گراف ساختاری در گراف فازی ارائه می دهیم:

(۱) پیوندهای n گانه ($n = 1, 2, 3$) قطبی: تعریف این نوع پیوندها در بخش های قبلی گفته شده است. دو تابع

عضویت را برای راسها (اتمها) و یالها (پیوندها) در گراف ساختاری بصورت زیر تعریف می کنیم:

$$\mu(x) = \frac{e(x)}{e(F)} = \frac{e(x)}{3.98}$$

$$\lambda(x - y) = \left| \frac{e(x) - e(y)}{4(e(x) + e(y))} \right|$$

$$\lambda(x = y) = 2\lambda(x - y) \quad , \quad \lambda(x \equiv y) = 3\lambda(x - y)$$

(۳-۱۴)

(۲) پیوندهای n گانه ($n = 1, 2, 3$) غیرقطبی: تعریف این نوع پیوندها نیز در بخش های قبلی گفته شده است. در

این حالت نیز باید برای این پیوندها معادل سازی کنیم مثل حالت بخش قبلی نیز پیوند $H - H$ با انرژی میانگین

432 kJmol^{-1} دارای بیشترین انرژی پیوندی ساده در بین پیوندهای یگانه غیر قطبی است که تقریباً با انرژی پیوندی

$H - CL$ (430 kJmol^{-1}) برابر است [4].

با توجه به رابطه فازی برای این پیوند داریم:

$$\lambda(H - CL) = \left| \frac{e(CL) - e(H)}{4(e(CL) + e(H))} \right| = \left| \frac{3.16 - 2.20}{4(3.16 + 2.20)} \right| = \frac{0.96}{4(5.36)} = 0.0447$$

پس با توجه به این نکته که انرژی پیوندهای ساده غیرقطبی با افزایش شعاع اتمی، کاهش می یابد و نکات قبلی، تابع

عضویت فازی زیر را برای این پیوندها داریم:

$$\lambda(x-x) = \frac{R(H)}{R(x)} \times \lambda(H-H) \quad (15-3)$$

که $R(x)$ و $R(H)$ به ترتیب شعاع اتمی هیدروژن و اتم موردنظر در پیوند غیرقطبی یعنی x است. حال با جایگذاری داریم: ($\lambda(H-H) = 0.0447$ و $R(H) = 37 pm$)

$$\lambda(x-x) = \frac{37}{R(x)} \times 0.0447 = \frac{1.6539}{R(x)} \quad (16-3)$$

برای پیوندهای دوگانه و سه گانه به غیر از عناصر گروه های پنج و شش داریم:

$$\lambda(x=x) = 2\lambda(x-x) \quad , \quad \lambda(x \equiv x) = 3\lambda(x-x) \quad (17-3)$$

و برای عناصر گروه پنج داریم:

$$\lambda(x=x) = 4\lambda(x-x) \quad , \quad \lambda(x \equiv x) = 6\lambda(x-x) \quad (18-3)$$

و برای عناصر گروه شش:

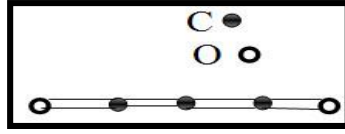
$$\lambda(x=x) = 3\lambda(x-x) \quad , \quad \lambda(x \equiv x) = 5\lambda(x-x) \quad (19-3)$$

پس با توجه به این دو تابع عضویت فازی (λ برای یالها و μ برای راسها) برای گراف فازی، می توانیم گراف فازی را (با توجه به معیار اختلاف الکترونگاتیوی) شکل دهیم و با تشکیل ماتریس مجاورت و بدست آوردن مقادیر ویژه انرژی مولکول موردنظر را محاسبه کنیم. انرژی مولکول در این حالت را بطور اختصاری *MEDEFG* می نامیم که خلاصه شده عبارت ذیل است:

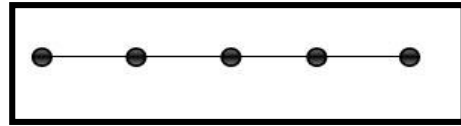
molecule energy based on deference electronegativity in fuzzy graph

حال چند مثال را برای این بخش بیان می کنیم:

مثال ۱۱-۳: مولکول سابوکسید کربن (C_3O_2) [13]:



شکل ۱۳-۳: ساختار مولکولی C_3O_2



شکل ۱۴-۳: گراف ساختاری C_3O_2

$$e(C) = 2.55 \quad , \quad \mu(C) = \frac{2.55}{3.98} = 0.6407$$

برای راسها داریم:

$$e(O) = 3.44 \quad , \quad \mu(O) = \frac{3.44}{3.98} = 0.8643$$

و برای یالها:

$$\lambda(O = C) = 2\lambda(O - C)$$

$$\lambda(O - C) = \left| \frac{e(O) - e(C)}{4(e(O) + e(C))} \right| = \left| \frac{3.44 - 2.55}{4(3.44 + 2.55)} \right| = \frac{0.89}{4(5.99)} = 0.0371$$

$$\lambda(O = C) = 2\lambda(O - C) = 0.0742$$

$$\lambda(C = C) = 2\lambda(C - C)$$

$$R(C) = 77 \text{ pm}$$

$$\lambda(C - C) = \frac{R(H)}{R(C)} \times 0.0447 = \frac{37}{77} \times 0.0447 = 0.0214$$

$$\lambda(C = C) = 2\lambda(C - C) = 0.0428$$

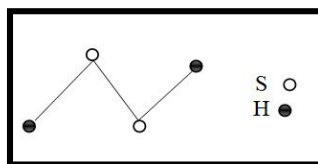
$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0.0742 & 0 & 0 & 0 \\ 0.0742 & 0 & 0.0428 & 0 & 0 \\ 0 & 0.0428 & 0 & 0.0428 & 0 \\ 0 & 0 & 0.0428 & 0 & 0.0742 \\ 0 & 0 & 0 & 0.0742 & 0 \end{bmatrix} \text{ ماتریس مجاورت:}$$

مقادیر ویژه: $\lambda_1 = -0.0985, \lambda_2 = -0.0742, \lambda_3 = 0, \lambda_4 = 0.0742, \lambda_5 = 0.0985$

9

$$MEDEFG(C_3O_2) = 0.3454$$

مثال ۳-۱۲: دی سولفید هیدروژن H_2S_2



ساختار مولکولی H_2S_2 (با توجه به شکل ۳-۵)

برای راسها داریم:

$$e(H) = 2.20 \quad , \quad \mu(H) = \frac{2.20}{3.98} = 0.5527$$

$$e(S) = 2.58 \quad , \quad \mu(S) = \frac{2.58}{3.98} = 0.6482$$

و برای یالها:

$$R(S) = 103pm$$

$$\lambda(S-S) = \frac{37}{103} \times 0.0447 = 0.0160$$

$$\lambda(S-H) = \left| \frac{2.58 - 2.20}{4(2.58 + 2.20)} \right| = \frac{0.38}{19.12} = 0.0198$$

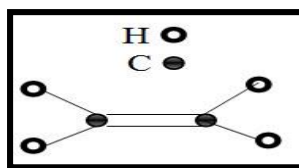
9

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0.0198 & 0 & 0 \\ 0.0198 & 0 & 0.0160 & 0 \\ 0 & 0.0160 & 0 & 0.0198 \\ 0 & 0 & 0.0198 & 0 \end{bmatrix} \text{ ماتریس مجاورت:}$$

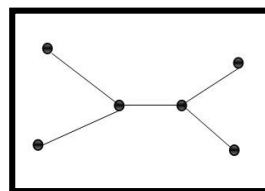
مقادیر ویژه: $\lambda_1 = -0.0298, \lambda_2 = -0.0134, \lambda_3 = +0.0134, \lambda_4 = +0.0289$

$$MEDEFG(H_2S_2) = 0.0856$$

مثال ۳-۱۳: اتیلن C_2H_4



شکل ۳-۱۵: ساختار مولکولی اتیلن



شکل ۳-۱۶: گراف ساختاری اتیلن

$$\mu(H) = 0.5527$$

برای راسها داریم:

$$\mu(C) = 0.6407$$

و یالها:

$$\lambda(C-H) = \left| \frac{2.55 - 2.20}{4(2.55 + 2.20)} \right| = 0.0184$$

$$\lambda(C=C) = 0.0428$$

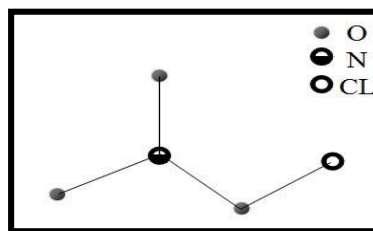
$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0.0428 & 0.0184 & 0.0184 & 0 & 0 \\ 0.0428 & 0 & 0 & 0 & 0.0184 & 0.0184 \\ 0.0184 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0.0184 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.0184 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.0184 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \text{ ماتریس مجاورت:}$$

مقادیر ویژه:

$$\lambda_1 = -0.0761, \lambda_2 = -0.0209, \lambda_3 = 0, \lambda_4 = 0, \lambda_5 = +0.0209, \lambda_6 = 0.0761$$

$$MEDEFG(C_2H_4) = 0.1940$$

مثال ۳-۱۳: نیترات کلر $(CLNO_3)$ [13]:



شکل ۳-۱۷: ساختار مولکولی نیترات کلر

برای راسها داریم:

$$e(CL) = 3.16 \quad , \quad \mu(CL) = \frac{3.16}{3.98} = 0.7939$$

$$\mu(O) = 0.8643$$

$$e(N) = 3.04 \quad , \quad \mu(N) = \frac{3.04}{3.98} = 0.7638$$

و برای یالها:

$$\lambda(N-O) = \left| \frac{3.44 - 3.04}{4(3.44 + 3.04)} \right| = 0.0154$$

$$\lambda(CL-O) = \left| \frac{3.44 - 3.16}{4(3.44 + 3.16)} \right| = 0.0106$$

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0.0154 & 0 & 0.0154 & 0.0154 \\ 0.0154 & 0 & 0.0106 & 0 & 0 \\ 0 & 0.0106 & 0 & 0 & 0 \\ 0.0154 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0.0154 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \text{ ماتریس مجاورت:}$$

مقادیر ویژه: $\lambda_1 = -0.0084, \lambda_2 = -0.0274, \lambda_3 = 0, \lambda_4 = +0.0084, \lambda_5 = +0.0274$

$$MEDEF G (CLNO_3) = 0.0716$$

۳-۴ روش دقیقتر

در بخش ۳-۱ (ارزش دهی براساس انرژی پیوند) برای انرژی پیوندها، از انرژی متوسط پیوند استفاده کردیم مثلاً همانطور که در آنجا نیز اشاره شد انرژی متوسط پیوند $HC (H-C)$ برابر 414 kJ mol^{-1} است که این انرژی میانگین انرژی پیوند $H-C$ در مولکولهای مختلف است و بصورت عمومی این انرژی برای این پیوند بکار می رود و در هر مولکولی برای این نوع پیوند این مقدار انرژی را بکار می رود و این مسئله به این دلیل است که تنها یک مرجع برای انرژی پیوند به وجود آید تا به آن مراجعه و از آن استفاده شود. حال برای چند پیوند این مقدار را محاسبه می کنیم:

مثال ۳-۱۴: پیوند $H-C$

برای این پیوند مولکولها، واکنشها و انرژی آزاد شده در این واکنش ها را می نویسیم [4]:

مولکول	واکنش	انرژی آزاد شده
HC	$HC \rightarrow H + C$	360kJmol^{-1}
CBr_3H	$CBr_3H \rightarrow CBr_3 + H$	376kJmol^{-1}
CCL_3H	$CCL_3H \rightarrow CCL_3 + H$	385kJmol^{-1}
CF_3H	$CF_3H \rightarrow CF_3 + H$	439kJmol^{-1}
CH_3CL	$CH_3CL \rightarrow CH_3 + CL$	410kJmol^{-1}
CH_4	$CH_4 \rightarrow CH_3 + H$	453kJmol^{-1}
CH_3	$CH_3 \rightarrow CH_2 + H$	469kJmol^{-1}

جدول ۳-۲: انرژی پیوند $C-H$ مولکولهای مختلف

حال داریم:

$$M = E_M(H - C) = \frac{360 + 376 + 385 + 439 + 410 + 453 + 469}{7} \cong 414\text{kJmol}^{-1}$$

که انرژی متوسط این پیوند نامیده می شود.

البته باید این نکته را نیز اضافه کنیم که مولکولهای زیادی برای پیوند های گفته شده در بالا وجود دارد که با توجه به منبعی (منبع [4]) که از آن استفاده می کنیم فقط این پیوند را در مولکولهای گفته شده بررسی می کنیم.

مثال ۳-۱۵: پیوند $N - F$

مولکول	واکنش	انرژی آزاد شده
NF	$NF \rightarrow N + F$	322kJmol^{-1}
NF_2	$NF_2 \rightarrow NF + F$	314kJmol^{-1}
NF_3	$NF_3 \rightarrow NF_2 + F$	246kJmol^{-1}

جدول ۳-۳: انرژی پیوند $N - F$ در مولکولهای مختلف

و داریم:

$$M = E_M(N - F) = \frac{322 + 314 + 246}{3} \cong 297\text{kJmol}^{-1}$$

که این مقدار انرژی بصورت عمومی برای این پیوند در مولکولهای مختلف استفاده می شود.

مثال ۳-۱۶: پیوند $C-CL$

انرژی های این پیوند در مولکولهای مختلف بصورت زیر است

مولکول	واکنش	انرژی آزاد شده
CCL	$CCL \rightarrow C + CL$	322 kJmol^{-1}
CCL_4	$CCL_4 \rightarrow CCL_3 + CL$	337 kJmol^{-1}
CF_3CL	$CF_3CL \rightarrow CF_3 + CL$	335 kJmol^{-1}
CH_3CL	$CH_3CL \rightarrow CH_3 + CL$	339 kJmol^{-1}
CH_2CL_2	$CH_2CL_2 \rightarrow CH_2CL + CL$	330 kJmol^{-1}
CH_2CL	$CH_2CL \rightarrow CH_2 + CL$	318 kJmol^{-1}
$COCL_2$	$COCL_2 \rightarrow COCL + CL$	328 kJmol^{-1}

جدول ۳-۴: انرژی پیوند $C-CL$ در مولکولهای مختلف

برای این پیوند داریم:

$$M = E_M (C - CL) = \frac{322 + 337 + 335 + 339 + 330 + 318 + 328}{7} \cong 329 \text{ kJmol}^{-1}$$

انرژی متوسط پیوند هایی که در جدول ۱ پیوست نگاشته شده اند به همین صورت برای این پیوندها محاسبه شده اند و مورد استفاده قرار می گیرند. حال با توجه به کران بالا و کران پایین انرژی پیوند در مولکولهای مختلف (در این مرجع که می توان بصورت عمومی مورد استفاده قرار گیرد) می توانیم یک تابع عضویت فازی برای پیوند ها تعیین کنیم و با توجه به این تابع عضویت مولفه های مختلف در مولکولها که پیوند ها بستگی دارد را بصورت دقیقتر بررسی کنیم. ابتدا نحوه تعیین تابع عضویت فازی را برای پیوندها تعریف می کنیم. در مثال ۳-۱۴ برای پیوند $H-C$ بیشترین انرژی این پیوند در مولکول CH_3 است که برابر با مقدار 469 kJmol^{-1} است و کمترین انرژی این پیوند در بین مولکولها، در مولکول CH ، برابر با مقدار 360 kJmol^{-1} است. پس با توجه به این معلومات داریم:

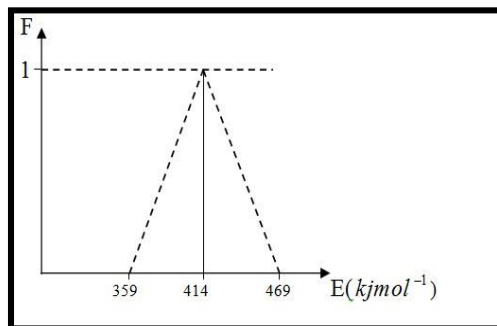
$$= 55 = 496 - 414 = \text{کران بالا (فاصله بیشترین مقدار انرژی پیوند از میانگین)}$$

$$= 54 = 414 - 360 = \text{کران پایین (فاصله میانگین از کمترین مقدار انرژی)}$$

با توجه به پیوسته بودن ارقام انرژی های پیوندها در مولکول های مختلف برای نمایش انرژی این پیوندها از نمودار مثلثی استفاده می کنیم. با توجه به تعریف تابع فازی مثلثی، تابع عضویت زیر را برای این پیوند تعریف می کنیم:

$$\mu_{\bar{A}}(C - H) = \begin{cases} 1 - \frac{414 - x}{54} & 414 - 54 = 360 \leq x \leq 414 \\ 1 - \frac{x - 414}{55} & 414 \leq x \leq 469 = 414 + 55 \\ 0 & \text{o.w} \end{cases}$$

و نمایش نموداری آن بصورت زیر است



شکل ۳-۱۸: نمودار مثلثی فازی انرژی پیوند $H - C$

بصورت عمومی عدد فازی مثلثی این پیوند بصورت $E_F(C - H) = (54, 414, 55)$ نمایش داده می شود.

حال برای مثال ۳-۱۵ (پیوند $N - F$) داریم:

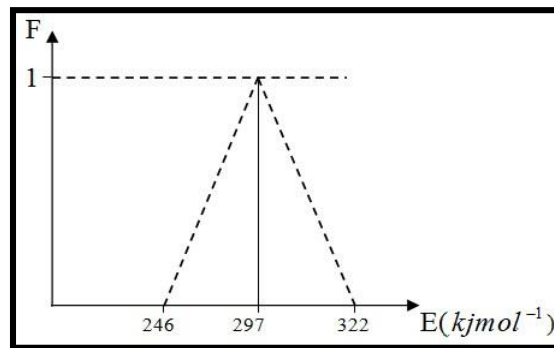
$$= 25 = 322 - 297 = \text{کران بالا}$$

$$= 51 = 297 - 246 = \text{کران پایین}$$

پس تابع عضویت فازی مثلثی زیر را برای آن داریم:

$$\mu_A(N - F) = \begin{cases} 1 - \frac{297 - x}{51} & 297 - 51 = 246 \leq x \leq 297 \\ 1 - \frac{x - 297}{25} & 297 \leq x \leq 322 = 297 + 25 \\ 0 & \text{o.w} \end{cases}$$

و نمودار فازی آن:



شکل ۳-۱۹: نمودار مثلثی فازی پیوند $N - F$

$$E_F(N - F) = (25, 297, 51) \text{ و}$$

$$\text{و به همیت ترتیب برای پیوند } C - CL \text{ داریم: } E_F(C - CL) = (11, 329, 10)$$

در جدول ۴ پیوست نمایش فازی مثلثی بعضی از پیوند های مهم آورده شده است که با توجه به اطلاعات مرجع و مانند مطالب بالا محاسبه شده اند.

حال با توجه به تابع عضویت فازی برای پیوندها، می خواهیم انرژی مولکول را با توجه به تابع عضویت فازی بدست آوریم. ابتدا ماتریس با مولفه های فازی را معرفی و نحوه محاسبه مقادیر ویژه آنرا بیان می کنیم.

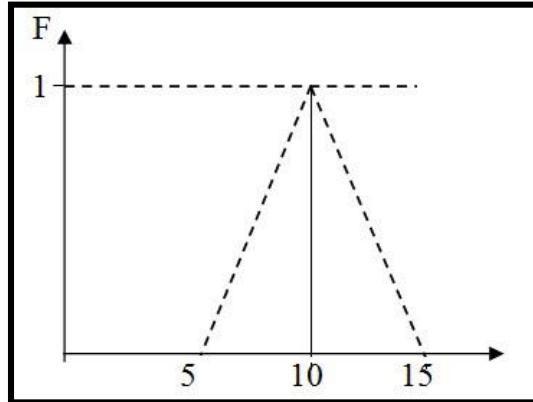
۳-۴-۱ ماتریس فازی و مقادیر ویژه آن

تعریف ۳-۴-۱ ماتریس فازی مثلثی: ماتریسی است که درایه های آن، اعداد مثلثی فازی هستند مانند:

$$A = \begin{bmatrix} (5,10,15) & (5,6,7) \\ (5,6,7) & (2,3,5) \end{bmatrix}$$

که یک ماتریس فازی مثلثی 2×2 است [8].

در این ماتریس بطور مثال درایه 1×1 بصورت زیر نمایش داده میشود:



شکل ۳-۲۰: نمودار مثلثی عدد فازی $(5,10,15)$

تعریف α -برش برای یک مجموعه فازی در مقدمه گفته شده است α -برش برای یک ماتریس فازی مثلثی در دو حالت چپ و راست قابل بررسی است.

تعریف ۳-۴-۲ α -برش چپ ماتریس فازی مثلثی: α -برش چپ یک ماتریس فازی مثلثی، ماتریسی است که درایه های آن از α -برش چپ درایه های همان ماتریس فازی مثلثی تشکیل شده است و برای ماتریس فازی مثلثی A با A_L^α نشان داده میشود [8]. برای مثال برای ماتریس فازی مثلثی قبلی داریم:

$$A_L^\alpha = \begin{bmatrix} 5+5\alpha & 5+\alpha \\ 5+\alpha & 3+\alpha \end{bmatrix}$$

تعریف ۳-۴-۳ α -برش راست ماتریس فازی مثلثی: مانند تعریف قبل ماتریسی که درایه های آن α -برش راست

ماتریس فازی مثلثی موردنظر است و با A_R^α نشان داده میشود. برای ماتریس فازی مثلثی قبلی داریم [8]:

$$A_R^\alpha = \begin{bmatrix} 15-5\alpha & 7-\alpha \\ 7-\alpha & 5-2\alpha \end{bmatrix}$$

تعریف ۳-۴-۴ ماتریس همانی فازی مثلثی: همانطور که می دانیم ماتریس همانی، ماتریسی است که درایه های روی قطر اصلی آن برابر یک و دیگر درایه های آن برابر با صفر هستند. حال چون ماتریس همانی فازی مثلثی باید با ماتریس های فازی مثلثی سروکار داشته باشد پس درایه های آن نیز باید بصورت فازی مثلثی تعریف میشوند که فقط شامل درایه های قطر اصلی آن میشود و درایه های قطر اصلی آن بصورت $(0.75, 1, 1.25)$ نمایش داده میشود و دیگر درایه های آن بصورت $(0, 0, 0)$ یا 0 نمایش داده میشود. نوع ساختار درایه قطر اصلی این ماتریس با توجه به تطابق با مقدار واحد در نظر گرفته شده است و این ماتریس با I_F نشان داده میشود. برای مثال ماتریس همانی فازی مثلثی مربعی بصورت زیر است

$$I_F = \begin{bmatrix} (0.75, 1, 1.25) & 0 \\ 0 & (0.75, 1, 1.25) \end{bmatrix}$$

حال روش بدست آوردن مقدار ویژه ماتریس فازی مثلثی را بصورت خلاصه بیان می کنیم.

می دانیم که در حالت کلی برای ماتریس، مقادیر ویژه آن ریشه های معادله $\det(A - xI) = 0$ است که I ماتریس همانی هم مرتبه با ماتریس A است. برای بدست آوردن مقادیر ویژه ماتریس فازی مثلثی (که مقادیر ویژه نیز بصورت فازی مثلثی هستند) ابتدا α -برش های ماتریس فازی مثلثی A و ماتریس همانی فازی مثلثی هم مرتبه با آن (I_F) را تشکیل می دهیم. حال با توجه به آنها معادله $\det(A^\alpha - \lambda^\alpha I_F^\alpha) = 0$ را می نویسیم که λ^α ، α -cut مقدار ویژه ماتریس موردنظر است. این معادله به دو معادله زیر قابل تفکیک است:

$$\det(A_L^\alpha - I_{Fr}^\alpha \lambda_L^\alpha) = 0 \qquad (21-3) \det(A_R^\alpha - I_{Fl}^\alpha \lambda_R^\alpha) = 0 \qquad (20-3)$$

که در آنها A_L^α ، I_{Fl}^α ، A_R^α و I_{Fr}^α به ترتیب α -cut های چپ و راست ماتریس A و ماتریس فازی مثلثی است و λ_L^α ، λ_R^α نیز α -cut های چپ و راست مقدار ویژه های فازی مثلثی هستند. حال با حل کردن معادلات (۲۰-۳) و (۲۱-۳) مقادیر λ_L^α و λ_R^α بدست می آیند که نمایش فازی مثلثی آنها با توجه به این مقادیر حاصل می شود که مقادیر ویژه ماتریس فازی مثلثی موردنظر محسوب می شود [8]. حال ابتدا مثالی را برای بدست آوردن مقادیر ویژه بیان می کنیم سپس به بحث انرژی مولکولها با توجه به این روش می پردازیم.

مثال ۳-۱۷: مقادیر ویژه ماتریسهای فازی مثلثی زیر را بدست آورید:

$$B = \begin{bmatrix} (7,9,11) & (1,2,3) \\ (2,3,4) & (6,8,10) \end{bmatrix}$$

$$A = \begin{bmatrix} (5,10,15) & (5,6,7) \\ (5,6,7) & (2,3,5) \end{bmatrix}$$

و

$$A_R^\alpha = \begin{bmatrix} 15-5\alpha & 7-\alpha \\ 7-\alpha & 5-2\alpha \end{bmatrix}$$

برای ماتریس A داریم: و

و برای ماتریس همانی داریم:

$$I_{FL}^\alpha = \begin{bmatrix} 0.75+0.25\alpha & 0 \\ 0 & 0.75+0.25\alpha \end{bmatrix}, \quad I_{FR}^\alpha = \begin{bmatrix} 1.25-0.25\alpha & 0 \\ 0 & 1.25-0.25\alpha \end{bmatrix}$$

حال با توجه به معادله های، برای این ماتریس داریم:

$$A_L^\alpha - \lambda_L^\alpha I_{FR}^\alpha = \begin{bmatrix} 5+5\alpha-1.25\lambda_L^\alpha+0.25\alpha\lambda_L^\alpha & 5+\alpha \\ 5+\alpha & 3+\alpha-1.25\lambda_L^\alpha+0.25\alpha\lambda_L^\alpha \end{bmatrix}$$

$$A_R^\alpha - \lambda_R^\alpha I_{FL}^\alpha = \begin{bmatrix} 15-5\alpha-0.75\lambda_L^\alpha-0.25\alpha\lambda_L^\alpha & 7-\alpha \\ 7-\alpha & 5-2\alpha-0.75\lambda_L^\alpha-0.25\alpha\lambda_L^\alpha \end{bmatrix}$$

حال با درمیان گرفتن از این دو معادله ریشه های زیر برای آنها بدست می آید

$$\det(A_L^\alpha - \lambda_L^\alpha I_{FR}^\alpha) = 0 \rightarrow \begin{cases} \lambda_{L1}^\alpha = \frac{(-12\alpha + 8\sqrt{\frac{5\alpha^2}{4} + \frac{7\alpha}{2} + \frac{13}{2}} - 16)}{\alpha - 5} \\ \lambda_{L2}^\alpha = \frac{(-12\alpha - 8\sqrt{\frac{5\alpha^2}{4} + \frac{7\alpha}{2} + \frac{13}{2}} - 16)}{\alpha - 5} \end{cases}$$

$$\det(A_R^\alpha - \lambda_R^\alpha I_{FL}^\alpha) = 0 \rightarrow \begin{cases} \lambda_{R1}^\alpha = \frac{(-14\alpha + 8\sqrt{\frac{13\alpha^2}{16} - \frac{29\alpha}{4} + \frac{37}{2}} + 40)}{\alpha + 3} \\ \lambda_{R2}^\alpha = \frac{(-14\alpha - 8\sqrt{\frac{13\alpha^2}{16} - \frac{29\alpha}{4} + \frac{37}{2}} + 40)}{\alpha + 3} \end{cases}$$

که برای آنها داریم:

$$\lambda_{L1}^0 = -0.87, \lambda_{L2}^0 = 7.27, \lambda_{R1}^0 = 24.80, \lambda_{R2}^0 = 1.8$$

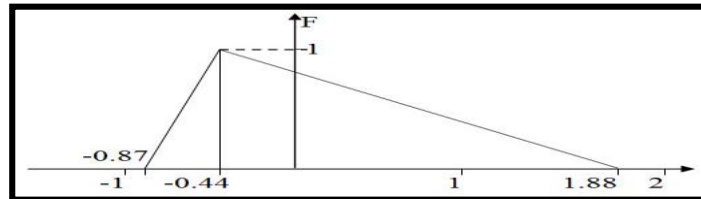
از طرفی مقادیر ویژه ماتریس $A^0 = \begin{bmatrix} 10 & 6 \\ 6 & 3 \end{bmatrix}$ برابر با $-0.44, 13.44$ هستند.

در حقیقت با قرار دادن $\alpha = 0$ مقدار ویژه ماتریس با درایه های مقدار فازی مرکزی بدست می آید.

پس مقادیر ویژه فازی مثلثی این ماتریس بصورت

$$\lambda_2 = (7.27, 13.44, 24.80), \lambda_1 = (-0.87, -0.44, 1.8)$$

هستند. که بطور مثال نمایش نموداری λ_1 بصورت زیر است:



شکل ۳-۲۱: نمودار مثلثی عدد فازی λ_1

$$B_R^\alpha = \begin{bmatrix} 11+2\alpha & 3-\alpha \\ 4-\alpha & 10-2\alpha \end{bmatrix}, \quad B_L^\alpha = \begin{bmatrix} 7+2\alpha & 1+\alpha \\ 2+\alpha & 6+2\alpha \end{bmatrix} \quad B$$

معادله های زیر را داریم:

$$B_L^\alpha - \lambda_L^\alpha I_{FR}^\alpha = \begin{bmatrix} 7 + 2\alpha - 1.25\lambda_L^\alpha + 0.25\alpha\lambda_L^\alpha & 1 + \alpha \\ 2 + \alpha & 6 + 2\alpha - 1.25\lambda_L^\alpha + 0.25\alpha\lambda_L^\alpha \end{bmatrix}$$

$$B_R^\alpha - \lambda_R^\alpha I_{FL}^\alpha = \begin{bmatrix} 11 - 2\alpha - 0.75\lambda_L^\alpha - 0.25\alpha\lambda_L^\alpha & 3 - \alpha \\ 4 - \alpha & 10 - 2\alpha - 0.75\lambda_L^\alpha - 0.25\alpha\lambda_L^\alpha \end{bmatrix}$$

با دترمینان گرفتن داریم:

$$\det(B_L^\alpha - \lambda_L^\alpha I_{FR}^\alpha) = 0 \rightarrow \begin{cases} \lambda_{L1}^\alpha = \frac{-(4\alpha + 20)}{\alpha - 5} \\ \lambda_{L2}^\alpha = \frac{-(12\alpha + 32)}{\alpha - 5} \end{cases}$$

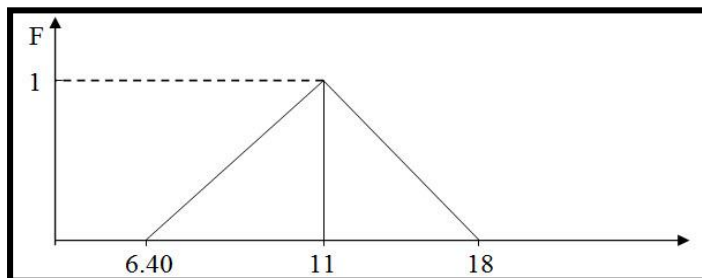
$$\det(B_R^\alpha - \lambda_R^\alpha I_{FL}^\alpha) = 0 \rightarrow \begin{cases} \lambda_{R1}^\alpha = \frac{-(4\alpha - 28)}{\alpha + 3} \\ \lambda_{R2}^\alpha = \frac{-(12\alpha - 56)}{\alpha + 3} \end{cases}$$

حال داریم: $\lambda_{L1}^0 = 4$, $\lambda_{L2}^0 = 6.40$, $\lambda_{R1}^0 = 9.33$, $\lambda_{R2}^0 = 18.60$

از طرفی برای ماتریس $B^0 = \begin{bmatrix} 9 & 2 \\ 3 & 8 \end{bmatrix}$ مقادیر ویژه $\lambda_1 = 6$, $\lambda_2 = 11$ را داریم پس مقادیر ویژه فازی مثلثی این

ماتریس بصورت مقابل هستند: $\lambda_1 = (4, 6, 9.33)$, $\lambda_2 = (6.40, 11, 18.60)$

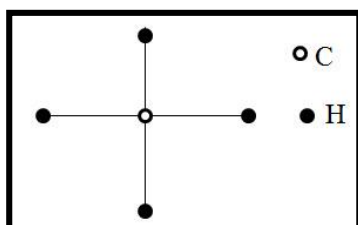
که نمایش نموداری λ_2 بصورت زیر است:



شکل ۳-۲۲: نمودار مثلثی عدد فازی λ_2

حال می خواهیم مفهوم مقدار ویژه مثلثی را در مفهوم انرژی مولکول ادغام کنیم یعنی از این مفهوم برای ایجاد دقت در مقدار انرژی مولکول استفاده کنیم. برای اینکار ابتدا ماتریس فازی مثلثی مجاورت مولکول را با توجه به انرژی پیوندها که بصورت فازی مثلثی در جدول شماره ۴ پیوست نگاشته شده اند تشکیل می دهیم و سپس با بدست آوردن مقادیر ویژه فازی مثلثی ماتریس مجاورت، با جمع قدرمطلق این مقادیر ویژه آن، انرژی مولکول را از این روش بدست می آوریم. این روش در انرژی مولکول را بطور اختصار با $MEBTF^{33}$ نمایش می دهیم .

حال چند مثال زیر را برای این حالت بیان می کنیم البته برای ساده تر شدن محاسبات، انرژی پیوند ها را در مقیاس صدم (تقسیم بر ۱۰۰) در نظر می گیریم. در این مثالها برای تطبیق دادن کران های بالا و پایین روش هایی را بکار می بریم که با روش های قبلی ممکن است متفاوت باشد (چون مرتبه ماتریسها با یکدیگر متفاوت است) که شرح خواهد داده شد.



مثال ۳-۱۸ مولکول متان (CH_4)

ساختار مولکولی متان (با توجه به شکل ۳-۱۲)

با توجه به جدول ۴ پیوست داریم: $E_F(C - H) = (54,414,55)$

پس با توجه به مثالهای قبلی داریم:

$$A_L^\alpha = \begin{bmatrix} 0 & 3.6+0.54\alpha & 3.6+0.54\alpha & 3.6+0.54\alpha & 3.6+0.54\alpha \\ 3.6+0.54\alpha & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 3.6+0.54\alpha & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 3.6+0.54\alpha & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 3.6+0.54\alpha & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$A^0 = \begin{bmatrix} 0 & 414 & 414 & 414 & 414 \\ 414 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 414 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 414 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 414 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

حال داریم:

$$\det(A_L^\alpha - \lambda_L^\alpha I_R) = 0 \rightarrow \begin{cases} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \lambda_{L1}^\alpha = \frac{(108\alpha + 720)}{(25\alpha + 125)} \\ \lambda_{L2}^\alpha = \frac{-(108\alpha + 720)}{(25\alpha - 125)} \end{cases}$$

که داریم: $\lambda_{L1}^0 = 5.76$, $\lambda_{L2}^0 = -5.76$

$$\det(A_R^\alpha - \lambda_R^\alpha I_L) = 0 \rightarrow \begin{cases} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \lambda_{R1}^\alpha = \frac{(110\alpha - 992)}{(25\alpha + 75)} \\ \lambda_{R2}^\alpha = \frac{-(110\alpha - 992)}{(25\alpha - 75)} \end{cases}$$

یعنی: $\lambda_{R1}^\alpha = -13.2$, $\lambda_{R2}^\alpha = 13.2$

پس با توجه به مقادیر ویژه ماتریس اصلی یعنی:

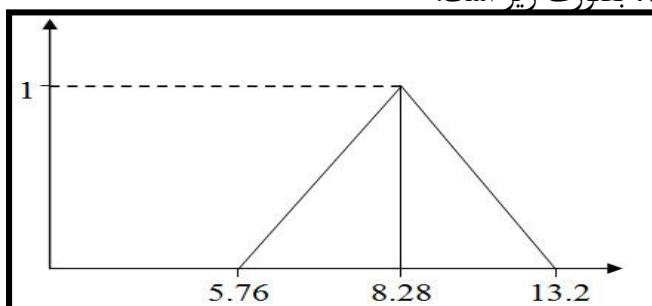
$$A^0 = \begin{bmatrix} 0 & 4.14 & 4.14 & 4.14 & 4.14 \\ 4.14 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 4.14 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 4.14 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 4.14 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

یعنی: $\lambda_1 = 8.28$, $\lambda_2 = -8.28$

پس مقادیر ویژه فازی مثلثی بصورت ذیل هستند:

$$\lambda_{1F} = (-13.2, -8.28, -5.76) , \lambda_{2F} = (5.76, 8.28, 13.2)$$

که بعنوان مثال نمایش نموداری λ_{2F} بصورت زیر است:



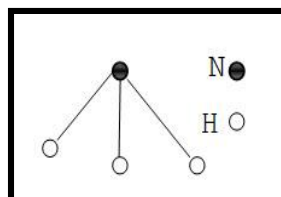
شکل ۳-۲۳: نمودار مثلثی عدد فازی λ_{2F}

حال داریم:

$$|\lambda_{1F}| + |\lambda_{2F}| = (5.76, 8.28, 13.2) + (5.76, 8.28, 13.2) = (11.52, 16.56, 26.4)$$

یعنی داریم: $MEBTF(CH_4) = (11.52, 16.56, 26.4)$

که نمایش نموداری آن ساده است.



مثال ۳-۱۹ مولکول NH_3

ساختاری مولکولی NH_3

با توجه به اطلاعات جدول ۴ پیوست داریم: $E_F(N - H) = (30, 386, 45)$

و داریم:

$$A_L^\alpha = \begin{bmatrix} 0 & 3.56+0.3\alpha & 3.56+0.3\alpha & 3.56+0.3\alpha \\ 3.56+0.3\alpha & 0 & 0 & 0 \\ 3.56+0.3\alpha & 0 & 0 & 0 \\ 3.56+0.3\alpha & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$A_R^\alpha = \begin{bmatrix} 0 & 4.31-0.45\alpha & 4.31-0.45\alpha & 4.31-0.45\alpha \\ 4.31-0.45\alpha & 0 & 0 & 0 \\ 4.31-0.45\alpha & 0 & 0 & 0 \\ 4.31-0.45\alpha & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\det(A_R^\alpha - \lambda_R^\alpha I_L) = 0 \rightarrow \begin{cases} 0 \\ 0 \\ \lambda_{R1}^\alpha = \frac{(45\sqrt{3}\alpha + 431\sqrt{3})}{(25\alpha + 75)} \\ \lambda_{R2}^\alpha = -\frac{(45\sqrt{3}\alpha + 431\sqrt{3})}{(25\alpha + 75)} \end{cases} \quad \text{حال داریم:}$$

$$\lambda_{L1}^0 = -4.93 \quad , \quad \lambda_{L2}^0 = 4.93 \quad \text{و داریم:}$$

و برای کران راست داریم:

$$\det(A_R^\alpha - \lambda_R^\alpha I_L) = 0 \rightarrow \begin{cases} 0 \\ 0 \\ \lambda_{R1}^\alpha = \frac{(45\sqrt{3}\alpha + 431\sqrt{3})}{(25\alpha + 75)} \\ \lambda_{R2}^\alpha = -\frac{(45\sqrt{3}\alpha + 431\sqrt{3})}{(25\alpha + 75)} \end{cases}$$

یعنی: $\lambda_{R1}^0 = -9.95$, $\lambda_{R2}^0 = 9.95$

$$A^0 = \begin{bmatrix} 0 & 3.86 & 3.86 & 3.86 \\ 3.86 & 0 & 0 & 0 \\ 3.86 & 0 & 0 & 0 \\ 3.86 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \text{ و برای ماتریس مجاورت داریم:}$$

و مقادیر ویژه غیر صفر آن: $\lambda_1 = -6.68$, $\lambda_2 = 6.68$

پس مقادیر ویژه فازی مثلثی آن عبارتند از:

$$\lambda_{1F} = (-9.95, -6.68, -4.93) , \lambda_{2F} = (4.93, 6.68, 9.95)$$

$$\text{و: } |\lambda_{1F}| + |\lambda_{2F}| = (4.93, 6.68, 9.95) + (4.93, 6.68, 9.95) = (9.86, 13.36, 19.90)$$

یعنی: $MEBTF(NH_3) = (9.86, 13.36, 19.90)$

۳-۵ نتیجه گیری

- روش ارزش دهی به یالها برای محاسبه انرژی گراف، می تواند یک روش جایگزین خوب برای روش ساده (که ارزش یالها ۱ هستند) باشد.

- ارزش دهی یالها با توجه به انرژی پیوند های معادل آنها در ساختار مولکولی، در دو حالت قابل

بررسی است که عبارت اند از:

i. روش گراف وزن دار یا $MEBEW$

$$\omega(x - y) = \frac{E(x - y)}{100}$$

که ارزش دهی یالها عبارت است از:

ii. روش گراف وزن دار فازی یا *MEBEF*

$$\chi(x - y) = \frac{E(x - y)}{1072}$$

که ارزش دهی یالها عبارت است از:

که $E(x - y)$ انرژی پیوند بین دو اتم x و y است

-روش ارزش دهی یالها با توجه به اختلاف الکترونگاتیوی دو اتم پیوندی نیز در دو حالت قابل بررسی است که عبارتند از:

i. روش گراف وزن دار یا *MEDEW*

که برای ارزش دهی پیوند ها داریم: $\kappa(x - y) = |e(x) - e(y)|$

ii. روش گراف فازی یا *MEDEFG*

که برای ارزش دهی پیوند ها و اتم ها داریم:

$$\lambda(x - y) = \left| \frac{e(x) - e(y)}{4(e(x) + e(y))} \right|$$

$$\mu(x) = \frac{e(x)}{3.98}$$

که $e(x)$ الکترونگاتیوی عنصر x است.

-روش دقیقتری نیز برای محاسبه انرژی مولکول وجود دارد که *MEBTF* نام دارد و مبنای این روش، نمایش فازی مثلثی انرژی پیوند های مولکول است.

فصل چهارم

بررسی انرژی فازی بعضی از ترکیبات

در این فصل ما به بررسی انرژی فازی بعضی از ترکیبات شیمیایی می پردازیم. در بررسی انرژی فازی ترکیبات شیمیایی بدلیل اینکه ارزش دهی یالها در گراف ساختاری این ترکیبات با یکدیگر تفاوت دارد بنابراین مثل حالت معمولی برای محاسبه انرژی گراف (روش گاتمن) نمی توانیم کران بالا، کران پایین و... برای آنها تعریف کنیم. همچنین دلایلی چون گسترده بودن ترکیبات شیمیایی، نامشخص بودن بعضی از ترکیبات (بعضا کشف نشدن برخی از آنها) و دلایل دیگر این کار را توجیه می کنند پس ما فقط می توانیم انرژی فازی مولکولهای ویژه و یا گروهی از مولکولها که از نظر ساختاری به یکدیگر شباهت دارند را بررسی کنیم و یا با توجه به ساختارشان انرژی فازی آنها را با یکدیگر مقایسه کنیم. در محاسبه انرژی فازی مولکولها از روش انرژی پیوند که بصورت اختصاری با *MEBEF* نشان داده می شود استفاده می کنیم. مهمترین ترکیبات شیمیایی که ساختارشان شبیه یکدیگر است هیدروکربن ها هستند که انرژی مولکولهای این نوع ترکیبات را بررسی می کنیم.

۴-۱ هیدروکربن ها

هیدروکربن ها ترکیبات شیمیایی هستند که عمدتاً از اتمهای کربن و هیدروژن تشکیل شده اند البته در انواع مختلف آن ترکیباتی که شامل غیر از این اتمها هستند نیز یافت می شود. هیدروکربن های ساده (بدون حلقه) به سه دسته تقسیم می شوند که عبارتند از [13]:

۱- آلکانها ۲- آلکن ها ۳- آلکین ها

و هیدروکربن های دیگر (حلقه دار) نیز به دسته تقسیم بندی می شوند که عبارتند از:

۱-سیکلو آلکانها ۲-سیکلو آلکینها ۳-سیکلو آلکینها

حال این دسته از ترکیبات شیمیایی را بطور مختصر معرفی و سپس انرژی فازی مولکولهای آنها را بررسی می کنیم:

۴-۱-۱ آلکانها

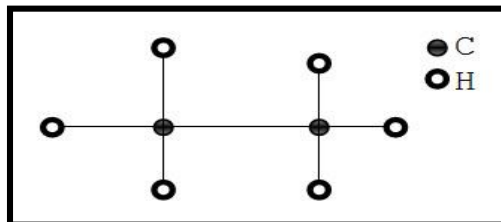
این نوع از هیدروکربن ها، ترکیباتی اشباع شده هستند که ساده ترین ترکیبات هیدروکربنی محسوب می شوند که فقط شامل اتمهای کربن و هیدروژن هستند که ویژگی اصلی آنها، وجود پیوند های یگانه بین اتمهای تشکیل دهنده این ترکیبات است. فرمول عمومی این ترکیبات بصورت $C_n H_{2n+2}$ است [13] بنابراین با توجه به این توضیحات پیوند های موجود در آلکانها به دو صورت $C-H$ و $C-C$ است. با توجه به پیوست انرژی این پیوندها عبارت است از:

$$E(C-H) = 414 \text{ kJmol}^{-1}, E(C-C) = 347 \text{ kJmol}^{-1}$$

و همچنین با توجه به روش محاسبه انرژی فازی مولکول از روش انرژی پیوند ($MEBEF$) ارزش دهی فازی این پیوند ها در مولکولها بصورت زیر است:

$$\chi(C-H) = \frac{414}{1072} = 0.3236, E(C-C) = \frac{347}{1072} = 0.3861$$

ساده ترین نوع آلکانها، آلکانهایی هستند که در آن اتمهای کربن بصورت ساختار خطی به یکدیگر متصل شده اند با توجه به سادگی آنها انرژی مولکول چند نوع از این ترکیبات را محاسبه می کنیم. برای نمونه انرژی مولکول یک نوع از این ترکیب ها را محاسبه می کنیم و سپس برای بقیه فقط نتایج ذکر می گردد.



اتان: C_2H_6

شکل ۴-۱: ساختار مولکولی اتان

$$A(C_2H_6) = \begin{bmatrix} 0 & 0.3236 & 0 & 0 & 0.3861 & 0.3861 & 0.3861 & 0 \\ 0.3236 & 0 & 0.3861 & 0 & 0.3861 & 0 & 0 & 0.3861 \\ 0 & 0.3861 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.3861 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0.3861 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0.3861 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0.3861 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.3861 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

ماتریس مجاورت ساختار گرافی:

مقادیر ویژه ماتریس:

$$\lambda_1 = -0.8525, \lambda_2 = -0.5264, \lambda_3 = 0, \lambda_4 = 0, \lambda_5 = 0, \lambda_6 = 0, \lambda_7 = +0.5264, \lambda_8 = 0.8525$$

$$\text{MEBEF}(C_2H_6) = \sum_{i=1}^n |\lambda_i| = 2.7543 \text{ و در نتیجه:}$$

حال انرژی بقیه آلکانهای ساده بصورت زیر در جدول نگاشته شده است:

نام	فرمول	انرژی (MEBEF)
متان	CH_4	1.2468
اتان	C_2H_6	2.7542
پروپان	C_3H_8	3.8512
بوتان	C_4H_{10}	4.6034
پنتان	C_5H_{12}	6.2986
هگزان	C_6H_{14}	7.1276
هپتان	C_7H_{16}	8.6794

جدول ۴-۱: انرژی فازی بعضی آلکانهای ساده

با توجه به مقدار انرژی ترکیبات این نتیجه حاصل می شود که با افزایش اتمهای کربن در آلکانهای ساده انرژی فازی آنها نیز افزایش پیدا می کند.

علاوه بر این آلکانها، در جدول زیر انرژی چند آلکان دیگر که متفاوت از ترکیبات بالا هستند محاسبه شده است:

نام (لاتین)	فرمول	انرژی (MEBEF)
<i>Triptene</i>	C_7H_{17}	8.2214
<i>Methylene</i>	CH_2	1.0920
<i>Isobutane</i>	C_4H_{10}	5.2105
<i>2-methylpentane</i>	C_6H_{14}	6.8622

جدول ۴-۲: انرژی فازی چند آلکان دیگر

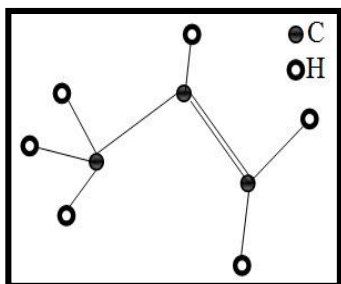
۴-۱-۲ آلکنها

ترکیباتی هیدروکربنی هستند که حداقل دارای یک پیوند دو گانه C_2 هستند (یعنی پیوند $C=C$) و فرمول عمومی آنها بصورت C_nH_{2n} است [13][16]. پس علاوه بر پیوندهای $C-C$ و $C-H$ داریم:

$$E(C=C) = 611 \text{ kJmol}^{-1} \rightarrow \chi(C=C) = \frac{611}{1072} = 0.5699$$

همانند آلکانها، ساده ترین نوع آلکنها ترکیباتی از آنها هستند که ساختارشان بصورت خطی است و دارای یک پیوند دوگانه C_2 هستند. انرژی هفت ترکیب از آنها را بررسی می کنیم.

انرژی مولکول پنتن که یک ترکیب آلکنی است بصورت زیر بدست می آید:



پنتن: C_5H_{10}

شکل ۴-۲: ساختار مولکولی پنتن

مقادیر ویژه ماتریس مجاورت: $\lambda_1 = -0.9289, \lambda_2 = -0.6357, \lambda_3 = -0.2388$

$\lambda_4 = 0, \lambda_5 = 0, \lambda_6 = +0.2388, \lambda_7 = +0.6357, \lambda_8 = +0.9289$ 83

انرژی مولکول: $MEBEF(C_3H_6) = 3.6068$

انرژی مولکول چند ترکیب آلکنی دیگر در جدول پایین آورده شده

نام	فرمول	انرژی ($MEBEF$)
اتیلن	C_2H_4	2.4638
پروپین	C_3H_6	3.6068
بوتن	C_4H_{10}	4.7890
پنتن	C_5H_{10}	5.8230
هگزن	C_6H_{12}	7.0010
هپتن	C_7H_{14}	8.0031

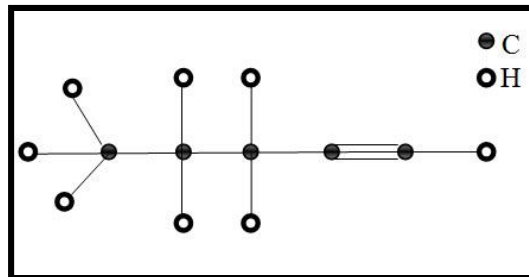
جدول ۳-۴: انرژی چند آلکن ساده

۳-۱-۴ آلکینها

آلکین ها هیدروکربن هایی هستند که حداقل دارای یک پیوند سه گانه C_2 هستند (یعنی $C \equiv C$) و فرمول عمومی آنها بصورت C_nH_{2n-2} است [13] پس علاوه بر پیوند های قبلی داریم:

$$E(C \equiv C) = 837 \text{ kJmol}^{-1} \rightarrow \chi(C \equiv C) = \frac{837}{1072} = 0.7807$$

ساده ترین نوع آلکین ها نیز بصورت خطی هستند و فقط یک پیوند سه گانه دارند . انرژی چند مولکول ابتدایی آنها رامحاسبه می کنیم:



پنتین ($pentyne$): C_5H_8

شکل ۳-۴: ساختار مولکولی پنتین

مقادیر ویژه: $\lambda_1 = -0.9754, \lambda_2 = -0.8197, \lambda_3 = -0.5831, \lambda_4 = -0.3821, \lambda_5 = 0$

$$\lambda_6 = 0, \lambda_7 = 0, \lambda_8 = 0, \lambda_9 = 0, \lambda_{10} = +0.3821, \lambda_{11} = +0.5831, \lambda_{12} = +0.8197, \lambda_{13} = +0.9754$$

انرژی مولکول: $MEBEF(C_5H_8) = 0.5206$

انرژی بقیه ترکیبات بصورت زیر است:

نام	فرمول	انرژی (MEBEF)
استیلین	C_2H_2	2.1962
پروپین	C_3H_4	3.1634
بوتین	C_4H_6	4.3482
پنتین	C_5H_8	5.5206
هگزين	C_6H_{10}	6.8372
هپتین	C_7H_{12}	7.2892

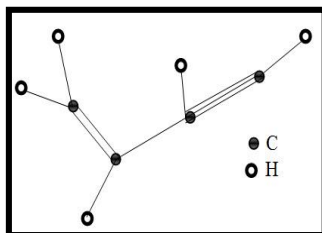
جدول ۴-۴: انرژی فازی چند آلکین ساده

با توجه به مقدار انرژی مولکولهای این سه نوع هیدروکربن به این نتیجه می رسیم که انرژی در در بین ترکیبات با تعداد کربن یکسان در این سه نوع هیدروکربن، در ترکیبات آلکانها بیشتر است برای مثال برای تعداد دو عدد کربن داریم:

$$MEBEF(C_2H_6) = 2.7542 > MEBEF(C_2H_4) = 2.4638 > MEBEF(C_2H_2) = 2.1962$$

این رابطه برای دیگر ترکیبات با تعداد کربن یکسان نیز برقرار است. با توجه به این مطلب این نتیجه حاصل می شود که افزایش تعداد شاخه های ترکیب (مثلا در C_2H_6 با شش شاخه) تاثیر بیشتری در افزایش انرژی مولکول به نسبت افزایش رتبه پیوند های ترکیب (مثلا در C_2H_2 با یک پیوند سه گانه) دارد.

ترکیبات دیگر هیدروکربنی بدون حلقه نیز وجود دارند که شامل هر سه نوع پیوند (یگانه، دوگانه و سه گانه) هستند که



انرژی چند عدد از آنها را محاسبه می کنیم:

ونیل استیلین^{۳۴}: C_4H_6

شکل ۴-۴: ساختار مولکولی ونیل استیلن

مقادیر ویژه: $\lambda_1 = -1.0428, \lambda_2 = -0.7788, \lambda_3 = -0.2618, \lambda_4 = -0.1478, \lambda_5 = 0$

$\lambda_6 = +0.1478, \lambda_7 = +0.2618, \lambda_8 = +0.7788, \lambda_9 = +1.0428$

انرژی مولکول: $MEBEF(C_4H_4) = 4.6414$

انرژی مولکولهای دیگر در جدول زیر آمده است:

جدول ۴-۵: انرژی فازی چند هیدروکربن ساده

حال به بررسی انرژی مولکول ترکیبات هیدروکربنی حلقه دار می پردازیم. در حقیقت حلقه در یک ساختار مولکولی یک ترکیب بصورت دور در ساختار گرافی آن نمایان می شود. با توجه به سادگی ساختار، فقط ترکیبات حلقه دار دارای یک حلقه رادر نظر می گیریم. با توجه به توضیحات قبلی سه نوع ترکیب از این حالت وجود دارد:

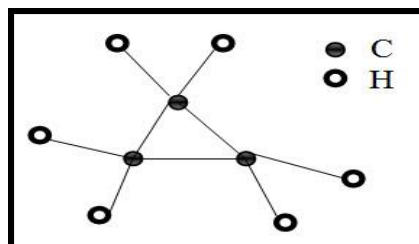
۴-۱-۴ سیکلو آلکانها

ترکیباتی حلقه دار هستند که در ساختارشان فقط پیوندهای یگانه وجود دارد و فرمول عمومی آنها بصورت C_nH_{2n}

نام (لاتین)	فرمول	انرژی (MEBEF)
1-penten-4-yne	C_5H_6	5.2044
3-penten-1-yne	C_5H_6	5.1369
4-vinyl-1-heptene	C_9H_{10}	9.0486
1,3-hexadien-5-yne	C_6H_6	6.0438

است برای آنها داریم [13]:

مولکول سیکلو پروپان: C_3H_6



ساختار مولکولی سیکلو پروپان (با توجه به شکل ۲-۲)

مقادیر ویژه ماتریس مجاورت:

$$\lambda_1 = -0.7313, \lambda_2 = -0.7313, \lambda_3 = -0.3111, \lambda_4 = 0, \lambda_5 = 0$$

$$\lambda_6 = 0, \lambda_7 = 0, \lambda_8 = +0.4077, \lambda_9 = +0.4077, \lambda_{10} = 0.9853$$

انرژی مولکول: $MEBEF(C_3H_6) = 3.5473$

و انرژی مولکولهای دیگر:

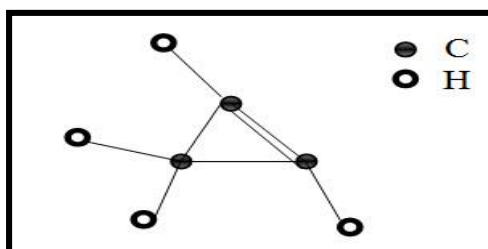
نام	فرمول	انرژی (MEBEF)
سیکلو پروپان	C_3H_6	3.5473
سیکلو بوتان	C_4H_8	4.4048
سیکلو پنتان	C_5H_{10}	5.9118
سیکلو هگزان	C_6H_{12}	7.0948
سیکلو هپتان	C_7H_{14}	8.2775

جدول ۴-۶: انرژی چند سیکلو آلکان ساده

۴-۱-۵ سیکلو آلکنها

ترکیبات هیدروکربنی حلقه دار که حداقل دارای یک پیوند دوگانه ($C=C$) باشند و فرمول عمومی آنها بصورت C_nH_{2n-2} است [13]. برای این حالت، ترکیباتی از آن را بررسی می کنیم که فقط دارای یک پیوند دوگانه باشند. مقادیر انرژی ترکیبات ساده آنها بصورت زیر است:

سیکلو پروپن: C_3H_4



ساختار مولکولی سیکلو پروپن (با توجه به شکل ۱-۱۲)

مقادیر ویژه ماتریس مجاورت:

$$\lambda_1 = -0.7648, \lambda_2 = -0.6602, \lambda_3 = -0.1707, \lambda_4 = 0, \lambda_5 = +0.1949$$

$$\lambda_6 = 0.3904, \lambda_7 = 1.0103$$

انرژی مولکول: $MEBEF(C_3H_4) = 3.1913$

و انرژی مولکولهای دیگر:

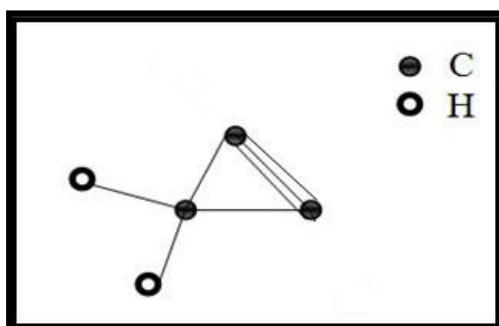
نام	فرمول	انرژی ($MEBEF$)
سیکلو پروپین	C_3H_4	3.1913
سیکلو بوتن	C_4H_6	4.3580
سیکلو پنتن	C_5H_8	5.5732
سیکلو هگزن	C_6H_{10}	6.4116
سیکلو هپتن	C_7H_{12}	7.9199

جدول ۴-۷: انرژی فازی چند سیکلو آلکن ساده

۴-۱-۶ سیکلو آلکینها

ترکیبات هیدروکربنی هستند که حداقل دارای یک پیوند سه گانه ($C \equiv C$) باشند. در این حالت نیز به بررسی

ترکیباتی می پردازیم که دارای یک پیوند سه گانه هستند فرمول عمومی این ترکیبات $C_n H_{2n-4}$ است [13].



سیکلو پروپین: C_3H_2

شکل ۴-۵: ساختار مولکولی سیکلو پروپین

مقادیر ویژه ماتریس مجاورت:

$$\lambda_1 = -0.7807, \lambda_2 = -0.6255, \lambda_3 = 0, \lambda_4 = +0.3534, \lambda_5 = 1.0528$$

انرژی مولکول: $MEBEF(C_3H_2) = 2.8124$

و مولکولهای دیگر:

نام	فرمول	انرژی ($MEBEF$)
سیکلو پروپین	C_3H_2	2.8124
سیکلو بوتین	C_4H_4	3.9684
سیکلو پنتین	C_5H_6	4.6150
سیکلو هگزین	C_6H_8	6.3586
سیکلو هپتین	C_7H_{10}	7.1131

جدول ۴-۸: انرژی فازی چند سیکلو آلکین ساده

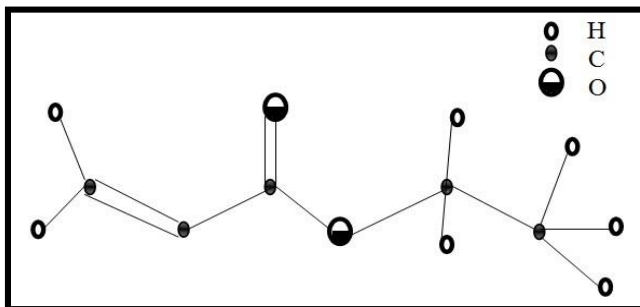
با مقایسه انرژی مولکولهای این ترکیبات حلقه دار به این نتیجه می رسیم که در ترکیبات با تعداد کربن یکسان، سیکلو آلکانها انرژی بیشتری نسبت به سیکلو آلکینها دارند برای مثال:

$$MEBEF(C_5H_{10}) = 5.9118 > MEBEF(C_5H_8) = 5.5732 > MEBEF(C_5H_6) = 4.6150$$

پس برای این ترکیبات نیز مانند ترکیبات بدون حلقه، افزایش تعداد شاخه های هیدروژن (افزایش بعد ماتریس) نسبت به افزایش رتبه پیوند (دو یا سه برابر) تاثیر بیشتری برافزایش مقدار انرژی مولکول دارد.

ترکیبات هیدروکربنی که به بررسی آنها پرداختیم فقط از اتمهای کربن و هیدروژن تشکیل شده اند. علاوه بر این نوع ترکیبات، ترکیبات هیدروکربنی دیگری نیز وجود دارند که علاوه بر این دو عنصر شاخص هیدروکربن ها (کربن و هیدروژن)، عناصری دیگری نیز در ساختار آنها وجود دارد که بعضا پیوندهای موجود در این مولکولها دوگانه یا سه گانه هستند. عناصر اکسیژن، نیتروژن، گوگرد و... از جمله از این عناصر هستند. پس برای محاسبه انرژی این نوع مولکولها باید از انرژی های پیوندی جدید را در نظر بگیریم. انرژی چند مولکول مهم از این نوع را محاسبه می کنیم:

اتیل اکریلیت^{۳۵}: $C_5H_8O_2$



شکل ۴-۶: ساختار مولکولی اتیل اکریلیت

برای پیوند $O-C$ و $O=C$ داریم (با توجه به جدول شماره ۱ پیوست):

$$E(O-C) = 370 \text{ kJmol}^{-1} \rightarrow \chi(O-C) = 0.3451$$

$$E(O=C) = 745 \text{ kJmol}^{-1} \rightarrow \chi(O=C) = 0.6945$$

مقادیر ویژه ماتریس مجاورت:

$$\lambda_1 = -0.9740, \lambda_2 = -0.8396, \lambda_3 = -0.6981, \lambda_4 = -0.4982, \lambda_5 = -0.2412$$

$$\lambda_6 = +0.2412, \lambda_7 = +0.4982, \lambda_8 = +0.6981, \lambda_9 = +0.8396, \lambda_{10} = +0.9740$$

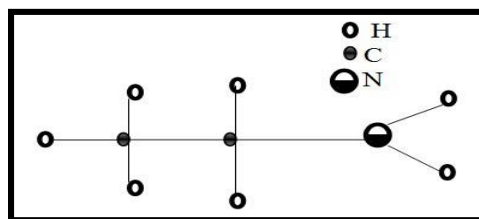
انرژی مولکول: $MEBEF(C_5H_8O_2) = 6.5022$

اتیلامین^{۳۶}: CH_7N

$$E(N-H) = 386 \text{ kJmol}^{-1} \rightarrow \chi(N-H) = 0.36$$

برای پیوندهای آن داریم:

$$E(N-C) = 730 \text{ kJmol}^{-1} \rightarrow \chi(N-C) = 0.6809$$



شکل ۴-۷: ساختار مولکولی اتیلامین

مقادیر ویژه ماتریس غیر صفر مجاورت:

$$\lambda_1 = -1.0709, \lambda_2 = -0.7560, \lambda_3 = -0.4343, \lambda_4 = +0.4343, \lambda_5 = +0.7560, \lambda_6 = +1.0709$$

انرژی گراف: $MEBEF(CH_7N) = 4.5224$

و انرژی چند مولکول دیگر از این نوع، در جدول ذیل نگاشته شده است:

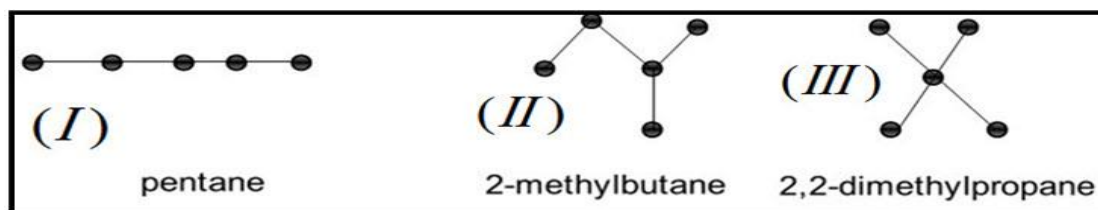
ترکیب	انرژی ($MEBEF$)
CH_3I	1.4024
CH_3CL	1.4764
C_2H_4Br	2.6294
$C_2H_3N_3$	3.5692
C_6H_5F	5.9872

جدول ۴-۹: انرژی فازی چند هیدروکربن ساده

۴-۲ ایزومرها^{۳۷}

در علم شیمی، ایزومرها ترکیباتی هستند که فرمول مولکولی یکسانی دارند ولی فرمول ساختاری آنها متفاوت است [16]. پس با توجه به تفاوت در ساختار گراف ساختاری مولکولها در ایزومرها واضح است که مقادیر انرژی آنها با یکدیگر متفاوت است. دو مثال زیر این نتیجه را تایید می کنند.

مثال ۴-۱ ایزومرهای پنتان C_5H_{12}



شکل ۴-۸: ایزومرهای پنتان

که ساختار آنها بصورت حالت بدون هیدروژن (*deplete hydrogen*) نگاشته شده است. با توجه به تغییر ساختار آنها انرژی این ایزومرها نیز با یکدیگر متفاوت است. با توجه به این که ارزش دهی پیوندهای این ایزومرها با یکدیگر یکسان است (پیوند $C-H$ و $C-C$) و با توجه به نتیجه در فصل ۲ می توانیم قبل از محاسبه انرژی این مولکولها به این نتیجه (پیش بینی) برسیم که:

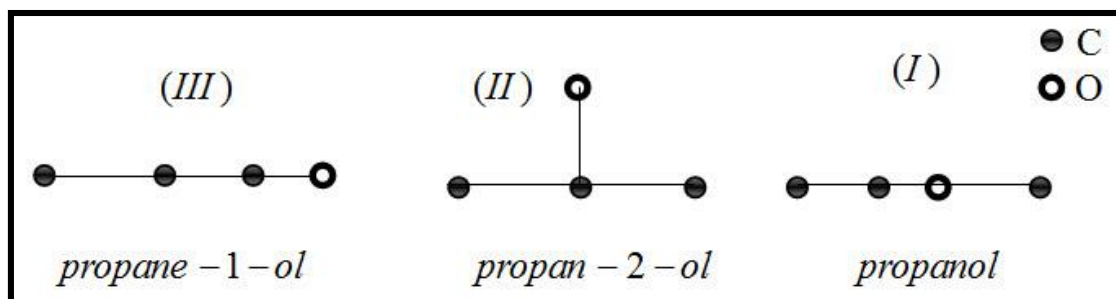
$$MEBEF(III) \leq MEBEF(II) \leq MEBEF(I)$$

زیرا ساختار گرافی مولکول (*III*) بصورت ستاره (S_5) و ساختار گرافی مولکول (*I*) بصورت خطی (P_5) است و ساختار گرافی مولکول (*II*) نیز مانند یک گراف ساده است و با توجه به نتیجه ، پیش بینی بالا حاصل می شود. با محاسبه انرژی این مولکولها این نتیجه تایید می شود:

$$MEBEF(I) = 6.2986 > MEBEF(II) = 6.2483 > MEBEF(III) = 5.8734$$

مثال ۴-۲: مولکول پروپانول: C_3OH_6

که گراف ساختاری بدون هیدروژن دو ایزومر آن بصورت زیر است:



شکل ۴-۹: ایزومرهای پروپانول

که انرژی این مولکولها بصورت زیر است:

$$MEBEF(II) = 4.6304 > MEBEF(I) = 4.4740 > MEBEF(III) = 3.8340$$

که بدلیل ساختار گرافی آنها هیچ پیش بینی برای دسته بندی انرژی آنها نمی توان انجام داد.

نتیجه گیری و چشم انداز آینده

در این پایان نامه روش های جدیدی برای محاسبه انرژی مولکول بر مبنای روش گاتمن ارائه شده است. طرح موضوع انرژی فازی، تعمیمی از حالت قطعی است که بصورت ابتکاری و نو در این پایان نامه ارائه شده است. می توان در پژوهش های بعدی این روش ها را برای محاسبه انرژی ترکیبات شیمیایی با خصوصیات یکسان مانند ابر هیدروکربن ها، نانولوله ها و... بکار برد. با توجه به بزرگ بودن ساختارهای این ترکیبات و نیز یکسان بودن پیوندها در آنها، برای محاسبه انرژی این ترکیبات لازم است از نرم افزار های کامپیوتری مانند *MATLAB*، ++C استفاده نمود و نتایج جدیدی به دست آورد.

منابع لاتین

- [1]. A.Negoorgani , P .vadivel ,”Relation between the parameters of independent domination and Irredundance in fuzzy graph” ,Int jornal of Algorithms,computing and mathematics , 2009.
- [2]. A.Yu,Xuezheng Lv. “Minimum energy on trees with k pendent vertices” Linear Algebra and its App,2006.
- [3]. B.K.Mishra, Molecular (graph)characteristic of some hydrocarbons through graph theory,sambalpur university,India,2002.
- [4]. B.deB.Darwant,Bond Dissociation Energies in simple Molecules, Department of chemistry ,Catolic university America,Washington,1970.
- [5]. Douglas B.west,graph theory,second edition,university of Illionois-urbana.2002.
- [6]. F.Zhang,H.Li ,”on acyclic conjugated molecules with minimal energies”,discrete .physics Letters,1999.
- [7].Kinkar ch.Das,Bound the greatest Eigenvalue of graphs, Department Of Mathematics,Indian Inistitute of Technology ,Kharagpur,India,2003.
- [8]. Kuo-Ping chiao,Generalized fuzzy Eigenvalue problems,Tamsui Oxford jornal of Mathematical science ,1998.
- [9]. R.A.Brualdi,Energy of graph,Department of mathematics,university Of Wisconsin, 2006.
- [10]. T.L.Cottel,The strengths of chemical bonds,2d ed,Butterworth, London,1958.

[11]. Weign Yan,Luzhen Ye,"on the minimal energy trees with a given diameter,Applied mathematics Letters , 2005.

[12]. Y.Hou,I Gutman,ching-wah woo(2002) "Unicyclic graphs with maximal energy",Linear Algebra and its app,2000.

منابع فارسی

- [13]. شیمی آلی ۲ و ۱، طیبه پرتوی، تهران، دانشگاه پیام نور، ۱۳۸۱.
- [14]. مقدمه ایی بر منطق فازی برای کاربردهای عملی، تاناکا کازوئو، ترجمه علی وحیدیان کامیاد و حامد رضا طارقیان، دانشگاه فردوسی مشهد، ۱۳۸۰.
- [15]. شناسایی مدل ابر گرافها و کاربرد آنها در ساختارهای مولکولی، دکتر صادق رحیمی و دکتر نیکو فرد.
- [16]. شیمی عمومی، چارلز مورتیمر، ۱۹۸۶، ترجمه عیسی یآوری، ویراست ششم.

واژه نامه

واژه نامه فارسی به انگلیسی

Alkane -----	آلکان
Alkene -----	الکن
Alkyne-----	آلکین
electronegativity-----	الکترونگاتیوی
bond energy -----	انرژی پیوند
Isomer -----	ایزومر
double bond -----	پیوند دوگانه
triple bond -----	پیوند سه گانه
chemical bond -----	پیوند شیمیایی
r bondpola -----	پیوند قطبی
characteristic polynomial -----	چند جمله ایی مشخصه
eccentricity of the vertex -----	خروج از مرکز راس
vertex degree -----	درجه راس

tree	درخت
cycle	دور
vertex	راس
alone vertex	راس تنها
pendent vertex	راس وابسته
vertexical subgraph	زیرگراف راسی
Cycloalkane	سیکلو آلکان
mic radiusato	شعاع اتمی
bond length	طول پیوند
specturm of graph	طیف گراف
upper bound	کران بالا
lower bound	کران پایین
linear graph	گراف خطی
structural graph	گراف ساختاری
graph star	گراف ستاره
fuzzy graph	گراف فازی
connected graph	گراف همبند

weighted graph	گراف وزن دار
adjacency graph	ماتریس مجاورت
fuzzy set	مجموعه فازی
bond order	مرتبه پیوند
path	مسیر
terminology	معادل سازی
eigenvalue	مقدار ویژه
component	مولفه
molecule	مولکول
graph theory	نظریه گراف
chemical graph theory	نظریه گراف شیمیایی
deplete hydrogen presentetion	نمایش بدون هیدروژن
fuzzy triangular presentetion	نمایش مثلثی فازی
Hydrocarbon	هیدروکربن

واژه نامه انگلیسی به فارسی

ماتریس مجاورت	-----	graph adjacency
آلکان	-----	Alkane
آلکن	-----	Alkene
آلکین	-----	Alkyne
شعاع اتمی	-----	atomic radius
انرژی پیوند	-----	bond Energy
طول پیوند	-----	bond length
مرتبه پیوند	-----	bond order
چند جمله ایی مشخصه	-----	characteristic polynomial
پیوند شیمیایی	-----	chemical bond
نظریه گراف شیمیایی	-----	chemical graph theory
گراف همبند	-----	connected graph
مولفه	-----	component
دور	-----	cycle
سیکلوآلکان	-----	Cycloalkane

نمایش بدون هیدروژن	deplete hydrogen presentetion
پیوند دوگانه	double bond
خروج از مرکز راس	eccentricity of the vertex
الکترونگاتیوی	electronegativity
مقدار ویژه	eigenvalue
گراف فازی	fuzzy graph
	مجموعه فازی
نمایش مثلثی فازی	fuzzy triangular presentation
نظریه گراف	graph theory
هیدروکربن	Hydrocarbon
ایزومر	Isomer
گراف خطی	linear graph
کران پایین	lower bound
مولکول	molecule
مسیر	Path
راس وابسته	pendent vertex
پیوند قطبی	polar bond

طیف گراف	spectrum of graph
گراف ستاره	star graph
گراف ساختاری	structural graph
معادل سازی	terminology
درخت	tree
پیوند سه گانه	triple bond
کران بالا	upper bond
راس	vertex
درجه راس	vertex degree
زیر گراف راسی	vertexical subgraph
گراف وزن دار	weighted graph



Shahrood University of Technology

Faculty math

Group applied math

FUZZY GRAPHS ENERGY

SaeedAdinepoorbaghan

Supervisors:Dr.S.Rahimi

Date:october 2012

Abstracte

Mathematics in recent decades estimates graphs energy by graph aspects and efforts detection of simple methods for graph energy. result of this efforts becomes simple method by Ivan Gutman.in this thesis therformore on Gutman method investigation ,by new methods molecule energy,estimate fuzzy energy for graph.for this purpose, concepts and definitions are presented in first chapter the definitions and concpts related to mathematics and chemistry scinces. The second chapter describes the results of the graph energy that already exists and about that discussed briefly. In third chapter by combining fuzzy math and molecule energy concepts, presents new methods that are based on the properties of bonds and in fourth chapter by new methods, investigate and estimate fuzzy energy of molecule that is same structure.

Key words:graphenergy,bondproperties,Gutmanmethod,fuzzy number

