

# Bevezető gondolatok az asszociált víz szerkezetének és építőköveinek gráfelméletéhez (I)

## Introducing Thoughts to the Graph Theory of Associated Water Structure and the Simplest Constitutive Clusters

Dr. MUZSNAY Csaba ny. egyetemi előadótanár

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kémia Kar, Analitikai Kémia Tanszék, Kolozsvár/Cluj-Napoca, Arany János u. 11/113; villámlevél: cmuzsnay@chem.ubbcluj.ro

### ABSTRACT

*Water clusters characterized by hydrogen bonds are very important. Elucidation of structures of the hydrogen bond networks in water clusters by means of graphs are not exceeding 15 years, although the large utilization of graph theory also in chemistry has a story of near 300 years. It was proposed both the systematic and graphical study of the clusters on the basis of the variable valences theory of water. In further treatment there are presented some graphs and matrices of monomer and linear dimer water*

### 1. BEVEZETŐ

A víznek alapvető és meghatározó jelentősége van a földi élet vonatkozásában. létfontossága, rendkívüli elterjedtsége és kiterjedt felhasználása, már a görög elmélkedők figyelmét is felkeltette. Rendkívül nagy számú biológiai, vegyi és környezeti rendszerben játszik szerepet s ezért a kutatások középpontjába került. A szokatlan sajátságoknak elbűvölő területeit villantja fel, úgy tiszta állapotaiban, mint különböző oldataiban [1]. Változatos megjelenési formáira és szerkezetére vonatkozó kiterjedt kutatások dacára még nem sikerült egy olyan egységes, a molekuláris szintű ismeretekre támaszkodó modellt kialakítani, amely összhangban lenne e vegyület nagyszámú és sok esetben rendkívüli sajátságaival. A kis méretű vízklaszterek tanulmányozása nagyon biztató a folyadék víz és a jég szerkezetének, valamint ezek hidrogénkötés rendszerének, alapsabb megismerése szempontjából.

#### 1.1. Nagyon röviden a folyékony vízről és építőköveiről

A vízre vonatkozó eredeti és összefoglaló munkák tömkelegéből arra lehet következtetni, hogy a víz a tudományban rendkívül sok meg nem válaszolt kérdést vetett fel [1, 2]. A vízzel kapcsolatos tudományok terén az utóbbi években is jelentős eredményekről lehet beszámolni. Követhető, pl. a víz klasztereire (építőköveire) vonatkozó számítások, mérések és sajátság jellemzések, az újonnan felfedezett jégfázisok, vagy a nagy mozgékonyágú víz ionjaival kapcsolatos további tisztázások, valamint a túlhűtött, illetve üveges szerkezetű vízről kialakított új felfogás.

A vízre kidolgozott újabb modellek megjelenése mellett a régiek is változtatásokon mentek át. Elfogadott még a keverék modell valamint a folytonos, kontinuum elképzelés új tartalommal és az egymásba való esetleges átjárhatósággal. A víz elképzelt, idealizált, kisebb építőkövei segítségével kialakított új felfogások: a kvantum klaszter egyensúlyi elmélet (QCE), vagy kvantumkémiai építőkövek egyensúlyi modellje, a fluktuáló ikozaéder hálózati és az egyszerű „kettős szerkezet” („two structure”) modell [2]. A víz-ionszorzat hőmérsékletváltozását figyelembevevő egyensúlyi elképzelés legegyszerűbb, ún.  $M_2$ -es modellje a nagyfokú általánosítások és egyszerűsítések ellenére érvényesnek tekinthető és az újabb - esetleg gráfelméleti – elképzelések szerint bővíthető [3 és abban a szerzőre vonatkozó hivatkozások].

A vízmolekulák asszociációja vezet a folyékony víz különleges sajátságainak kialakulásához. A hidrogénkötések létrejötte, átalakulása ezen asszociációs folyamatok lényegét képezik. Tekintettel a hidrogénkötések által meghatározott erőteljesen asszociált víz különleges sajátságaira a vízmolekulák poláros (dipol, kvadrupol) jellegére, a tiszta vízben a nagyon kismértékben fellelhető ion-ion és a nagyobb szereppel bíró ion-dipol kölcsönhatások mellett a dipol-dipol kölcsönhatások rendkívüli előfordulásával kell számolni, mely a vízben sajátos hidrogénkötés-rendszer kialakulását eredményezi.

Érdemes megjegyezni, hogy a víz szerkezetének kutatása, különleges sajátosságainak értelmezése sok buktatót és átmeneti megtorpanást is eredményezett. A XIX-XX század fordulóján a vegyészek felfogása alapján a vízben az egymáshoz kapcsolódó vízmolekulák, ún. „olok” (diol, triol, tetrol, pentol, hexol) találhatóak, melyek tulajdonképpen a klaszterek előfutárai voltak. A fizikusok részéről ez az elképzelés heves ellenzést és elmarasztalást váltott ki, olyannyira, hogy a víz klaszterei csak XX. század közepe után nyerték vissza létjogosultságukat a kutatásban és a mindennapok gyakorlatában.

Jóllehet a hidrogénkötések gyengébbek mint az atomosak, a vízmolekuláknak klaszterekké való kapcsolódása során H-kötés hálózatok jönnek létre, amelyek a vízben viszonylag hosszú ideig létező lokális szerkezeteket képviselnek. Az így kialakuló szerkezetek vagy H-kötéshálózatok száma és mérete meghatározza a klaszterek termodinamikai sajátosságait, viszonylagos energiáit és eredőként a víz termodinamikai adatait.

## 1.2. A gráfelmélet kialakulásáról és néhány alapfogalmáról

A gráfelmélet kezdete 1735.-re tehető, mikor is Euler svájci matematikus megoldotta a Königsbergi hidak problémáját. A már közismert történet szerint Eulernek az uralkodó megbízásából Königsberg főfolyójának, a Pregelnek két szigete és hét hídja érintésével sétautat kellett terveznie, mégpedig úgy, hogy minden hidat csak egyszer lehessen bejárni. A útvonal "gráfja" csúcsokat és éleket tartalmazott. A csúcsok az érintendő pontok, az élék a pontokat összekötő vonalak. Euler, e gráfot vizsgálva, bebizonyította a feladat megoldhatatlanságát.

Van, aki Kirchoff elektromos hálózatokra vonatkozó 1847-ben közölt eredményeihez kapcsolja a gráfelmélet kezdetét. Mások Cayleynek egy 1857.-ben megjelent cikkét tekintik az első gráfelméleti tanulmánynak [12], mely egy szerves-kémiai alkalmazásra vonatkozik. Érdekes módon olyanok is vannak, akik Guthrienek (1850 körül) De Morganhoz intézett kérdéséről számítják a gráfelmélet kezdetét. A nevezetes kérdés a négyszín-sejtés korai megfogalmazása volt (abban az időben főleg a térképek készítésében lehetett jelentősége). Mindenesetre talán elfogadható álláspont az, hogy a gráfelmélet valahol, valamikor megszületett, de ebben az értelemben az 1735-ös kezdet eléggé indokoltnak tekinthető.

A gráf (G) halmazelméleti fogalom, és ezért a gráfelmélet a matematika egyik ágát képezi. Két véges halmazból, csúcsok és élék halmazából, áll. Leggyakoribb jelölésük  $G = (V, E)$ : ahol V (vertex, csúcs, csomópont, töltés, atom, molekula, maga a víz molekula is V- illetve W-vel jelölhető) és E (edge, él, útszakasz, erővonal, kötés, pl. atomos, ionos, vagy H-kötés). Az él csak csúcs párhoz rendelhető. Az adott csúcs fokszámát a becsatlakozó élék száma adja meg. A gráfban egyes csúcspárok szomszédosak, mások viszont nem. Ez a szomszédosági viszony illetve gráfszerkezet jellemző a gráfra, amely ezt az információt hordozza [13]. A gráfokat némileg pontatlanul úgy is szokták jellemezni, mint pontok és vonalak halmazát, emlékeztetve a gráfelmélet geometriai, topológiai indíttatására. A gráf szó görög eredetű, jelentése írni. Sylvester, amerikai matematikus (1878), használta először, mint a „chemicograph” – vegyi szerkezeti képlet – rövidített alakját.

Euler, Kirchoff, Cayley által bevezetett egyszerű ábrázolásmódoknak első példái voltak a kémiában alkalmazott szerkezeti képletek is. Az egyre bonyolultabb molekula-szerkezetek felírása, tanulmányozása már a XIX. században elősegítették a gráfelmélet fejlődését. Ezekkel a módszerekkel leelőször Cayley (1874) a telített szénhidrogének szerkezeti izoméreit számolta meg [14a]. Később igyekeztek bonyolult számításokkal az összes izoméretet figyelembe venni. A gráfok vegyészeti alkalmazásának mind kiterjedtebb kutatása jelenleg is folyik [4-7]. Megfigyelhető és jellemző a gráfelméletre, mint a matematika egyik ágának, és a kémia közötti kölcsönös kapcsolatnak a kialakulása illetve állandó erősödése. A gráfelmélet a csúcsok közötti kapcsolódások szabályait vizsgálja, a formák figyelmen kívül hagyásával. Például a négyszögek, a geometria osztályozása szerint, nagyon sokféle lehetnek, ám mint gráf minden négyszög azonos, hiszen mindegyiknek négy csúcsa van, s minden csúcsból a két szomszéd csúcsba fut él.

Az utóbbi 70 évben egyre több tudományterületen alkalmazzák a gráfokat, például elektromos hálózatok és autópálya-rendszerek tervezésében, számítástechnikában, operációkutatásban, vegyipari folyamatokban [5] molekulászerkezet és gyógyszer-kutatásban, é. i. t. . A gráfok felhasználása, eltekintve sokféle megkötéstől, nagyfokú általánosítást tesz lehetővé és olyan általános topológiai modellek, illetve hálózatok (viccesen, pók nélküli hálók) kialakításához vezetnek, amelyekkel tetszőleges elemek és viszonylatok ábrázolhatók, mint például a táplálkozási láncok, gének regulációs hálózatai, a metabolikus útvonalak, a neuronok hálózatai.

A gráfelmélet továbbfejlesztésében nagy számú kelet-közép európai, közöttük magyar kutató is részt vett. Pl. König Dénes – 1936-ban megírta német nyelven az első gráfelméleti könyvet; Pólya György 1937-ben, ugyancsak németül, általános megoldást ír le a gráfok megszámlálására, ezzel a vegyi izomérek számának megadását elméleti alapokra helyezte [6]. Fontos Erdős Pál és Rényi Alfréd nevéhez fűződő véletlen-gráf modell (1959), amelyet később a sejten belüli hálózatok állapotainak modellezésére alkalmaztak (Kauffman, 1992). Eltekintve a teljességre való törekvés igényétől, jelentősek még Gutman (szerb) [7], Balaban (román)

[8], Trinajstić [9, 10] és Radic (horvát), Lukovics [7] és László [11 és a reá vonatkozó hivatkozások] (magyar) kutatók eredményei.

A gráf nemcsak rajz (kép) alakban, de többféle táblázatban mátrixként is megadható. A szakirodalom csak néhány mátrix felhasználását helyezi előtérbe [9]. Egy  $m$  csúcsból és  $n$  élből álló gráfhoz egy  $m$  sorból (minden csúcsnak egy-egy sor felel meg) és  $n$  oszlopból álló táblázat rendelhető a következő módon:

$a_{11}$	$a_{12}$	$\dots$	$a_{1n}$	Az $a_{ik}$ a mátrix $i$ -edik sorában és $k$ -edik oszlopában helyet foglaló elemet jelenti.
$a_{21}$	$a_{22}$	$\dots$	$a_{2n}$	A gráf szomszédsági csúcsmátrixa úgy tölthető ki, hogy $a_{ik}=1$ , akkor és csakis akkor, ha az $i$ és $k$ csúcsokat egy él köti össze, másként $a_{ik}=0$ . Ha a gráfban irányított él (vagy élek) található(k), a gráf irányított (directed- vagy di-graph). Az irányított szomszédsági csúcsmátrixban $a_{ik}=1$ , akkor és csakis akkor, ha az él $i$ -től irányul a $k$ csúcs felé, más esetben $a_{ik}=0$ . Ezen gráfokban a csúcsba befutó élek be-fokszámot, míg a csúcsból kifutó élek ki-fokszámot határoznak meg, egyébként $a_{ii} = 0$ . Ha a két fokszám felsorolás szerinti különbsége nagyobb 1-nél, akkor a mátrixban is $a_{ik}>1$ .
$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	
$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	
$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	
$a_{m1}$	$\dots$	$\dots$	$a_{mn}$	

Összefoglalva a szomszédsági mátrix előzőekben leírt meghatározását [9 /41 old.]:  $a_{ik}=1$  ha a  $v_i$  és  $v_k$  csúcsok szomszédosak, más esetben  $a_{ik} = 0$ ; egyébként  $a_{ii} = 0$ . A víz klasztereinek, illetve gráfjainak jövőbeni vizsgálata főleg a következő négyzetes mátrixok felhasználására terjed ki: (1) **SzCs** - Szomszédsági csúcsmátrix: ( $v_{\max} \times v_{\max}$ ); – ahol  $v_{\max}$  az adott gráfban figyelembe veendő maximális csúcscsúcs. (2) **SzÉl** – Szomszédsági élmátrix: ( $\acute{e}_{\max} \times \acute{e}_{\max}$ ) – ahol  $\acute{e}_{\max}$  az adott gráfban figyelembe veendő élek maximális száma. (3) **TáCs** - Távolsági csúcsmátrix: ( $v_{\max} \times v_{\max}$ ); (4) **Ir** - Irányított gráf- (digráf-) hoz rendelhető csúcsmátrix: ( $v_{\max} \times v_{\max}$ ).

### 1.3. Vízre vonatkozó gráfelméleti vizsgálatok bemutatása és jelen dolgozat alapfogalmai

A gráfelmélet a múltban nagy mértékben szerves kémiai beállítottságú volt, mivel a gráfok eredményes alkalmazására kezdetben elsősorban a szerves kémiában került sor, csak a legutóbbi századfordulón kezd a figyelem a szervetlen vegyületek felé is irányulni, hisz pl. a víz és az asszociált vízmolekulákhoz, a víz klaszterek szerkezetéhez is rendelhető gráfok. Érdekes módon hosszú ideig erre nem gondoltak.

Az Analitikai Kémia Tanszéken már a 80-as, majd a 90-es évek elején 1-1 államvizsga dolgozat szintjén terítékre kerültek a víz multimerek szerkezetének, izomériájának és megszámlálásának gyakorlati vonatkozásai, bizonyos hasonlóságot – de jelentős különbségeket is - fedezve fel Cayley [14] által több mint egy évszázada a telített szénhidrogénekre alkalmazott módszereivel. 2005-től kezdődően a rendszeres kutatás is beindult [15]. A 90-es évekkel kezdődően, napjainkig a szakirodalomban is megjelent jó néhány közlemény, amely a különböző, kis és nagy számú, vízmolekulát tartalmazó klaszterek sajátosságait vizsgálta kvantumkémiai és gráfelméleti módszerekkel, legtöbbször a kvantumkémiai kutatások kiegészítéseként. A kutatások zöme a vízklaszterek globális minimumának meghatározására irányult – molekulapálya módszer (MO) vagy gyakorlati potenciál függvényt alkalmazva s erre az energia eltolódás (shift) módszerét, a genetikai algoritmusét, a Monte Carlo módszeren alapuló eljárásokat és másokat dolgoztak ki. A számos Monte-Carlo módszernél felvetődik a kérdés, hogy a szimulációk során sikerült-e az összes lehetséges konfigurációt kiválasztani. A sajátmód (eigenmode) módszerrel nagy számú helyi minimumot tudtak lokalizálni a stacionárius vízklaszterek szerkezeteiben az energiafelületek tanulmányozásával. Mivel a klaszter méretével nagy mértékben nő az izomérek és a helyi minimumok száma, kidolgoztak gráfelméletileg alátámasztott generálási technikát pl. a hexamerek kalitkaszzerű klasztereire, az oktamerek kocka, illetve a dodekamerek dodekaédeses klasztereire. Ezen esetekben még az is nyitott kérdés, hogy a legkisebb energiával bíró szerkezet valóban a vizsgált multimer globális minimumát képviseli-e.

A vízklaszterek irányított gráfok segítségével történő bemutatása megkönnyíti a gráfelméleti energiaelemzést, a stabilabb spéciesek kiválasztását, összeszámolását, úgy a kicsiny ( $1 < n < 9$ ) mint a nagyobb ( $7 < n < 21$ ) – semleges és protonált – klaszterek esetén és növeli a kvantumkémiai számítások hatékonyságát. Sajátos, mind kiterjedtebb, H-kötés-hálózat valósul meg a víz asszociátumaiban, amelyben az egyes vízmolekula proton donorként vagy akceptorként, esetleg mindkét szerepben felléphet. Legállandóbb szerkezetek  $2 < n < 7$  esetén gyűrűsek. A hexamer esetén a hasáb (prizma) és kalitka válnak stabilabbakká.

A szakirodalom áttekintéséből megállapítható: 1) nem érvényesül a hagyományos tárgyalásmód, csak az irányított gráfok használata az elfogadott, mivel egyszerűsíti a tárgyalásokat, 2) a rendszerezés, de bizonyos mértékben a rendszeresség hiánya is tapasztalható a lehetséges vízklaszterek kiválasztásánál és vizsgálatánál, 3) a magas tudományos színvonalra való törekvés elvitathatatlan.

A továbbiakban elvégzendő gráfelméleti és gráfszerkesztési kutatások alapfeltevése szerint a vízmolekulából képződött asszociátumokban, egyrészt változó látszólagos vegyértékkel (1-4) szerepel, másrészt a víz molekulában az O 2-4 míg a H atom 1-2 vegyértékkel (v.é-vel) szerepelhet. Ha a vízmolekula kimeríti teljesen H-kötést kialakító lehetőségeit, akkor látszólag 4 v.é-vel szerepel úgy amint a szénatom különböző

vegyületeinek homológ soraiban, pl. a telített szénhidrogénekben, egyértékű alifás alkoholokban, olefinekben, é. i. t. . Ez a hasonlóság a „vízasszociátumok homológ sorainak” az összeállítását is lehetővé teszi. A jégben a víz, O és H maximális vegyértékei válnak meghatározóvá, a hidrogénkötés-rendszer teljessé válik.

Egyrészt a magános, monomer vízmolekulák kvadrupol jellege, illetve egyszerűsített dipol szerkezete, másrészt a vízmolekulák között kialakuló H-kötések vezetnek a víz asszociációjához, mely a víz különleges sajátságait eredményezi. A vizet alkotó O-nak és H-nak a H-kötések kialakítása során változik (nő) a vegyértéke, az O-nak 2-4 ig míg a H-nak 1-2-ig. Az O atom 1, vagy két új kötést alakít ki, a vízmolekulában szereplő két H atom 1 vagy két H-kötést alakíthat ki. A klaszterek lehetnek atomos (O és H) illetve molekulás (V) csúcsúak.

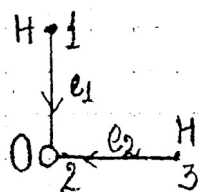
A folyékony vízben növekvő számú vízmolekulát tartalmazó klaszterek rendkívül sok fajtája van jelen. Megszámlálásuk és szerkezeti sajátságaik tisztázása, valamint a folyékony víz globális szerkezetében játszott szerepüknek meghatározása fontos és rendkívül sokrétű feladat. A víz változó vegyértékelmélete segítségével az itt vázolt feladatok egységes, de rendkívül bonyolult tárgyalására adódik lehetőség.

A továbbiakban – a soron következő dolgozatokat is beleszámolva - egy általános gráfelméleti elképzelés – többféle gráfhoz rendelhető nagyon sokféle mátrix – bemutatására és értékelésére kerül sor a víz összes lehetséges klasztereinek számbavétele, a víz összes izomérjeinek összeszámlálása céljából. Jelen dolgozat a víz molekulára és az egyik dimer izomérre vonatkozó gráfot és értékelését mutatja be.

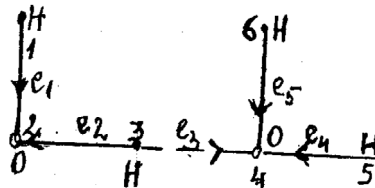
## 2. A MONOMER ÉS DIMER VÍZ GRÁFJA

A bemutatásra kerülő két gráf a háromatomos vízmolekulára (I. ábra) és a hatatomos lineáris dimer izomérre (II. ábra) vonatkozik. A vízmolekula gráfja, a közismert molekulaszervezetet alapul véve 3 csúcsból (V ~ cs) és 2 élből (E ~ é) áll - jelölése: **(3, 2)**, míg a kiválasztott dimeré **(6,5)**.

I. (3,2)



II (6,5)



A vízmolekula esetén, az 1. 2. fejezetben felsorolt mátrixok közül 2 kerül bemutatásra. A mátrixokat, a belőle levezethető karakterisztikus polinom [13] és a hozzájuk tartozó sajátértékek [15] követik.

**(3, 2)SzÉI**

**(3, 2)SzCs**

$$a := \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad x^2 - 1 ; \quad 1, -1$$

$$a := \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad x^3 - 2x ; \quad 0, \sqrt{2}, -\sqrt{2}$$

A továbbiakban látható a lineáris dimer gráfjára (2. ábra) felírt Szomszédsági Élmátrix, ezt követi a karakterisztikus polinom, majd a sajátértékek. Tekintve, hogy a sajátértékek megadási formája ez esetben bonyolult, a függvényábrázolás révén könnyen leolvasható az öt sajátérték (gyök).

**(6, 5)DiSzÉI**

$$a := \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$x^5 - 5x^3 - 2x^2 + 4x + 2 ; \quad \sim 1.67, -1.00, \sim -0.55, 1.00, \sim 2.20$$

## 3. KÖVETKEZTETÉSEK, KUTATÁSI CÉLOK

A mátrix felírások és számítások bonyolódnak a csúcs-, illetve az él-szám növekedésével. Ez esetben csak 2, 3, és ötöd rendű mátrixok szerepeltek. A sajátértékek valós számok és a gráf spektrumát képezik. A karakterisztikus polinomok ugyanazon gráf esetén is különbözőek lehetnek. Megvizsgálандók a monomer víz bonyolultabb, esetleg nem atomszerkezeten alapuló gráfjai. A víz dimerjeinek mind az 5 izomérre felirandók

az ajánlott mátrixok, sőt növelendő a felhasználandó mátrixtipusok száma. Kutatandó a karakterisztikus polinom és sajátértékeinek alapvető értelmezése.

#### 4. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Hálás köszönet Kása Zoltán Professzor Úrnak a tanácsokért és támogatásért.

#### 5. HIVATKOZÁSOK

- [1.] M. Chaplin, „Water Structure and Behavior”; <http://www.lsbu.ac.uk/water/molecule.html>;  
(<http://www.lsbu.ac.uk/water/chaplin.html>) - rendszeresen és gyakran felújított fejezetekkel.
- [2.] L.Ralf, „Water: From Clusters to the Bulk”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 1808-1827.
- [3.] Muzsnay Csaba, „A víz és néhány víztartalmú biner elegy hidrogénkötés-rendszerének változása a hőmérséklettel illetve összetétellel”; VII. Vegyészkonferencia – Plenáris előadás, Félixfürdő, 2001. november 16-18; 16-19 old.
- [4.] Read R.C., „Chemical Application of Graph Theory ” Edit. Balaban, A.T., Academic Press, London, 1976.
- [5.] Veress Gábor, „A gráfelmélet és vegyipari alkalmazása”, *Magyar Kémikusok Lapja*, 1970, 25 (4) 218-223.
- [6.] Pólya György, „Kombinatorische Anzahlbestimmungen für Gruppen, Graphen, und chemische Verbindungen”; *Acta Math.* 1937, 68, 145-254.
- [7.] Gutman Iván, és Lukovits István, „A gráfelmélet kémiai alkalmazásairól”, *Magyar Kémikusok Lapja*, 1995, 50 (12) 513-518.
- [8.] Balaban, A. T. (Editor), „Chemical Applications of Graph Theory”; Academic Press, London, New York, 1976.
- [9.] Trinajstić, N., „Chemical Graph Theory ”, CRC Press, Boca Raton, 2nd edn, 1992.
- [10.] Trinajstić, N., Zivković, T., *Kémiai Közl.* 1975, 44, 460.
- [11.] László István, „Topological Aspects Beyond the Hückel Theory”, *Internet Electr. J. Mol. Des.* 2004, 3(4) 1-8.
- [12.] Cayley, A., *Philos. Mag.*, 1857, 13, 172.
- [13.] Cseke Vilmos, „A gráfelmélet és gyakorlati alkalmazásai”, Tudományos Könyvkiadó, Bukarest, 1962.
- [14.] a) Cayley, A., *Philos. Mag.*, 1874, 47, 444; b) Cayley, A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1875, 8, 1056; c) Cayley, A., *Philos. Mag.*, 1877, Ser. 5, 3, 34; d) Cayley, A., *Q. J. Math.*, 1889, 23, 376.
- [15.] a) Muzsnay Cs., „Bevezető gondolatok az asszociált víz szerkezetének gráfelméletéhez”, EME Konferencia 2005. nov. 19. Kolozsvár, 41; b) Muzsnay Cs., „A folyékony víz szerkezetének gráfelméleti vonatkozásai I. Kicsiny vízmolekula asszociátumok ( $n < 6$ ) vizsgálata”, XII. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Csíkszereda, 2006. Október 3-8; c) Muzsnay Cs., „A víz és a kis vízklaszterek ( $6 > n > 1$ ) különböző gráfjairól” EME Tudományos ülésszak, Kolozsvár, 2006. nov. 25.