



Universitatea Babeș-Bolyai
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică
Școala Doctorală de Chimie



Rezumatul tezei de doctorat

Similitudini ale compușilor cu aplicații în sistemele de stocare a energiei

Candidat la titlul de doctor:

Dan-Marian JOIȚA

Conducător științific:

Prof. Lorentz JÄNTSCHI

CLUJ-NAPOCA
2024

Cuprins

Rezumat	1
Mulțumiri	3
Acronime	4
Lista publicațiilor	5
I. Introducere	8
II. Stadiul actual al cunoașterii	12
II.1. Sisteme de stocare a energiei	12
II.1.1. Fapte istorice care au deschis calea	12
II.1.2. Definiții și principii de bază	13
Cupluri redox	13
Componente	13
II.1.3. Primele descoperiri	15
II.1.4. Îmbunătățirile încep să aibă sens	16
II.1.5. Tipuri de sisteme de stocare a energiei	17
II.1.6. Etapele determinante	17
II.1.7. Tendințele și perspectivele emergente	19
II.2. Modelare computațională	19
II.2.1. Metode de calcul	20
II.2.2. Relații structură-proprietate	20
II.2.3. Indici topologici	22
II.3. Asemănări ale sistemelor de stocare a energiei	23
II.3.1. Mecanisme de transfer de electroni	25
II.3.2. Proprietăți electrochimice	26
II.3.3. Performanță-parametri	26
III. Scopul, obiectivul și domeniul de aplicare	27
Contribuții personale	28
IV. Metode și rezultate	29
IV.1. Polinoame în chimie	29
IV.1.1. Polinomul caracteristic	31
IV.1.2. Polinomul permanent	34
IV.1.3. Polinomul imanant	35
IV.1.4. Discuție	36
IV.2. Extinderea polinomului caracteristic	37
IV.2.1. Materiale și metode	38
Grafice, matrici și polinomul caracteristic	38
Extensia polinomului caracteristic	40
IV.2.2. Studiu de caz numeric	43
IV.2.3. Concluzii și lucrări ulterioare	48
IV.3. Familii fără derivate de metode iterative cu și fără memorie pentru rezolvarea ecuațiilor neliniare și aplicațiile lor de inginerie	49
IV.4. O aplicație a problemei proprii	51
IV.4.1. Materiale și metode	52
IV.4.2. Asemănări geometrice	55
IV.4.3. Discuție	57
IV.4.4. Îmbunătățiri ale codului	58

IV.4.5.	Performanţă	58
IV.4.6.	Rezultate suplimentare ale asemănarilor	59
V.	Concluzii finale şi perspective	117
	Anexele	120
A	Procedura de conversie a fişierelor	120
B	Gestionarea referinţelor folosind Zotero	120
C	Exemple utile de editare a textului	120
D	Exemple BKChem	121
E	Exemple de utilizare a unor baze de date	121
F	Versiunea completă a tabelului IV.4.10	122
G	Note de programare	141
H	Cod final	143
	Referinţe	157

Cuprins pentru rezumat

I.	Introducere.....	4
II.	Stadiul actual al cunoaşterii	6
II.1.	Sisteme de stocare a energiei	6
II.2.	Modelare computaţională	10
II.3.	Asemănări ale sistemelor de stocare a energiei.....	14
IV.	Materiale şi metodă	17
IV.1.	Polinoame în chimie.....	18
IV.2.	Extinderea polinomului caracteristic.....	21
IV.4.	O aplicaţie a problemei valorilor proprii	25
V.	Concluzii finale şi perspective	35
	Referinţe	37

Cuvinte cheie: polinoame de numărare; extensie; problema valorilor proprii; valori proprii; alinierea moleculară; alinierea ortogonală; similitudini geometrice; similitudini; Bază de date; matrice antisimetrică; echilibre redox; sisteme de stocare a energiei.

I. Introducere

Înțelegerea similitudinilor dintre compușii implicați în echilibrele redox ale sistemelor de stocare a energiei ar putea accelera creșterea performanței. Cercetătorii pot descoperi materiale care prezintă proprietăți dezirabile, cum ar fi densitatea mare de energie, rapiditate în ciclul de încărcare/descărcare, cicl de viață lung, eficiență electrochimică sau integrare.

Similitudinile ar putea oferi informații despre împachetarea și aranjarea atomilor într-un compus. Prin identificarea compușilor cu geometrii similare cu materialele de înaltă densitate energetică, cercetătorii pot explora compuși alternativi care pot prezenta capacități similare sau îmbunătățite de stocare a energiei [1].

Compușii cu geometrii similare pot prezenta similarități între:

- rapiditatea ciclului de încărcare/descărcare, permițând stocarea și eliberarea mai rapidă a energiei datorită cineticii reacțiilor redox și proceselor de transfer de electroni în cadrul sistemelor de stocare a energiei;
- stabilitate structurală, rezistență la degradare și performanță în numărul de cicluri;
- potențialele redox și caracteristicile transferului de sarcină, ce pot conduce la o eficiență electrochimică îmbunătățită [2].

Modelarea computațională a adus unele contribuții chimiei de-a lungul anilor, cum ar fi: eficiență și rentabilitate, proiectarea și optimizarea materialelor, predicția proprietăților materialelor, analiza și vizualizarea. Acesta din urmă este locul în care ne oprim și încercăm să aducem o contribuție. Sunt menționate câteva metode de calcul și sunt introduși indici topologici. O altă lecție de istorie a început acum pentru indicii topologici, deoarece polinoamele sunt indici topologici și descriptori moleculari.

Similitudinile sunt exemplificate, urmate de ceea ce se dorește să descopere.

Contribuția acestei teze începe să fie mai practică în Capitolul IV: Metode și rezultate. Sunt prezentate exemple simple despre cum se calculează unele polinoame pentru un compus de interes. Polinomul caracteristic al LiMn_2O_4 este calculat folosind metoda lui Sachs. Sunt prezentate și polinoamele permanent și imanant.

Modalitățile în care polinomul caracteristic poate fi extins sunt prezentate în secțiunea următoare. Un studiu de caz calculează aria și volumul pentru congenerii fulerenelor C_{20} . Unele dintre aceste exemple posibile ar putea fi folosite pentru a înlocui părți ale algoritmului din secțiunea IV.4.

Cea mai experimentală parte a efortului nostru este un script Matlab care poate fi folosit pentru a căuta asemănări geometrice între compușii utilizați în sistemele de stocare a energiei. Algoritmul de găsim a asemănărilor compușilor cu aplicații în sistemele de stocare a energiei și rezultatele acestuia sunt prezentate în subcapitolul IV.4. Sunt folosite unele concepte precum:

- Bazele de date sunt colecții structurate de date care sunt organizate într-un mod care facilitează stocarea, recuperarea și gestionarea eficientă a datelor. Ele pot stabili relații

între diferite entități de date, permițând reprezentarea structurilor și asocierilor de date complexe.

- Alinierea structurală implică suprapunerea structurilor tridimensionale ale compușilor pentru a identifica regiunile de similitudine structurală și pentru a cuantifica diferențele în aranjamentele lor spațiale.
- Matricele pătratice sunt matrici pătrate (având un număr egal de coloane și rânduri) fundamentale în studiul operațiilor matriceale, determinanților, inverselor și valorilor proprii.
- O matrice antisimetrică, cunoscută și sub numele de matrice oblic-simetrică, este o matrice pătrată a cărei transpusă este egală cu negativul său. Toate componentele sunt antisimetrice (semnele lor diferă) față de diagonala principală :
$$\begin{matrix} 0 & a & b \\ -a & 0 & c \\ -b & -c & 0 \end{matrix}$$
 Valorile proprii ale unei matrici antisimetrice sunt pur imaginare sau zero.
- Interpolarea presupune construirea unei funcții care trece exact prin punctele date, permițând estimarea valorilor la poziții intermediare.
- Trilaterarea este o tehnică geometrică folosită pentru a determina poziția unui anumit punct prin măsurarea distanței acestuia de la trei puncte de referință predeterminate.

Prezentăm modul în care alte programe se aliniază. Problema proprie este definită și aceste valori proprii ale matricii sunt rădăcinile polinomului caracteristic. Extinderea polinomului caracteristic la fiecare coordonată carteziană este utilizată pentru a se roti, transla și reflecta până când candidatul ajunge într-o poziție cu cele mai ridicate valori proprii absolute pentru coordonatele carteziane. Candidați similari sunt găsiți prin compararea sumelor pătrate de valori proprii pentru întregul compus sau combinații de mai puțini atomi selectați. Algoritmul eigenproblem aliniază candidații. Toți atomii anteriori în dungi sunt atașați folosind un script de trilaterare găsit în literatură. Se găsește o aproximare pentru polinomul caracteristic al matricii distanțelor carteziane pe Ox. În cele din urmă, o sumă este calculată folosind legea mișcării de rotație a unui corp în jurul unei axe fixe. Sunt prezentate îmbunătățiri față de algoritmul publicat din 2021. Se poate observa că algoritmul a fost folosit inițial pentru alinierea și suprapunerea aminoacizilor. Există posibilitatea ca algoritmul dezvoltat să poată fi utilizat pentru a alinia orice în spațiul 3D.

În ultimul capitol „Cele mai bune” rezultate ale asemănărilor dintre compuși cu aplicații în sistemele de stocare a energiei sunt prezentate pentru 293 de candidați. Parametrii sunt introduși din baze de date și literatură. Limitările și îmbunătățirile ulterioare sunt discutate.

Timpul petrecut pentru fiecare compus ales pentru comparație poate fi de 5 ore pentru 293 de fișiere comparate și până la 15 atomi per fișier. Acest lucru a condus la o durată totală de rulare de doi ani pentru algoritmul publicat în 2021. Scrierea acestei teze a început când a fost atins un interval de timp de luni prin vectorizarea codului. Versiunea finală este cu 180 mai rapidă. Timpul computerului crește cu cel puțin 6 ore pentru un fișier care conține 16 atomi. În cazul în care se găsesc asemănări între compuși, mai multe geometrii pot fi descărcate și comparate, chiar dacă fișierele conțin mai mult de 15 atomi.

Toate aceste reduceri conduc încă la multe cifre. Cum s-ar putea alege cele mai bune rezultate similare din toate aceste numere? Codul Matlab este construit pentru a oferi o ierarhie a tuturor posibilităților folosind o funcție similară cu TM-score. Scorul este influențat de numărul de atomi suprapusi.

Pentru primul compus au fost luați în considerare 72 de candidați cu scoruri $> 0,85$. Unele prezintă exact aceeași geometrie și ar putea fi tratate ca coincidențe. Parametrii sunt preluați din baza de date „The Materials Project”. Începând cu cel de-al doilea compus, tabelele sunt îmbinate și rezultatele asemănărilor nu sunt prezentate vizual. Acest lucru este mai practic prin faptul că imaginile mici pentru mulți compuși sunt greu de comparat pentru cititor.

II. Stadiul actual al cunoașterii

II.1. Sisteme de stocare a energiei

Această secțiune oferă o explorare a elementelor fundamentale ale sistemelor de stocare a energiei, inclusiv principiile de bază, componente și exemple.

Cupluri redox

Reacțiile redox reversibile (oxido-reducere) implică transferul de electroni între specii chimice, permițând stocarea energiei electrice și conversia în energie chimică. Ele prezintă analogie cu acizii și bazelor conjugate. De exemplu, în teoria Lewis, un acid este o substanță care acceptă perechi de electroni. Atunci când un agent reducător donează unul sau mai mulți electroni numărul său de oxidare crește. În acest caz, vorbim de elemente individuale care suferă oxidare sau reducere. Specia rezultată este capabilă să reaccepte electronii și este acum un agent oxidant.

Ca și în cazul acizilor și bazelor, un tabel de semi-ecuații poate fi folosit pentru a prezice direcția în care va avea loc o reacție redox.

Densitatea de energie se referă la cantitatea de energie care poate fi stocată pe unitate de masă sau volum. Diferența de potențial redox dintre doi compuși dintr-un cuplu redox determină tensiunea sistemului de stocare a energiei.

Metalele multivalente oferă mai mult de o etapă de oxidare care poate crește densitatea energetică. Acizii sau bazele poliprotice sunt neutralizate în mod similar în mai multe etape de disociere. Un metal binecunoscut folosit cu succes în sistemele de stocare a energiei este vanadiul. În timpul încărcării unui sistem de stocare a energiei cu flux redox de vanadiu, ionii V(II) de la electrodul pozitiv sunt oxidați la ioni V(III), în timp ce ionii V(V) de la electrodul negativ sunt reduși la ioni V(IV).

Componente

Sistemele de stocare a energiei sunt compuse din una sau mai multe celule electrochimice (pile voltaice), fiecare conținând un anod, un catod și un electrolit. Reacțiile

chimice generează un flux de electroni, creând un curent electric care poate fi valorificat în diverse scopuri.

Anodul este electrodul la care are loc oxidarea în timpul descărcării (sau utilizării), iar electronii sunt eliberați în circuitul extern, devenind ioni sau specii încărcate pozitiv. Catodul este electrodul unde are loc reducerea în timpul utilizării; acceptând electroni din circuitul extern și devenind ioni sau specii încărcate negativ.

Electrolizii permit mișcarea ionilor sau a speciilor între anod și catod, transferând sarcini în timpul funcționării. Asigură continuitatea reacțiilor electrochimice, fluxul de electroni, sarcină și completează circuitul electric.

Alegerea materialului anodului depinde de chimia specifică. Elementele anodice comune pot fi zinc, litiu, grafit și plumb. Materialele catodice comune includ dioxid de mangan, oxid de litiu-cobalt, compuși de nichel-cadmium și dioxid de plumb.

Electrolizii pot fi lichizi (cum ar fi soluții apoase sau solvenți organici), în stare solidă sau gel. Fiecare tip are avantajele și limitările sale, în funcție de chimia și aplicația specifică.

Notația chimică pentru o celulă Zn/Cu este:

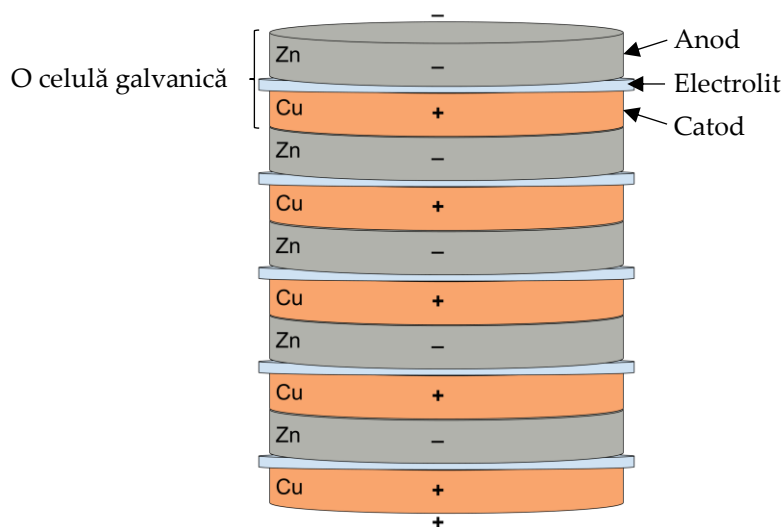


Figura II.1 Exemplu de serie de celule galvanice Zn/Cu.

O semicelulă este unul dintre cei doi electrozi dintr-un sistem de stocare a energiei (pilă voltaică, celulă galvanică sau baterie simplă). De exemplu, în bateria Zn/Cu, cele două semicelule formează un cuplu oxidant-reducător. Plasarea unei bucăți de reactant într-o soluție de electrolit formează o jumătate de celulă. Dacă nu este conectat la o altă semicelulă printr-un conductor electric și o punte de sare, nu va avea loc nicio reacție într-o semicelule. În timpul descărcării, electrodul pozitiv este un catod, iar electrodul negativ este un anod.

Anod (-)	(+) Catod
Reducător → Oxidant + ne ⁻	Oxidant + ne ⁻ → Reducător
Zn este agentul reducător.	Cu ²⁺ este agentul de oxidare.

Zn este oxidat la Zn^{2+} .



Cu^{2+} este redus la Cu.



Acum Zn^{2+} este agentul de oxidare (cunoscut și ca oxidant, agent oxidant, receptor de electroni sau acceptor de electroni) iar Cu este agentul reducător (cunoscut și ca reducător, agent reducător sau donor de electroni).

Dacă avem un circuit conectat printr-un electrolit și un conductor electric, putem introduce un bec pentru a folosi energia (ca diferență de potențial U). După un timp, echilibrul este atins, diferența de potențial fluctuează aproape de zero și este prea mică pentru a menține becul aprins.

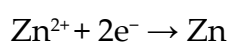
Primele sisteme Zn/Cu au fost sisteme nereîncărcabile – sisteme primare. Odată cu trecerea timpului, este posibil să se creeze un sistem secundar, reîncărcabil [42]. Rolurile se schimbă în timpul reîncărcării, deoarece oxidarea are loc la electrodul pozitiv, pe care acum îl numim anod, iar reducerea are loc la electrodul negativ, pe care acum îl numim catod.

Catod (-)

Oxidant + ne^{-} → Reducător

Zn^{2+} este agentul de oxidare.

Zn^{2+} se reduce Zn.



Acum Zn^{2+} este agentul de reducere și Cu este agentul de oxidare.

Și așa mai departe folosim și reîncărcăm bateria.

(+) Anod

Reducător → Oxidant + ne^{-}

Cu este agentul reducător.

Cu este oxidat la Cu^{2+} .



Estimarea potențialului celulelor electrochimice este adesea dată ca exemplu studenților, iar un curs ca atare prezintă aceste principii într-un alt mod [43,44].

La sfârșitul anilor 1780, Luigi Galvani, un medic și fizician italian, a făcut o descoperire cunoscută sub numele de „electricitate animală”. Prin experimentele sale cu pulpe de broaște, Galvani a observat că mușchii pulpelor de broaște s-ar zvâcni atunci când intră în contact cu diferite metale. Această descoperire a pus bazele înțelegerii relației dintre electricitate și organismele vii [45].

Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta credea că o interacțiune chimică provoacă electricitate încă din 1794. Adevărata descoperire în tehnologia bateriilor a venit în 1800, când a inventat pila voltaică. Această invenție timpurie a constat în straturi alternative de discuri de zinc și cupru separate de carton înmuiat în apă sărată. Pila voltaică a fost primul dispozitiv capabil să producă un flux continuu de electricitate, marcând o piatră de hotar semnificativă în domeniul electrochimiei. Un pilă a sa este expusă la Muzeul de Istorie al Universității din Pavia [46].

Faraday a adus contribuții semnificative la înțelegerea electrochimiei în anii 1830. El a formulat legile electrolizei, care descriu relația dintre cantitatea de material consumat într-o reacție chimică și cantitatea de electricitate care trece prin electrolit. El a efectuat experimente cu un inel de ferită, un galvanometru și o baterie; și, de asemenea, a dezvoltat

principiul mobilității ionice în reacțiile chimice ale bateriilor. Legile lui Faraday au oferit o înțelegere fundamentală a proceselor electrochimice care au loc.

Sistemele primare se referă la invenții nereîncărcabile care sunt concepute pentru o singură utilizare. Odată ce reacțiile chimice sunt epuizate, acesta nu mai este utilizabil și trebuie înlocuit. Ele utilizează diverse substanțe chimice, inclusiv alcaline, zinc-carbon și litiu. Sunt surse de alimentare autonome și sunt utilizate în mod obișnuit în dispozitive cu cerințe de putere reduse, cum ar fi telecomenzi și electronice de unică folosință. În general, au o densitate de energie mai mare decât cele secundare, dar pilele de combustie pot oferi o densitate de energie și mai mare în funcție de combustibilul utilizat.

Sistemele de stocare secundare au avantajul reîncărcării, utilizând diverse chimii, inclusiv plumb-acid, litiu-ion, hidrură de nichel-metal (NiMH) și nichel-cadmium (Ni-Cd). Ele reprezintă subiectul principal în teză [61].

Pilele de combustie generează continuu energie electrică prin reacția electrochimică dintre un combustibil (cum ar fi hidrogenul) și un oxidant (cum ar fi oxigenul). Există mai multe tipuri de pile de combustie, inclusiv pile de combustibil cu hidrogen, pile de combustibil cu metanol direct (DMFC) și pile de combustibil cu oxid solid (SOFC). Fiecare tip utilizează combustibili diferiți și funcționează la temperaturi diferite. Au aplicații diverse, inclusiv transportul (vehicule cu celule de combustie), generarea staționară de energie, surse portabile de energie și chiar explorarea spațiului. Acestea oferă o eficiență energetică ridicată, emisii scăzute și utilizează combustibili regenerabili [62].

Multifuncționalitate: bateriile în vopsea, flexibile, extensibile și cu autoîncărcare sunt câteva exemple de sistem care încearcă să ocupe un spațiu pe care nu îl folosim în viața noastră. Cercetătorii explorează tehnologii care pot îndeplini și funcții de detectare, de acționare sau de auto-vindecare [75].

Supercondensatori: Cunoscuți și sub numele de ultracondensatori, aceștia stochează energie prin adsorbția electrostatică a ionilor la interfața electrod-electrolit. Dispunerea geometrică a materialelor electrozilor joacă un rol crucial în determinarea suprafeței specifice disponibile pentru adsorbția ionilor. Materialele cu o suprafață mare, cum ar fi cărbunele activ sau grafenul, oferă mai multe locuri pentru adsorbția ionilor, rezultând o capacitate mai mare și o capacitate de stocare a energiei [76].

Recent, RFB-urile (bateriile cu flux redox) organice apoase (AORFB) și RFB-urile organice non-apoase (NAORFB) au primit o atenție din ce în ce mai mare ca alternative viabile [77].

Reciclare și durabilitate: Pe măsură ce cererea de sisteme de stocare continuă să crească, se pune accent pe dezvoltarea de tehnologii durabile și ecologice. Aceasta include eforturi pentru a îmbunătăți procesele de reciclare, a reduce utilizarea materialelor rare și toxice și a promova practicile de economie circulară în industrie. Deși mediul este foarte important pentru noi, unele implicații vor fi menționate doar, întrucât subiectul nu aderă la sfera acestei teze: Materii Prime, Consum de energie, Durată de viață, Managementul

sfârșitului de viață, Materiale toxice, Deșeuri periculoase, Politică și Reglementări. Chimia computațională evită risipa de resurse, deoarece sunt evitate experimente inutile, este și imposibil din punct de vedere fizic să se încerce toate combinațiile de materiale într-un timp acceptabil dat [78].

II.2. Modelare computațională

Eficiență și rentabilitate: Metodele experimentale tradiționale pentru descoperirea și optimizarea materialelor pot fi consumatoare de timp, costisitoare și consumatoare de resurse. Metodele de calcul oferă o abordare mai eficientă și mai rentabilă, permițând analiza unei serii de materiale potențiale înainte de a efectua experimente fizice. S-au depus unele eforturi în diferite tehnici de modelare computațională [79–84].

Proiectarea și optimizarea materialelor: Metodele de calcul permit cercetătorilor să proiecteze și să optimizeze materiale cu proprietăți specifice și caracteristici de performanță. Prin simulări și modelări, cercetătorii pot prezice comportamentul materialelor la nivel atomic și molecular, pot înțelege proprietățile electrochimice ale acestora și pot identifica candidați promițători pentru investigații ulterioare.

Înțelegerea proceselor electrochimice: Metodele de calcul oferă informații despre procesele electrochimice care stau la baza. Ele pot simula și analiza mișcarea ionilor, electronilor și defectelor din materiale, ajutând cercetătorii să înțeleagă mecanismele care guvernează performanța și degradarea. Aceste cunoștințe sunt esențiale pentru dezvoltarea strategiilor de îmbunătățire a performanței și durabilității.

Predicția proprietăților materialului: Metodele de calcul pot prezice diferite proprietăți ale materialelor relevante pentru performanță, cum ar fi tensiunea, capacitatea, stabilitatea și coeficienții de difuzie. Aceste predicții ghidează eforturile experimentale prin restrângerea spațiului de căutare și concentrându-se pe materialele cu cea mai mare probabilitate de succes.

Accelerarea dezvoltării materialelor: prin combinarea metodelor de calcul cu tehnici experimentale, cercetătorii pot accelera dezvoltarea de noi materiale. Predicțiile computaționale pot ghida sinteza și caracterizarea materialelor, reducând abordarea prin încercare și eroare și permițând proiectarea materialului mai bine direcționată și mai eficientă.

Vizualizare și analiză: Modelarea computațională permite vizualizarea și analiza structurilor geometrice complexe în sistemele de stocare a energiei. Tehnicile avansate de vizualizare, cum ar fi redarea tridimensională și realitatea virtuală, permit cercetătorilor să exploreze și să înțeleagă detaliile complicate ale aranjamentelor geometrice ale materialelor. Această înțelegere vizuală ajută la identificarea modelelor, corelațiilor și relațiilor dintre similitudinile geometrice și proprietățile electrochimice.

Simulările de dinamică moleculară (MD) pot fi folosite pentru a investiga aranjarea geometrică a atomilor și moleculelor din materialele de stocare a energiei. Simulând

comportamentul atomilor și moleculelor în timp, simulările MD pot oferi informații despre stabilitatea structurală, căile de difuzie și proprietățile interfațale ale materialelor. Această informație îi ajută pe cercetători să înțeleagă modul în care similitudinile afectează performanța și comportamentul sistemelor de stocare a energiei.

Calcululele DFT sunt utilizate pe scară largă pentru a studia structura electronică și proprietățile materialelor. Prin aplicarea DFT, cercetătorii pot analiza aranjamentul geometric al atomilor și pot calcula diferite proprietăți, cum ar fi structurile de bandă, densitățile de sarcină și potențialele redox. Aceste informații ajută la înțelegerea modului în care similitudinile influențează proprietățile electronice și mecanismele de transfer de sarcină din materialele de stocare a energiei.

Tehnicile de modelare computațională, cum ar fi algoritmi de optimizare moleculară și simulările Monte Carlo, pot fi utilizate pentru a optimiza aranjarea geometrică a materialelor. Prin ajustarea iterativă a pozițiilor și orientărilor atomilor sau moleculelor, cercetătorii pot găsi cele mai favorabile configurații care maximizează proprietăți specifice, cum ar fi suprafața, porozitatea sau interacțiunile interfaciale. Acest proces de optimizare ajută la adaptarea caracteristicilor geometrice ale materialelor pentru a le îmbunătăți performanța electrochimică.

Relațiile structură-proprietate (SPR) se referă la conexiunile dintre caracteristicile structurale ale unui material sau sistem și proprietățile sau comportamentul acestuia. În contextul sistemelor de stocare a energiei, înțelegerea acestor relații este crucială pentru proiectarea și optimizarea materialelor și dispozitivelor cu performanța dorită. Iată câteva exemple de relații structură-proprietate în sistemele de stocare a energiei:

Structura cristalină a materialelor electrozilor sau a catalizatorilor din celulele de combustie poate avea un impact semnificativ asupra performanței lor electrochimice. De exemplu, în chimia litium-ion, structura cristalină a materialului catodic, cum ar fi LiCoO_2 , afectează capacitatea sa specifică, stabilitatea ciclului și capacitatea de viteză. În mod similar, în celulele de combustie, structura cristalină a catalizatorilor, cum ar fi nanoparticulele de platină, influențează activitatea lor catalitică și eficiența în reacțiile de reducere a oxigenului sau de oxidare a hidrogenului [85].

Morfologia și suprafața materialelor joacă un rol crucial în sistemele de stocare a energiei. De exemplu, în supercondensatoare, materialele cu o suprafață mare, cum ar fi cărbunele activat sau grafenele, oferă locuri mai active pentru stocarea încărcăturii, ceea ce duce la o capacitate mai mare. În mod similar, în proiectele cu ioni de litium, materialele de electrozi nanostructurate cu o suprafață mare pot îmbunătăți difuzia ionilor de litium, îmbunătățind performanța [86].

Porozitatea materialelor din sistemele de stocare a energiei afectează transportul ionilor sau moleculelor în cadrul sistemului. Materialele poroase cu structuri poroase bine definite pot facilita difuzia ionilor, sporind ratele de încărcare și descărcare. În celulele de

combustie, porozitatea materialelor electrozilor poate afecta accesibilitatea reactanților la suprafața catalizatorului, influențând cinetica generală a reacției [87].

Structura și proprietățile interfețelor dintre diferite materiale sau faze dintr-un sistem de stocare a energiei pot afecta stabilitatea și performanța acestuia. În chimia litiu-ion, interfața solid-electrolit (SEI) formată la interfața electrod-electrolit joacă un rol crucial în stabilitate și ciclabilitate. Structura și compoziția stratului SEI pot afecta transportul ionilor, transferul de sarcină și performanța generală [88].

Locurile libere și impuritățile din structurile cristaline ale materialelor pot influența proprietățile lor de transport de sarcină. În sistemele de stocare a energiei, defectele pot afecta difuzia ionilor sau electronilor, ducând la modificări ale conductibilității, capacității sau ale cineticii reacției.

Polinoamele sunt legate de SPR prin aplicarea matematicii combinatorii pentru a enumera și caracteriza diversele configurații moleculare și proprietățile asociate acestora. Polinoamele oferă un cadru sistematic pentru analiza motivelor structurale, similitudinilor și impactul acestora asupra proprietăților rezultate ale sistemelor chimice. Folosind polinoamele, cercetătorii pot obține informații despre relațiile dintre structurile moleculare și proprietățile lor, contribuind astfel la înțelegerea relațiilor structură-proprietate în chimie.

În contextul echilibrelor redox, de exemplu, polinoamele pot fi aplicate pentru a analiza aranjamentele geometrice ale compușilor, distribuția căilor de transfer de electroni și proprietățile electrochimice rezultate. Această abordare permite enumerarea și caracterizarea sistematică a configurațiilor moleculare, oferind o bază cantitativă pentru înțelegerea relațiilor dintre motivele structurale și comportamentul redox. Prin integrarea polinoamelor în explorarea relațiilor structură-proprietate, cercetătorii pot obține o înțelegere mai profundă a modului în care aranjamentele geometrice ale moleculelor le influențează proprietățile electronice, reactivitatea și comportamentul general în procesele redox.

În general, aplicarea polinoamelor în chimie oferă o perspectivă unică asupra relațiilor structură-proprietate, oferind o abordare cantitativă și sistematică pentru a analiza interacțiunea dintre structurile moleculare și proprietățile lor rezultate. Această abordare este promițătoare pentru dezlegarea conexiunilor complexe dintre geometrie, structura electronică și proprietățile materialelor, contribuind în cele din urmă la progresul proiectării materialelor, catalizei și proiectării raționale a sistemelor moleculare funcționale.

După cum bine a spus Diudea, un singur număr, reprezentând o structură chimică în termeni graf-teoretici, se numește indice topologic (TI) [89]. Un indice topologic este un număr real legat de un graf molecular [90]. Multe nanomateriale, medicamente și materiale cristaline apar în diverse industrii. Comportamentul medical poate fi studiat cu TI, conducând la relații de proprietate cantitate a structurii (QSPR) și relații de activitate cantitate a structurii (QSAR) [91,92]. Primele TI, chiar înainte de introducerea termenului,

sunt cele ale lui Calingaert și Hladky în 1936 [93], Kurtz și Lipkin în 1941 [94], și a lui Wiener în 1947 [95]. TI de grad sunt cei mai studiați [96].

Unele dintre primele nume care vorbesc despre graficele chimice sunt enumerate de Rouvray [97]: Newton, Macquer, Bosovich, Lomonosov, Cullen și Higgins. În 1808, Dalton și Wollaston au introdus modelele de bile și bastoane folosite în sălile de clasă [98,99]. Unul dintre primii chimiști care a încercat o predicție a proprietăților a fost Koop în 1844 [100]. Conducând drumul în conceptul de valență, Couper a desenat prima legătură între atomi în 1858, iar Frankland a avut prima idee despre valențe în 1864. Prima încercare a lui Kekulé de a descrie carbonul tetraedric a urmat în 1867 [97]. Cayley, în 1874 [101,102], și Sylvester, în 1875 [103], au desenat primele grafice chimice. Werner a studiat chimia complexă în 1893 [97]. În anii 1930 au fost sintetizate multe molecule noi. Graficele chimice au devenit mai mult o necesitate pentru a diferenția acest număr relativ mare de molecule noi. În 1937, Polya a încorporat conceptele de clase de simetrie, grupuri de permutare și funcții generatoare în teorema sa de enumerare [104] continuând o lucrare anterioară [102].

Revenind la TI, s-au mai studiat doi indici inițiali: F de Platt în 1947 [105,106] și N_2 de Scantlebury în 1964 [107], înainte ca Hosoya să arate că W este jumătatea sumei tuturor intrărilor din $[Di]$ și apoi a propus indicele Z în 1971 [108], pe care l-a atribuit pentru prima dată lui Wiener. În 1975 a urmat indicele Zagreb (M_1) [109], care poate fi raportat la Platt și Gordon–Scantlebury prin: $F=2N_2=M_1-e$. Balaban a urmat cu indicele său Centric în 1979 [110]. Danail Bonchev, Ovanes Mekenyan și Milan Randić au propus o generalizare a conceptului de centru al graficului la graficele ciclice în 1980 [111–113]. O modalitate de clasificare a TI-urilor este gradul de degenerare, de aceea amintim un altul de prima generație, propus de Schultz în 1989 [114,115]. Începutul celei de-a doua generații este marcat de indicele de conectivitate moleculară al lui Randić în 1975 [116], care s-a caracterizat printr-o degenerare foarte scăzută. Pentru a numi încă câțiva: indicii de conectivitate moleculară de ordin înalt studiați de Kier și Hall în 1975 [117–120]; indicii informațional-teoretici ai lui Bonchev și Trinajstić în 1977 [121]; indicii Merrifield și Simmons care au fost studiați în 1980 [122–124]; într-un efort de a reduce degenerescența, Mekenyan și Trinajstić au propus super-indicele de informații topologice în 1981 [125]; în 1982, Balaban a modificat formula Randić și a dat naștere indicelui mediu de conectivitate bazat pe distanță [126]; indicii informațional-teoretici ai lui Basak și colaboratorii în 1983 [127]; indicele de informații orbitale pentru conexiunile grafice ale lui Bertz în 1988 [128]; sau indicii de stare electro-topologici ai lui Kier și Hall în 1990 [129,130]. O contribuție la ideea utilizării valorilor proprii ca TI a fost inventată de Lovasz și Pelikan în 1973 [131].

A treia generație de TI poate fi considerată a începe prin definirea invariantilor vertex local cu număr real (LOVI) [132], așa cum sunt detaliați de Devillers și Balaban într-un capitol de carte [133]. Gutman a rezumat principalele proprietăți ale descriptorilor de structură bazați pe grafice moleculare și a oferit un studiu comparativ critic [134]. De atunci s-au dezvoltat câțiva indici: un tip de indice Zagreb bazat pe grade de vecini ai vârfurilor

[135]; un indice de conectivitate atom-legatură excentric [136]; un indice Sanskruti $S(G)$, care arată o corelație bună cu entropia unui izomer octanic [137]; indicele multiplicativ de conectivitate atom-legatură [138]; indicele de salt al conectivității produsului [139]; M_N ca indice de cartier Zagreb al graficelor de produs [140]; și așa mai departe. Mulți autori au calculat indici pentru diferite aplicații [141–143], sau expresii analitice pentru astfel de indici [144–148]. Un număr de TI se bazează pe coeficienți polinomi și pot fi derivate direct sau folosind integrale sau derivate [142,149].

II.3. Asemănări ale sistemelor de stocare a energiei

Un exemplu de similitudine este observat în oxizii de metal tranzițional utilizați ca materiale pentru electrozi în bateriile litiu-ion. Aceste materiale adoptă adesea o structură cristalină stratificată, cu ioni de metal de tranziție dispuși într-un model specific. Aranjamentul geometric al acestor ioni influențează căile de difuzie pentru ionii de litiu în timpul ciclurilor de încărcare și descărcare, afectând capacitatea și stabilitatea ciclului [150].

Un alt exemplu se găsește în moleculele organice active redox utilizate în sistemele cu flux. Aceste molecule posedă adesea un cadru molecular specific, cum ar fi chinone sau viologeni, care permite reacții redox reversibile. Aranjamentul geometric al grupurilor funcționale din cadrul acestor molecule poate influența solubilitatea, stabilitatea și potențialele redox ale acestora, influențând în cele din urmă eficiența și performanța sistemului de flux [151].

În chimia litiu-ionului, aranjarea geometrică a materialelor electrozilor poate avea un impact asupra căilor de difuzie pentru ionii de litiu în timpul ciclurilor de încărcare și descărcare. Materialele cu o structură cristalină stratificată, cum ar fi LiCoO_2 sau $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (Li-NMC), oferă căi pentru transportul eficient al ionilor de litiu, îmbunătățind performanța [152].

Chimia litiu-sulf este o alternativă promițătoare la litiu-ionul tradițional datorită densității sale teoretice ridicate de energie. Aranjamentul geometric al sulfului și litiului în materialele catodice și anodice poate influența utilizarea sulfului, difuzia litiului și performanța generală [153].

Chimia ionilor de sodiu prezintă, de asemenea, similitudini geometrice în posibilele materiale pentru electrozi. Compuși precum NaMnO_2 sau $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ adoptă structuri stratificate, permițând intercalarea reversibilă a ionilor de sodiu în timpul ciclurilor de încărcare și descărcare [154].

Chimie în stare solidă: aranjamentul geometric al materialului electrolit solid poate afecta conductivitatea ionică a acestuia. Materialele cu structură cristalină, cum ar fi granatul de litiu ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) sau electroliții pe bază de sulfură, oferă căi pentru transportul eficient al ionilor, îmbunătățind performanța și siguranța [155].

Chimia fluxului redox de vanadiu: VRFB-urile folosesc ioni de vanadiu în diferite stări de oxidare pentru a stoca și elibera energie. Aranjamentul geometric al ionilor de

vanadiu în soluția de electrolit poate afecta eficiența, capacitatea și pierderile reduse de energie - prin optimizarea configurației canalelor de flux a electrolitului [156].

Chimia sistemelor de flux redox organic utilizează molecule organice active redox ca specii active în electrolit. Aranjarea geometrică a grupurilor funcționale în cadrul acestor molecule le poate influența solubilitatea, stabilitatea și potențialele redox, influențând în cele din urmă eficiența și performanța sistemului de flux.

Condensatoarele cu ioni de sodiu combină densitatea mare de putere a supercondensatorilor cu densitatea de energie a designului cu ioni de sodiu. Aranjamentul geometric al materialelor de intercalare sodiu-ion, cum ar fi carbonul dur sau oxizii metalelor tranziționale, poate afecta capacitatea, capacitatea de viteză și stabilitatea ciclică a condensatorului cu ioni de sodiu [157].

Chimia metal-halogenură: modelele cu iodură de sodiu, zinc-brom sau zinc-clor utilizează ioni metalici și ionii de halogenură în electrolit pentru a stoca și elibera energie. Aranjamentul geometric al ionilor de metal și halogenură poate afecta solubilitatea, reacțiile redox și performanța generală. Structurile cristaline ale compușilor cu halogenuri de metal influențează solubilitatea lor, reacțiile redox și performanța generală [158].

litium-oxigen / Li-O₂ / litium-aer are potențialul pentru o densitate mare de energie. Aranjamentul geometric al electrozilor de oxigen și litium poate afecta difuzia oxigenului, cinetica reacției și eficiența generală [159].

Anozii de grafit în chimia cu ioni de litium: Grafitul este utilizat în mod obișnuit ca material anod în proiectele cu ioni de litium. Structura sa stratificată permite intercalarea ionilor de litium în timpul ciclurilor de încărcare și descărcare. Materialele de grafit similare din punct de vedere structural, cum ar fi grafitul natural, grafitul sintetic sau grafenul, pot avea o capacitate specifică, o capacitate de viteză sau o stabilitate de ciclu similară [160].

Catozii perovskiți în celulele de combustie cu oxid solid: Structurile perovskite au o formulă generală de ABO₃, unde A și B sunt cationi metalici. Materialele perovskite similare din punct de vedere structural, cum ar fi manganitul de stronțiu lantan (LSM), cobaltita de stronțiu lantan (LSC) sau ferita de stronțiu lantan (LSF), pot avea cinetică similară de reacție de reducere a oxigenului, conductivitate ionică sau performanță globală a celulei [161].

Structurile metalo-organice (MOF) sunt materiale poroase compuse din ioni metalici sau clustere coordonate cu liganzi organici. MOF-urile au o structură foarte ordonată, cu o suprafață mare, ceea ce le face potrivite pentru aplicații în stocarea gazului, cataliză și stocarea energiei. MOF similare din punct de vedere structural pot avea porozitate, suprafață sau capacități de adsorbție a gazelor similare [162].

Structuri la scară nanometrică în supercondensatori: supercondensatorii folosesc adesea structuri la scară nanometrică, cum ar fi nanotuburi de carbon sau grafen, ca materiale pentru electrozi. Astfel de nanomateriale similare din punct de vedere structural

pot avea o suprafață similară, conductivitate electrică sau cinetică de difuzie ionică, care au un impact direct asupra capacității și capacităților de stocare a supercapacitorului [163].

Disponerea geometrică a materialelor electrozilor din baterii poate influența mecanismele de transfer de electroni în timpul ciclurilor de încărcare și descărcare. De exemplu, în chimiiile litium-ion, materialele cu o structură cristalină stratificată, cum ar fi oxidul de litium cobalt (LiCoO_2) sau oxidul de litium nichel mangan cobalt (NMC), oferă căi pentru transportul eficient de electroni și ioni. Disponerea geometrică a acestor materiale permite intercalarea și de-intercalarea ușoară a ionilor de litium, facilitând transferul de electroni între electrozi [164].

Configurația geometrică a catalizatorilor din celulele de combustie poate afecta mecanismele de transfer de electroni în timpul reacției de reducere a oxigenului (ORR) și a reacției de evoluție a oxigenului (OER). Catalizatorii cu o suprafață mare și o structură geometrică bine definită, cum ar fi nanoparticulele de platină susținute pe carbon, oferă locuri mai active pentru ORR și OER. Aranjamentul geometric al acestor catalizatori poate îmbunătăți cinetica transferului de electroni și poate îmbunătăți eficiența globală a celulei de combustie [165].

În supercondensatoare, structura geometrică a electrolitului poate afecta mecanismele de transfer de electroni la interfața electrod-electrolit. De exemplu, utilizarea electrozilor de carbon nano-poroși cu o suprafață mare și o structură a porilor bine definită permite o zonă de contact mai mare între electrod și electrolit. Acest lucru facilitează adsorbția și desorbția ionilor, permițând transferul eficient de electroni și sporind capacitatea supercondensatorului [166].

Aranjamentele geometrice ale moleculelor redox-active din electrolit pot afecta mecanismele de transfer de electroni în timpul ciclurilor de încărcare și descărcare. Aranjarea grupurilor funcționale în cadrul acestor molecule poate influența potențialele lor redox și cinetica transferului de electroni. Prin optimizarea configurației geometrice a moleculelor redox-active, cercetătorii pot îmbunătăți eficiența transferului de electroni și pot îmbunătăți performanța generală a sistemului de flux [167].

Suprafața geometrică a electrozilor din sistemele de stocare a energiei, cum ar fi bateriile și supercondensatoarele, influențează direct capacitatea acestora. Creșterea suprafeței prin utilizarea materialelor nanostructurate sau poroase îmbunătățește locurile active electrochimice disponibile pentru stocarea sarcinii și îmbunătățește capacitatea generală a sistemului [168].

Aranjamentele geometrice ale materialelor din sistemele de stocare a energiei afectează căile de difuzie ale ionilor, cum ar fi ionii de litium sau de sodiu, în interiorul electrozilor și electrolitilor. Căile bine definite cu geometrii optimizate facilitează transportul ionilor mai rapid, conducând la rate de încărcare și descărcare îmbunătățite și performanță electrochimică generală [169].

Similitudinile geometrice în aranjarea speciilor active redox, cum ar fi ionii metalelor de tranziție sau moleculele organice pot afecta cinetica reacțiilor redox în sistemele de stocare a energiei. Configurația geometrică a acestor specii influențează accesibilitatea, proximitatea și interacțiunea lor cu electrolitul, afectând ratele de reacție și performanța electrochimică generală [170].

Disponerea geometrică a materialelor poate influența, de asemenea, stabilitatea și ciclabilitatea sistemelor de stocare a energiei. În chimia litiu-ionului, structura geometrică a materialelor electrozilor poate afecta stabilitatea stratului de interfață solid-electrolit (SEI), care se formează pe suprafața electrodului și are un impact asupra performanței pe termen lung și a ciclului de viață [171].

La interfața electrod-electrolit, aranjarea geometrică a materialelor poate afecta rezistența la transferul de sarcină în sistemele de stocare a energiei. O interfață geometrică bine proiectată, cu contact și zonă de interfață optimizate reduce rezistența la transferul de sarcină, îmbunătățind eficiența generală și performanța sistemului [85].

Densitatea de energie este o măsură a cantității de energie pe care un sistem o poate stoca pe unitatea de volum sau greutate.

Densitatea de putere se referă la rata la care un sistem poate furniza energie electrică și este crucială pentru aplicațiile care necesită o putere mare de ieșire.

Diferența de potențial dintre anod și catod, determinată de reacțiile redox, este exprimată în tensiune. Capacitatea se referă la cantitatea de energie electrică pe care sistemul o poate stoca și este de obicei măsurată în amperi-oră (Ah) sau miliamperi-oră (mAh). Capacitatea electrolitului de a facilita transportul ionilor contribuie la capacitatea de stocare a energiei.

Cercetătorii explorează noi materiale pentru anodi și catodi pentru a îmbunătăți densitatea energiei, ciclul de viață și siguranța. Electroliții în stare solidă și alte materiale electrolitice avansate sunt în curs de dezvoltare pentru a îmbunătăți performanța, stabilitatea și siguranța. Optimizarea interfețelor dintre anod, catod și electrolit este crucială pentru creșterea eficienței și longevității.

CONTRIBUȚII PERSONALE

IV. Materiale și metodă

Rezultatele ultimului capitol vor folosi următoarele concepte discutate în acest capitol. În ultimii ani, domeniile chimiei, matematicii și ingineriei au înregistrat progrese semnificative în dezvoltarea de metode și algoritmi pentru rezolvarea problemelor complexe. Vom explora descriptorii moleculari sau algoritmi pentru compararea și alinierea structurilor moleculare. Aceste articole aprofundează în complexitatea subiectelor lor respective, oferind perspective asupra cercetării și dezvoltărilor în aceste domenii. Subliniem semnificația polinoamelor graf-teoretice în chimia teoretică și intersecția lor cu

matematica pură, evidențiind natura interdisciplinară a acestei cercetări. Discutăm diferite tehnici, cum ar fi tehnici de rotație invariante, abordări bazate pe fragmente și algoritmi de programare dinamică, care vizează identificarea regiunilor de similitudine și realizarea alinierii structurale rapide și precise ale moleculelor.

IV.1. Polinoame în chimie¹

Haruo Hosoya a introdus pentru prima dată un polinom de numărare, polinomul Hosoya (HP), pentru a caracteriza un grafic [108,173]. Matricele de numărare sunt formele extinse ale polinoamelor de numărare [174], deoarece unele proprietăți legate de distanță pot fi exprimate în forma polinomială cu coeficienți calculați din matrice [175,176].

Polinoamele sunt foarte utile pentru discriminarea între structuri similare [177]. Cu toate acestea, un polinom este un tratament mai general decât un indice. Avantajul polinoamelor este reducerea degenerării deoarece este un invariant raportat la numerotarea atomilor [177,178]. Degenerarea se referă la valori egale pentru molecule diferite: greutatea moleculară are degenerare mare deoarece există multe molecule cu aceeași greutate; Descriptorii 3D arată o degenerare scăzută sau deloc, deoarece două molecule cu aceeași greutate își pot avea atomii aranjați diferit în spațiul 3D. S-au obținut formule pentru entropii și energii a polinoamelor de numărare unor structuri repetate [179].

Având în vedere acest lucru, count-polis sunt descriptori moleculari. Ele ar trebui să fie invariante la toate operațiunile legate de manipularea moleculelor care nu afectează structura moleculară. Numărul acestora a crescut pentru a ține pasul cu bazele de date mari, precum CAS, așa că ar trebui căutate câteva calități atunci când alegeți descriptori. Acestea ar trebui să fie: invariante față de etichetarea și numerotarea atomilor; invariant la roto-translația moleculei; au un algoritm clar; interpretare structurală directă; și să fie definit local [149,181]. Mai mult, ele sunt de preferință: teoretice și nu bazate pe proprietăți experimentale; nu sunt legate trivial de alți descriptori; generalizabil la descriptori „superiori”; eficient de construit; aplicabil unei clase largi de molecule; interpretativ prin structură; utilizați concepte structurale familiare; se schimbă treptat cu schimbarea treptată a structurilor; au dependența corectă de dimensiune, dacă este legată de dimensiunea moleculei; au o corelație bună cu cel puțin o proprietate; și, de preferință, se diferențiază între izomeri.

Coeficienții polinoamelor și zerourile lor sunt de interes în chimie [180]. Zerourile sunt notate cu „ λ ” sau „ x ” și sunt aceleași cu rădăcinile (valori caracteristice, rădăcini caracteristice, rădăcini latente, valori proprii, valori proprii sau valori spectrale) [182]. Deoarece multe dintre polinoamele discutate sunt derivate din matrice, definirea matricei însoțitoare este deja rezolvată. Cu alte cuvinte: să spunem că avem un polinom inițial P_i , avem nevoie de o matrice al cărei polinom caracteristic (ChP discutat în acest text) este

¹ Joița, D.-M.; Tomescu, MA; Jäntschi [172].

același cu P_i ; pe baza definiției, rădăcinile acestui polinom sunt identice cu valorile proprii. Dacă cineva încearcă să descrie topologia unei molecule, se pot stoca informații despre adiacențele (legăturile) dintre atomi, precum și despre identitățile (atomii). Simplificând prin ignorarea tipurilor de legături și atom, matricea de adiacență ($[Ad]$ matricea elementelor $b_{i,j}=1$ dacă o muchie leagă vârfurile i și j , altfel $b_{i,j}=0$) și matricea de identitate ($[Id]$) conține doar zerouri și unu. Orice astfel de matrice pătrată sau derivată ($[Tm]$) poate fi utilizată pentru a construi un polinom de numărare care poartă caracteristicile moleculei originare:

$$CoP \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{k \geq 0} n \cdot x^k, \quad (1)$$

unde „ k ” este orice valoare în $[Tm]$, „ n ” numără aparițiile lui „ k ”, $n = \text{număr}([Tm]_{i,j}=k)$, iar „ x ” reprezintă rădăcinile polinomului [177,183]. De exemplu:

$$[Tm] = [Id] = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Deoarece „1” și „0” apar de două ori:

$$CoP_{[Id]} = 2x^1 + 2x^0$$

Aplicațiile pentru calcularea polinoamelor se pot baza pe fișiere care conțin date moleculare, cum ar fi unele gateway-uri de software [184]. Acestea sunt mai greu de întreținut, deoarece există multe extensii de fișiere și programe care nu exportă fișiere identice pentru același compus chimic. De asemenea, utilizatorii ar trebui să-și trimită contribuțiile dacă remediază erori, astfel încât autorul inițial să poată implementa aceste îmbunătățiri. Căutarea pe Internet poate dezvălui modalități de a calcula polinoame, dar scripturile trebuie să fie capabile să țină cont de matematica simbolică [185–187].

Rouvray [188,189] a atras atenția comunității științifice în 1971 că studiile interdisciplinare sunt indispensabile pentru a avansa QSAR și QSPR. Astăzi, ne putem uita înapoi la ziua în care am observat că studiile experimentale sunt prea lente pentru a ne baza pentru descoperirea compușilor. Acum computerele sunt prea lente și trebuie să folosească cumva avantajele minții umane pentru a face un pas mai mare în predicție. Recent au fost inițiate eforturi pentru a depăși această problemă, dar nu știm dacă abordările sunt fructuoase [190,191]. Învățarea automată face câțiva pași în acest domeniu, deoarece programăm computerele pentru a învăța modele despre care credem că vor duce la descoperiri științifice importante [192–194]. Este adevărat că mințile tinere preferă să vadă rezultate rapide și ușoare înainte de a înțelege miezul matematicii complicate din spatele programelor.

Fiind cel mai popular și mai larg studiat polinom în teoria grafurilor chimice, acesta se găsește și în literatură prin termenii funcție seculară sau polinom determinant și este notat în mod obișnuit cu ϕ sau ChP . Nu este un polinom de numărare.

Prima utilizare a ChP în legătură cu o structură chimică a apărut după descoperirea tratamentului pe bază de valuri la nivel microscopic. ChP își găsește utilizări în teoria

topologică a aromaticității, teoria structurii-rezonanței, chimia cuantică, numărarea *deplasărilor* aleatoare, precum și în problemele vectorului propriu-valoare proprie [197].

Definiția sa clasică este simplă:

$$ChP = \det(x \cdot [Id] - [Ad]) = |x \cdot [Id] - [Ad]| \quad (2)$$

Deși nu este un polinom de numărare, o metodă elegantă de numărare de găsimă a *ChP* este cea a lui Sachs [198]. Un grafic Sachs poate fi compus din muchii izolate, inele sau combinații. Le notăm cu B_2 („2” fiind numărul de vârfuri pe care le poate avea o muchie izolată) și R_m („m” fiind numărul de vârfuri din care este compus un inel). Numărul de muchii izolate = o și numărul de inele = p . Există o restricție în definiția unui graf Sachs : $2 \cdot o + p \cdot m = k$, unde k = numărul de vârfuri. Fie S_k mulțimea tuturor subgrafelor Sachs (s) cu „ k ” vârfuri ale oricărui graf G și „ a ” fiind numărul total de vârfuri ale lui G . Numărul de componente ale subgrafului Sachs este $c(s)$ și numărul de inele $r(s)$. Definiția *ChP* este:

$$ChP_G = \sum_{k \geq 0} \sum_{s \in S_k(G)} (-1)^{c(s)} \cdot 2^{r(s)} \cdot x^{a-k} \quad (3)$$

Liu și Zang au descoperit că *ChP* caracterizează căi și chiar cicluri. Acestea nu pot fi caracterizate prin polinomul permanent [199].

Rădăcinile *ChP* sunt obținute prin diagonalizarea matricei de adiacență [180]. Suma puterilor cu aceste rădăcini este egală cu momentul spectral cu al unui grafic. Coeficienții *ChP* pot fi deduși din momentele spectrale și invers [149].

Ghosh a dezvoltat formule pentru a calcula rapid și eficient coeficienții *ChP* pentru moleculele reprezentate de trei clase de grafice. Mai târziu, au folosit *ChP* pentru a deriva spectre proprii analitice pentru grafice ale lanțurilor și ciclurilor liniare cu greutatea de margine alternante. Aceste metode pot fi aplicate tuturor graficelor care au celule unitare care sunt repetate de-a lungul moleculei [200,201].

Mondal și Mandal au făcut unele progrese în obținerea vectorilor de concentrație ai rețelelor de reacție prin găsimă a unei expresii analitice a *ChP*. Ei găsesc relațiile de recurență între coeficienții săi. Mai târziu, ei au descoperit că suma coeficienților pentru graficele ciclo-para-fenilenă modelează proprietăți fizice, cum ar fi energia de deformare și diametrul CPP-urilor [202,203].

Gutman a postulat o relație care este valabilă pentru arbori între *ChP* și indicele Hosoya Z [204]. Mai târziu, Cash l-a extins la grafice (poli)ciclice, înlocuind polinomul de potrivire cu *ChP* [205].

ChP este legat de polinomul laplacian, despre care se discută mai târziu [197]. Au fost propuse și alte modificări ale *ChP*, cum ar fi polinomul μ și polinomul β [149].

ChP admite extensii. Metoda lui Hückel a orbitalului molecular este prima dintre acestea. „Determinantul secular” este determinantul unei matrice care se descompune ca $|E \cdot Id - Ad|$ (energia sistemului „E” în loc de x). El folosește această formă pentru a aproxima tratamentul sistemelor de electroni π din moleculele organice. Hartree și Fock au avut o altă direcție și au ajuns cu a doua extensie prin tratarea aproximată a funcției de undă. A fost

aceeaşi problemă mai veche de vectori proprii-valori proprii în tratamentul lui Slater al orbitalilor moleculari. S-a urmărit o extindere cu posibilitatea de a explica suprafaţa şi volumul [197].

Deoarece ChP este legat de polinomul Hosoya, acesta trebuie să fie, de asemenea, legat de polinomul de potrivire — ambele sunt definite prin numărarea muchiilor independente [197]. Printre multitudinea de alte rezultate cunoscute, unele sunt enunţate de Diudea şi dezvăluie analogii mincinoase profunde între polinoamele caracteristice şi cele de potrivire. Diferenţa fundamentală dintre ChP şi MP este în efectul ciclurilor [149].

ChP ar putea fi considerat ca polinomul determinant. De asemenea, s-ar putea construi un polinom permanent \otimes ca permanenta lui $(x \cdot [Id] - [Ad])$ [206].

IV.2. Extinderea polinomului caracteristic²

Termenul „funcţie seculară” a fost folosit pentru ceea ce se numeşte acum un polinom caracteristic (ChP , în unele din literatură, termenul de funcţie seculară este încă folosit). ChP a fost folosit pentru a calcula perturbaţiile seculare (pe o scară de timp de un secol, adică lentă în comparaţie cu mişcarea anuală) ale orbitelor planetare [221]. Prima utilizare a ChP ($|\lambda \cdot Id - Ad|$, unde Id este matricea identităţii, iar $[Ad]$ este matricea adiacenţei) în relaţie cu structura chimică a apărut după descoperirea tratamentului pe bază de undă la nivel microscopic [222]. Metoda lui Hückel a orbitalilor moleculari este de fapt prima extensie a definiţiei ChP . El foloseşte „determinantul secular” — determinantul unei matrice care este descompusă ca $|E \cdot Id - Ad|$, cu energia sistemului (E în loc de λ) — pentru a aproxima tratamentul sistemelor de electroni π în molecule organice [222].

A doua extensie a ChP a fost găsită de Hartree [223,224] şi Fock [225,226] mergând într-o direcţie diferită cu aproximarea tratamentului funcţiei de undă. Ei au găsit de fapt aceeaşi problemă mai veche de vector propriu-valoare proprie (§20 în [227]; T1 în [228]) în tratamentul lui Slater [229,230] al orbitalilor moleculari. Mai general (şi mai vechi), problema valorilor proprii (găsirea valorilor proprii şi a vectorilor proprii) este implicată în orice matrice [231] hessiană $[A]$ ($[Ad] \rightarrow [A]$, unde Ad este matricea de adiacenţă). Polinomul laplacian este un polinom legat de ChP (în Tabelul IV.2.1). Aceasta utilizează o formă modificată (matricea laplaciană, $[La]$) a matricei de adiacenţă ($[Ad]$), $[La] = [Dg] - [Ad]$, unde $[Dg]$ pur şi simplu numără pe diagonala principală numărul de legături atomului (restul elementelor sale sunt nule; pentru comoditate cu conceptul legat de teoria grafurilor, a fost notat $[Dg]$, de la gradul de vârf). ChP este legat şi de polinomul de potrivire [232], degenerând la aceeaşi expresie pentru păduri (uniunea disjunctă a arborilor). Adaptând [233] pentru molecule, o potrivire k într-o moleculă este o potrivire cu exact k legături între diferiţi atomi; a se vedea §3.1 & §3.3 în [149] pentru detalii. Fiecare set care conţine o singură muchie este, de asemenea, un set de muchii independent; setul gol ar trebui să fie

² Joiţa, D.-M.; Jäntschi, L. [197].

tratat ca un set de muchii independent cu muchii zero - acest set este unic datorită constrângerii de a conecta diferiți atomi, unde potrivirea poate implica nu mai mult de $\lfloor n/2 \rfloor$ legături, unde n este numărul de atomi. Este posibil să se număre k -potrivirile [234], dar este o problemă grea [235], precum aceea de a se exprima polinomul de numărare Z derivat [108] și polinomul de potrivire — ambele sunt definite folosind $m(k)$ ca numărul de potrivire k al moleculei selectate, așa cum se arată în Tabelul IV.2.1 (unde n este numărul de atomi).

Nume	Formulă
ChP	$ \lambda \cdot [Id] - [Ad] $
LaP	$ \lambda \cdot [Id] - [Dg] + [Ad] $
Z	$\sum_{k \geq 0} m(k) \cdot \lambda^k$
Potrivire	$\sum_{k \geq 0} (-1)^k \cdot m(k) \cdot \lambda^{n-2k}$

Tabelul IV.2.1 Polinomul caracteristic (ChP), polinomul laplacian (LaP), Z și polinomul de potrivire.

Reprezentarea unei molecule ar putea fi realizată folosind identitatea și adiacența, așa cum este prezentat în Figura IV.2.4.

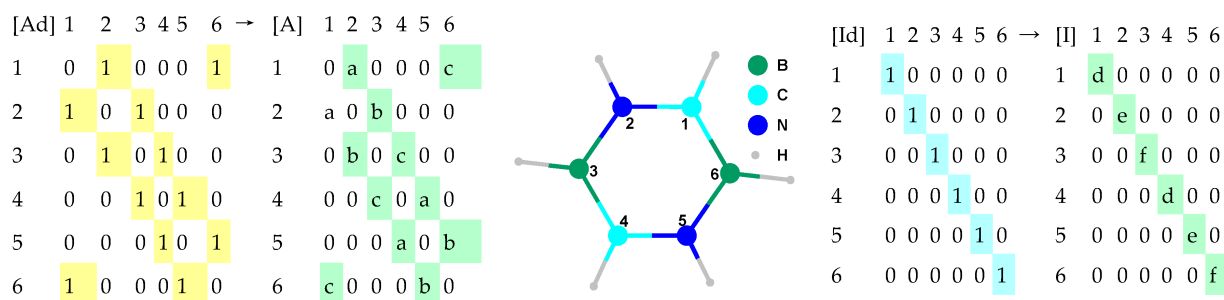


Figura IV.2.4 Geometria moleculară tradusă în adiacență și identitate — un exemplu.

Identitățile distincte din Figura IV.2.4 sunt date folosind a, b și c ca variabile în cazul adiacenței și folosind d, e și f ca variabile în cazul identității. Acest ism formal permite introducerea unei extensii naturale a ChP de la grafice la molecule. Nu există determinism în selectarea valorilor lui a – f . În orice caz,

- Dacă $a = b = c = d = e = f = 1$ atunci $ChPE \leftarrow ChP$ ca în topologia moleculară clasică.
- Dacă $a = b = c = 1,5-1$, atunci $[A]$ reprezintă ordinea (inversa) a legăturilor.
- Dacă $a = 1,35-1$, $b = 1,448-1$ și $c = 1,493-1$, atunci $[A]$ ține cont de distanța geometrică (inversa) (în Å).
- Dacă $d = 12/294$, $e = 14/294$ și $f = 10,8/294$, atunci $[I]$ reprezintă masa atomică în raport cu Uuo , ultimul element din perioada a 7-a a sistemului de elemente.
- Dacă $d = 2267/q_{ref}$, $e = 1026/q_{ref}$ și $f = 2460/q_{ref}$, atunci $[I]$ ține cont de densitatea relativă în stare solidă (în m^3/kg); q_{ref} poate fi fixat la 30.000.
- Dacă $d = 2,55/4,00$, $e = 3,04/4,00$ și $f = 2,04/4,00$, atunci $[I]$ ține cont de electronegativitatea în raport cu Fluorul când este utilizată scara Pauling.
- Dacă $d = 1086,2/1312$, $e = 1402,3/1312$ și $f = 800,6/1312$, atunci $[I]$ reprezintă primul potențial de ionizare relativ la potențialul de ionizare pentru hidrogen.

- Dacă $d = 3820/3820$, $e = 63/3820$ și $f = 2573/3820$, atunci [I] ține cont de punctul de topire raportat la carbonul alotropului diamant (în K).
- Dacă $d = 1/4$, $e = 1/4$ și $f = 1/4$, atunci [I] reprezintă numărul de atomi de hidrogen ataşați în raport cu scorul CH₄.

Extensia completă ar putea include și matricea distanțelor (Figura IV.2.5).

[Ad]	1	2	3	4	5	6	[Id]	1	2	3	4	5	6	→ extension →	[Di]	1	2	3	4	5	6	[Id]	1	2	3	4	5	6
1	0	1	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0		1	0	1	2	3	2	1	1	1	0	0	0	0	0
2	1	0	1	0	0	0	2	0	1	0	0	0	0	2	1	0	1	2	3	2	2	0	1	0	0	0	0	
3	0	1	0	1	0	0	3	0	0	1	0	0	0	3	2	1	0	1	2	3	3	0	0	1	0	0	0	
4	0	0	1	0	1	0	4	0	0	0	1	0	0	4	3	2	1	0	1	2	4	0	0	0	1	0	0	
5	0	0	0	1	0	1	5	0	0	0	0	1	0	5	2	3	2	1	0	1	5	0	0	0	0	1	0	
6	1	0	0	0	1	0	6	0	0	0	0	0	1	6	1	2	3	2	1	0	6	0	0	0	0	0	1	
↓ extension ↓							↓ extension ↓									↓ extension ↓												
[A]	1	2	3	4	5	6	[I]	1	2	3	4	5	6	→ extension →	[D]	1	2	3	4	5	6	[I]	1	2	3	4	5	6
1	0	a	0	0	0	c	1	d	0	0	0	0	0		1	0	a	h	k	g	c	1	d	0	0	0	0	0
2	a	0	b	0	0	0	2	0	e	0	0	0	0	2	a	0	b	g	j	i	2	0	e	0	0	0	0	
3	0	b	0	c	0	0	3	0	0	f	0	0	0	3	h	b	0	c	i	l	3	0	0	f	0	0	0	
4	0	0	c	0	a	0	4	0	0	0	d	0	0	4	k	g	c	0	a	h	4	0	0	0	d	0	0	
5	0	0	0	a	0	b	5	0	0	0	0	e	0	5	g	j	i	a	0	b	5	0	0	0	0	e	0	
6	c	0	0	0	b	0	6	0	0	0	0	0	f	6	c	i	l	h	b	0	6	0	0	0	0	0	f	

Figura IV.2.5 Geometria moleculară tradusă în adiacența , identitatea și distanța – un exemplu.

ChP extins are următoarea formulă:

$$ChP \leftarrow |\lambda \times [I] - [C]| ,$$

unde [C] este fie [A], fie [D], identitățile (a, b și c din [I]) și conectivitatea (d, e, f, g, h, i, j, k și l de la C).

Intrările cu o singură valoare (0 și 1 $6 = 0$ pentru definiția clasică a ChP) pot fi actualizate la multi-valoare (orice valoare), luând în considerare diferiți atomi și legături. Evident, ChP-ul clasic se găsește când $a = b = c = d = e = f = 1$ și $g = h = i = j = k = l = 0$.

EChP este o familie cu 96 (nI*nC) formule polinomiale și 288 (*nL) liniarizate, conducând la un total de 576.288 de indivizi. Software-ul FreePascal a fost folosit pentru implementare deoarece este foarte rapid și permite utilizarea unei versiuni paralelizate cu multi-CPU (ChP17ChP.pas) [252]. Programul necesită fișiere de intrare în formatul „ChP” (cum ar fi chfp_17_q.asc, a se vedea Figura IV.2.7) și utilizează un program de filtrare (PHP) (→ chfp_17_t.asc), precum și un fișier de proprietăți moleculare (cum ar fi chfp_17.[prop].txt). Programul de filtrare a fost conceput pentru a căuta degenerări și pentru a reduce pool-ul de descriptori prin eliminarea celor degenerați.

Familia de descriptori EChP a fost apoi utilizată cu o serie de compuși chimici pentru a obține asocieri între structură și proprietăți ca ecuații de regresie.

Studiul de caz a fost realizat pe congeneri de fullerenă C₂₀ cu atomi de bor, carbon sau azot pe fiecare strat (Figura IV.2.8). S-a obținut o probă de 45 de compuși diferiți. Numele generic al fișierelor a fost stocat ca dd_R1R2R3R4, unde dd este numărul

compusului din set și R1–R4 sunt atomii de pe straturile 1–4 (de exemplu, 02_bbbn.ChP este al doilea compus din probă și are bor). pe primele trei straturi și azot pe ultimul strat).

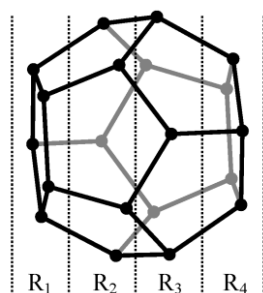


Figura IV.2.8 Congeneri de fullerene C_{20} (R este simbolul atomului de pe strat).

Geometriile au fost construite la nivelul teoriei Hartree-Fock (HF) [223–226] 6-31 G [253] și proprietățile calculate (și anume, suprafața și volumul) au fost extrase din aceste calcule. Două structuri diferite s-au dovedit stabile pentru bbbb (a se vedea Figura IV.2.9) și ambele au fost incluse în analiză, rezultând un eșantion de 46 de compuși.

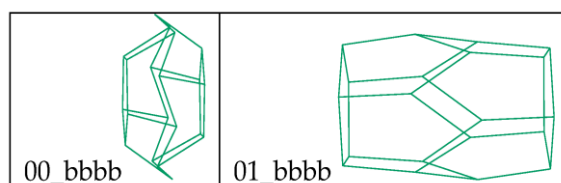


Figura IV.2.9 bbbb C_{20} fullerene stabile.

Valorile proprietăților calculate sunt prezentate în Tabelul IV.2.3.

Mol	Zonă	Volum	Mol	Zonă	Volum	Mol	Zonă	Volum
00_bbbb	54.641	30.063	16_cbbb	50.537	27.863	31_ccnc	42.689	22.542
01_bbbb	51.863	26.948	17_cbcb	51.114	29.107	32_ccnn	43.987	23.862
02_bbbn	54.848	32.333	18_cbbn	49.097	27.424	33_cnbb	49.186	28.569
03_bbcn	48.481	27.524	19_cbcb	51.733	30.156	34_cnbm	44.694	24.794
04_bbnb	53.093	30.658	20_cbcn	47.401	26.543	35_cncb	46.994	26.275
05_bbnm	49.797	27.573	21_cbnm	48.262	26.68	36_cncn	44.723	24.062
06_bcbm	54.597	32.043	22_cbnc	45.944	25.109	37_cnmn	45,76	24.995
07_bcbm	49.415	28.726	23_cbnm	45.578	24.689	38_cnnc	48.834	24.315
08_bccb	51.676	29.739	24_ccbm	52.365	30.954	39_cnmm	45.508	24.847
09_bccn	47.392	26.933	25_ccbc	45.618	24.718	40_nbbm	48.119	26.881
10_bcnm	48.782	26.786	26_ccbm	45.857	25.514	41_nbnm	45.726	24.275
11_bcnm	47.15	25.543	27_cccb	46.446	25.49	42_ncbm	45.735	25.533
12_bnbm	47.791	27.383	28_cccc	43.707	23.584	43_nccn	45.211	24.676
13_bncn	47.048	26.368	29_cccn	43,86	23.926	44_ncnm	44.848	24.445
14_bnmb	48.244	27.25	30_ccnm	45.901	25.525	45_nmmn	46.463	25.872
15_bnmm	47.226	25.93	-	-	-	-	-	-

Tabelul IV.2.3 Congenerii C_{20} : valori ale proprietăților investigate.

Este important ca modelele performante identificate folosind descriptorii *EChP* – modelul complet – să selecteze același polinom pentru ambii descriptori atunci când sunt investigate atât suprafața, cât și volumul. Trebuie remarcat faptul că un descriptor este comun pentru estimarea ariei și a volumului pentru congenerii fulerenilor C_{20} . Acest fapt, coroborat cu corelația mai mare dintre volum și suprafață ($r^2_{adj} \approx 0,97$), prezența unor valori aberante într-un model aditiv și performanța semnificativ mai mare a modelelor complete în estimare susținută de bunătatea de potrivire și graficul reprezentarea calculată versus estimată, sugerează că cele mai bune modele sunt cele cu efecte complete.

EChP sa dovedit util pentru estimarea proprietăților moleculare investigate. Ambele proprietăți ale congenerilor C_{20} – volumul și suprafața – sunt explicate printr-un descriptor comun. *EChP* este o extensie naturală a *ChP*. Scalurile proprietăților atomice au fost selectate mai mult sau mai puțin arbitrar și vor fi investigate în continuare pentru a găsi soluția optimă. În plus, distanța inversată părea a fi cea mai bună alternativă, dar trebuie efectuate analize suplimentare pentru a demonstra această observație.

IV.4. O aplicație a problemei valorilor proprii³

Doar vizualizarea a două structuri simple similare duce la o detectare imediată a tiparelor. Similitudinea este utilă pentru oameni, dar pentru a alimenta mecanismele de decizie automate pentru un PC, aceasta trebuie să fie măsurabilă. Este folosit mai ales pentru compararea proteinelor, dar numărul tot mai mare de structuri PDB este cu multe ordine de mărime mai mare decât ceea ce poate compara ochiul uman. Din spate vin și bazele de date conținând compuși utilizați în baterii, dintre care una conține peste 17000 de substanțe chimice unice [262,263]. Din cauza numărului mare, este nevoie de zile chiar și pentru unele programe pentru a căuta în anumite baze de date o structură de interogare. Un timp mai rezonabil poate fi atins prin dezvoltarea de noi algoritmi [264].

Într-un studiu anterior problema valorilor proprii a fost folosită pentru a obține alinierea corectă, sau oglinda alinierii corecte, iar acest lucru poate fi exploatat pentru a reduce numărul de rotații pentru care trebuie să ruleze o funcție de scor [276].

Problema valorilor proprii este astfel definită în literatură:

Având în vedere matricea pătratică A , de ordinul n , $\lambda \in \mathbb{C}$ se numește valoarea proprie a matricei A și vectorul propriu asociat $X \neq 0$ acesteia dacă relația este satisfăcută $AX = \lambda X$. Matricea $\lambda I - A$ este singulară (deoarece $\det(\lambda I - A) = 0$), unde I este matricea unitară de ordinul n . Soluțiile ecuației $\det(\lambda I - A) = 0$ reprezintă valorile proprii ale matricei A .

Dezvoltarea determinantului $\det(\lambda I - A)$ se numește polinomul caracteristic (*ChP*) asociat matricei A . Are gradul egal cu ordinul matricei, astfel încât valorile proprii ale matricei A sunt rădăcinile acesteia.

³ Joița, D.-M.; Tomescu, MA; Bălint, D.; Jäntschi, L. [261].

Problema valorilor proprii în legătură cu alinierea geometrică a fost enunțată anterior în contextul analizei suprafeței [277] și al controlului și poate merge într-o altă direcție în contextul compușilor utilizați în sistemele de stocare a energiei. Un subiect al studiului este o soluție la problema valorilor proprii a unor astfel de compuși care sunt aliniați. Sistemul cartezian este rotit și în cele din urmă translat și reflectat până când structura ajunge într-o poziție caracterizată de cele mai mari valori absolute ale valorilor proprii observate pe coordonatele carteziane.

Scopul acestui studiu este de a găsi cea mai bună aliniere a multor compuși unul față de celălalt. A fost elaborată o extensie a studiului anterior descris de Jäntschi [276]. Candidații similari se găsesc prin compararea sumelor pătratelor valorilor proprii. Candidații sunt aliniați de algoritmul problemei valorilor proprii și trilaterarea este utilizată pentru a atașa toți atomii în dungi anterior. Pentru a verifica, scorul TM este rulat pe candidații rezultați cu structură completă.

În [276] s-a arătat că matricea de distanță carteziană este antisimetrică și, prin urmare, valorile sale proprii sunt pur imaginare, precum și faptul că cea mai bună aliniere a unei molecule se obține pentru valoarea minimă a sumei pătratele valorilor proprii ale matricei distanțelor carteziane.

Astfel, unghiul de rotație al structurii trebuie găsit în jurul unei axe pentru care se obține minimumul acestei cantități. O metodă de a găsi unghiul de rotație în jurul unei axe pentru cea mai bună aliniere este următoarea: în cazul unui compus cu 5 atomi, vom nota vârfurile graficului corespunzătoare compusului cu $V_i(x_i, y_i, z_i)$, $i = \overline{1,5}$. Vrem să găsim unghiul optim de rotație în jurul axei Oz (de exemplu). Polinomul caracteristic asociat matricei de distanțe carteziane pe Ox poate fi aproximat astfel:

$$ChP(\lambda, Dx) = \lambda^3 \left[\lambda^2 + \sum_{\substack{j=1 \\ i=j+1}}^{n-1} (x_i - x_j)^2 \right],$$

ceea ce duce la problema găsirii unghiului de rotație în planul xOy astfel încât să se obțină valoarea maximă a sumei:

$$S_x = \sum_{\substack{j=1 \\ i=j+1}}^{n-1} (x_i - x_j)^2.$$

Deoarece termenul $(x_i - x_j)^2$ devine maxim atunci când $\angle(V_j V_i, Ox) = 0$, vom calcula suma S_x folosind legea mișcării a rotației unui corp în jurul unei axe fixe:

$$\begin{cases} x'_i = x_i \cos \varphi - y_i \sin \varphi \\ y'_i = x_i \sin \varphi + y_i \cos \varphi \end{cases}$$

unde φ va lua pe rând valoarea $\angle(V_j V_i, Ox)$; $j = \overline{1, n-1}$; $i = j + 1$.

Prin interpolare, vom găsi valoarea unghiului de rotație în jurul axei Oz și în jurul uneia dintre celelalte axe. Valorile proprii ale matricei de distanță de coordonate carteziane asociate Dx sunt întotdeauna două soluții pur imaginare conjugate: $\lambda_1^2 = \lambda_2^2 = -S_x$.

Sumele de forma $S_T = -2S_x - 2S_y - 2S_z$, asociate cu matricele D_x , D_y și D_z , sunt comparate pentru a găsi similitudini. O aplicație a acestei abordări poate începe prin a găsi ChP pentru matrice de distanță de coordonate carteziene. Acestea sunt folosite pentru a defini minimele sumelor pătratelor valorilor proprii (S_x , S_y și S_z) pentru aceste matrici.

Următoarele trei Tabele IV.4.1-3 descriu matricele de distanță de coordonate carteziene aproximative pentru atomii de $SrTiO_3$ 5229. Ele sunt antisimetrice, astfel încât valorile lor proprii, în Tabelul IV.4.4, vor fi imaginare.

D_x	1	2	3	4	5
1	0	0,00009	-1,38326	-0,000003	1,38344
2	-0,00009	0	-1,38335	-0,00009	1,38335
3	1,38326	1,38335	0	1,38326	2,7667
4	0,000003	0,00009	-1,38326	0	1,38344
5	-1,38344	-1,38335	-2,7667	-1,38344	0

Masa IV.4.1 Prima matrice de distanțele de coordonate carteziene ("x") pentru $SrTiO_3$ 5229.

	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
[D_x]	4,37453i	-4,37453i	0	0	0
[D_y]	4,37453i	-4,37453i	0	0	0
[D_z]	5,5334i	-5,5334i	0	0	0

Tabelul IV.4.4 Valori proprii pentru $SrTiO_3$ 5229.

Matricea (A)	$ \lambda \cdot I - A $ ChP
[D_x]	$\lambda^3 \cdot (\lambda^2 + 19,13653)$
[D_y]	$\lambda^3 \cdot (\lambda^2 + 19,13653)$
[D_z]	$\lambda^3 \cdot (\lambda^2 + 30,61844)$

Tabelul IV.4.5 Polinoamele caracteristice pentru [D_x], [D_y] și [D_z] ale $SrTiO_3$ 5229.

Se poate observa că, spre deosebire de valorile proprii pentru o matrice simetrică, obținem o singură pereche de numere imaginare complementare, indiferent de numărul de atomi din compus. O altă parte bună a acestei abordări, Tabelul IV.4.5, polinomul poate fi exprimat cu coeficienți de valoare reală ca produs al unui polinom de gradul 2 și al unui monom de grad (n - 2), conducând la un răspuns mai rapid din partea programului. .

Folosind abordarea problemei valorilor proprii (denumită ca funcție „OrigEig”), ceilalți candidați sunt aliniați la $SrTiO_3$ 5229. Candidații cu un număr mai mic de atomi decât originalul sunt procesați în timp ce caută similitudini de valori proprii. Restul atomilor sunt adăugați ulterior folosind un algoritm de trilaterare găsit și folosit din literatură [278]. Au fost adăugate unele capabilități, cum ar fi importarea datelor originale (fișiere cu extensia „*.sdf” sau „*.xyz” prin funcția „impCart”), conversia fișierelor „*.sdf” în „*.xyz” (pentru structuri organice, eliminarea atomi de hidrogen pentru comoditate), exportând toate structurile rototate comparate ca „*.xyz” (prin funcția „writexyz”), o funcție de scor bazată pe scorul TM și crearea fișierelor „*.xls”. O schemă a codului este disponibilă în Figura IV.4.1.

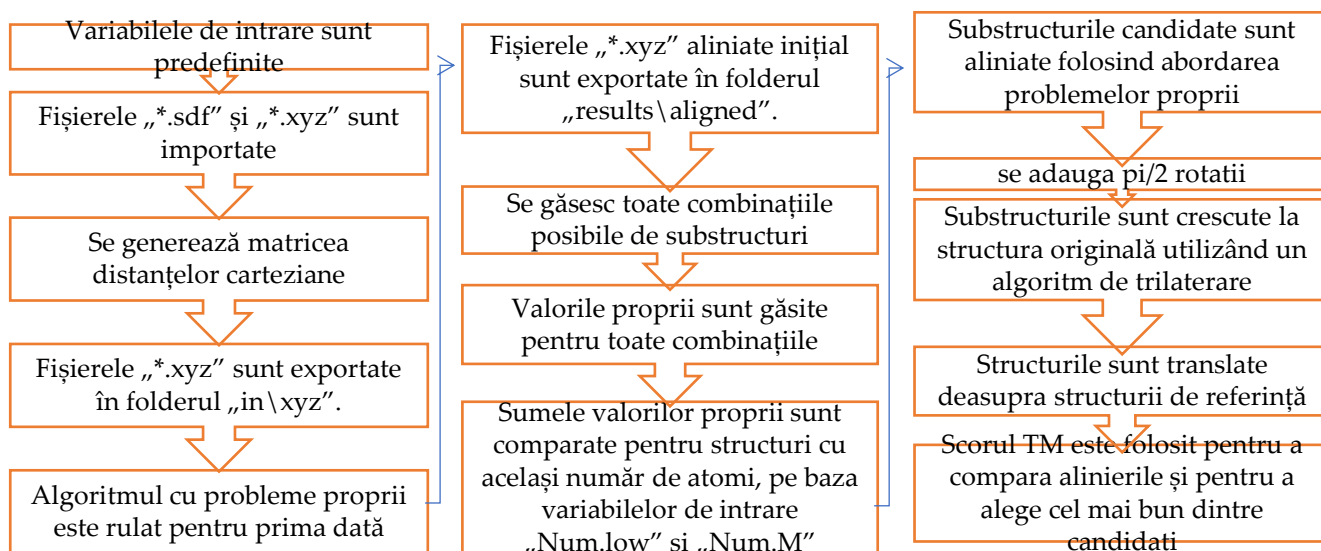


Figura IV.4.1 O prezentare schematică a algoritmului.

Valorile proprii ale tuturor combinațiilor de atomi sunt calculate pentru fiecare structură. S_x , S_y și S_z ale matricilor D_x , D_y și D_z pentru $SrTiO_3$ 5229 aliniat sunt -45,928, -45,928 și respectiv -45,928; suma este -137,784.

Comparând Ta_2O_5 1238961 cu $SrTiO_3$ 5229, pot fi găsite 21 de combinații posibile de 5 atomi (sumele lor proprii sunt prezentate în tabelul IV.4.6), dar o combinație de 4 atomi este o potrivire mai apropiată (prezentată în tabelele IV.4.7- 9).

	$S_x + S_y + S_z$		$S_x + S_y + S_z$		$S_x + S_y + S_z$		$S_x + S_y + S_z$		$S_x + S_y + S_z$		$S_x + S_y + S_z$		
1	-307,5042	4	-206,3409	7	-290,7693	10	-206,3411	13	-189,0737	16	-225,5829	19	-193,1574
2	-261,1036	5	-242,4953	8	-261,1036	11	-336,4603	14	-225,5830	17	-189,0739	20	-267,8521
3	-290,7693	6	-336,4603	9	-242,4951	12	-259,1272	15	-319,3706	18	-319,3706	21	-267,8523

Tabelul IV.4.6 Sume de valori proprii a 21 de combinații de 5 atomi pentru Ta_2O_5 1238961.

	$S_x + S_y + S_z$		$S_x + S_y + S_z$		$S_x + S_y + S_z$		$S_x + S_y + S_z$		$S_x + S_y + S_z$		$S_x + S_y + S_z$		
1	-194,5721	6	-171,1067	11	-137,5761	16	-171,1067	21	-71,75625	26	-113,9332	31	-177,3704
2	-194,5721	7	-71,75610	12	-231,1220	17	-137,5760	22	-201,4564	27	-113,9333	32	-103,0947
3	-146,6665	8	-144,4196	13	-112,3626	18	-137,9311	23	-112,3626	28	-207,3018	33	-177,3704
4	-146,6667	9	-201,4564	14	-150,3065	19	-231,1220	24	-186,4607	29	-103,0947	34	-140,8613
5	-240,0351	10	-137,9309	15	-186,4609	20	-144,4195	25	-150,3067	30	-140,8612	35	-148,5577

Tabelul IV.4. 7 Sume de valori proprii ale combinațiilor de 4 atomi pentru Ta_2O_5 1238961.

	$S_x + S_y + S_z$
1	-68,8915
2	-91,8553
3	-84.2007
4	-84.2007
5	-84.2007

Tabelul IV.4. 8 Sume de valori proprii ale combinațiilor de 4 atomi pentru $SrTiO_3$ 5229.

Toți candidații posibili sunt analizați (prin funcția „moreData”) în căutarea candidaților buni (prin funcția „indx”), având în vedere cea mai mică diferență între sumele $S_x + S_y + S_z$. Diferența procentuală vizată este definită de „Num.low”. Se alege un multiplicator pentru a extinde intervalul de căutare cu costul timpului, „Num.M”, deoarece

cel mai bun candidat ar putea să nu fie neapărat cel cu cea mai mică diferență între sume. În acest caz putem observa în tabelele IV.4.6-8 că sumele combinațiilor de 5 atomi colorate în albastru de Ta₂O₅ 1238961 sunt departe de suma valorilor proprii a SrTiO₃ 5229; există două posibilități cu sume mai apropiate pentru combinații de 4 atomi colorate în portocaliu; și două colorate în roșu care sunt cele mai apropiate, cum este prezentat în Tabelul IV.4.9:

Ta ₂ O ₅ 1238961							Diferență		SrTiO ₃ 5229					
atomi							sumă	%	sumă	atomi				
-	Ta2	-	O4	-	O6	O7	-71,7561	3,9921	-68,8915	-	Ti2	O3	O4	O5
Ta1	-	O3	-	O5	-	O7	-71,7563	3,9923	-68,8915	-	Ti2	O3	O4	O5
Ta1	Ta2	-	O4	-	-	O7	-103,0947	10,9020	-91,8553	Sr1	-	O3	O4	O5
Ta1	Ta2	O3	-	-	-	O7	-103,0947	10,9020	-91,8553	Sr1	-	O3	O4	O5
Ta1	Ta2	-	O4	-	O6	O7	-189,0737	27,1268	-137,7840	Sr1	Ti2	O3	O4	O5
Ta1	Ta2	O3	-	O5	-	O7	-189,0739	27,1269	-137,7840	Sr1	Ti2	O3	O4	O5

Tabelul IV.4.9 Atomi selectați ai Ta₂O₅ 1238961 aliniat la SrTiO₃ 5229, sume de valori proprii ale candidaților și diferență procentuală de sume de valori proprii.

În tabelul IV.4.9 se poate observa că există o diferență la a 4-a cifră după virgulă. Din acest motiv, patru cifre vor fi folosite după virgulă în toate tabelele pentru rezultatele similarităților geometrice. Pe candidații selectați, se aplică tehnica problemei proprii pentru a obține o aliniere de rotație în funcție de valoarea proprie. Compușii se presupune că se obțin în imaginea în oglindă a alinierii corecte sau în alinierea lor corectă [276]. Prin utilizarea primei instrucțiuni „for” a funcției „align”, căutarea este extinsă pentru a include aceste potențiale rotații favorabile. O procedură de trilaterare (primirea datelor de la restul funcției de „alinieră”) este găsită și utilizată din literatură pentru a determina poziția celorlalți atomi nepotriviți, nealiniați [278].

Deoarece una dintre aceste rotații ar trebui să conducă la o bună suprapunere a celor doi compuși, valorile medii pe fiecare dintre axe sunt găsite pentru atomii selectați din ambele structuri. Selecția se face pe baza atomilor indexați în căutarea de candidat prezentată în Tabelul IV.4.9. Scăzând pentru fiecare dintre axe, structura candidată este translatată deasupra SrTiO₃ 5229 (prin funcția „trans”).

Distanțele dintre perechile de atomi multipli sunt găsite pentru combinațiile candidate rezultate. Atomii care vor fi suprapuși pe baza unei probleme de atribuire liniară care permite soluții cu cost minim sunt găsiți folosind funcția Matlab „matchpairs”. Aceste perechi sunt introduse într-un sistem de notare care este selectat din literatură; în acest exemplu, este componenta geometrică UniAlign - TMScore [279]. Toate acestea sunt realizate de funcția „alegere”. Deoarece nu sunt mulți atomi în structurile pe care le-am ales, o ajustare: am făcut o ajustare, scăderea „15” este schimbată la zero pentru a obține o distanță pozitivă sub rădăcina pătrată a factorului de scalare empiric pentru distanță. normalizare sau „d0”. Acest lucru este modificabil în „empi3”. Ar putea fi utilizate mecanisme suplimentare de notare. Cel mai bun rezultat este suprapus în Figura IV.4.2.

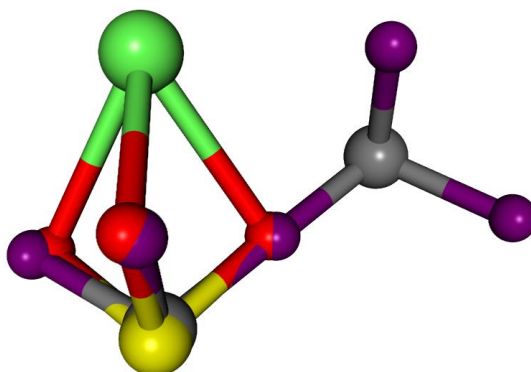


Figura IV.4.2 . Vedere 3D a celei mai bune alinieri a Ta₂O₅ 1238961 (Ta gri; O violet) la SrTiO₃ 5229 (Sr verde; Ti galben; O roșu).

Cel mai bun scor pentru fiecare structură comparată este exportat într-un tabel cu rezultate finale. Folosind un alt parametru „Num.low2” se adaugă scoruri apropiate de acesta. Elementele selectate pentru alinierea candidaților sunt prezentate în tabel, deoarece ajută la alegerea ușoară între scorurile apropiate. Un „*Tscore.xls” este generat la sfârșitul funcției „choice”.

Scorul TM poate fi folosit pentru a selecta cea mai bună potrivire dintre toți candidații găsiți de algoritmul problemei valorilor proprii. În articolul publicat aminoacizii au fost aliniați, iar în această teză sunt aliniați și prezentați compuși cu aplicații în sistemele de stocare a energiei.

După cum s-a menționat mai sus, este introdus un parametru astfel încât scorurile apropiate să nu fie ignorate. În acest caz, se acceptă un punctaj de 80% din maxim. Acest procent poate fi indicat în parametrul „Num.low2”. Acest lucru este necesar pentru ca rezultatul să fie cel mai bun aliniere, chiar dacă nu este cel cu cel mai mare scor TM.

O altă modalitate ușoară de a alege dintre acești candidați este să vizualizați elementele alese și să eliminați candidații care ar putea avea scoruri numerice apropiate, dar tipuri de atom greșite. Alte funcții de notare sau o combinație de astfel de mijloace ar putea duce la rezultate și mai bune.

Utilizarea și aplicabilitatea problemei valorilor proprii depășesc alinierea moleculelor [276] și similitudinea biochimică. Rapoartele recente includ analiza graficelor obișnuite pentru proprietățile lor, inclusiv spectre proprii și auto-morfisme [280], topologia moleculară [219,281–283], ecuații caracteristice [284], descompunerea componentelor principale [285], topologia algebrică și curbele Bertrand generalizate [286], tratarea deciziei fuzzy [287] și a matricelor tridiagonale [288], tabele comutatoare [289], Laplacian [290], sisteme de ecuații diferențiale [291] și integro-diferențiale [292], în timp ce problemele provocatoare apar în polinoame evaluarea rădăcinilor [293] și ecuația caracteristică a unei matrice pătrate de ordin mare [294].

Putem remarca că cea mai bună aliniere nu se supune unei tendințe stricte. Rezultatele apropiate ale aceluiași algoritm pot fi luate în considerare. Chiar și după rularea

unei funcții de scor, putem concluziona că alinierea cu cel mai mare scor nu este întotdeauna cea mai bună aliniere.

Pentru a reduce numărul de rotații pentru care trebuie să ruleze o funcție de scor, algoritmul prezent trebuie să fie restricționat cu câțiva parametri. De asemenea, o combinație de abordări multiple ar putea duce la rezultate mai rapide. O bază de date extinsă ar dezvălui o modalitate logică de a le alege.

Învățarea automată trebuie adăugată la funcțiile de punctare ca mijloc de reducere a impactului capacităților limitate de descriere și a formei funcționale predeterminedate inspirate de teorie. Aceste neajunsuri pot fi rezolvate prin a nu impune un algoritm strict, ci lăsând învățarea automată să captureze proprietăți greu de modelat din cauza multor relații cantitative structură-activitate (QSAR) nemăsurate/necunoscute/nedescoperite. Învățarea automată poate asimila volumul în creștere rapidă de date structurale și de interacțiune de înaltă calitate găsite în literatură.

Principala problemă a codului din 2021 a fost că matricele nu au fost prealocate. Aceasta a însemnat că programul a trebuit să mărească dimensiunea matricei pentru fiecare pas din buclele „for”. Deoarece există multe posibilități combinatorii posibile, aceasta a fost singura problemă majoră care a încetinit generarea de rezultate. O modalitate de pre-alocare este pornirea buclei de la pasul final (exemplu: pentru $i = 293 : -1 : 1 \dots$). O altă îmbunătățire este vectorizarea codului (revizuirea codului bazat pe bucle, orientat scalar pentru a utiliza matricea Matlab și operațiile vectoriale). Această îmbunătățire ameliorează, de asemenea, problema de mai sus a pre-alocării dimensiunii matricei. O modalitate de recursare automată a tuturor compușilor a fost adăugată ca buclă „for ka”.

Luând cazul nostru de exemplu, comparând un compus cu aproximativ 293 de fișiere și până la 15 atomi per fișier, rezultă un timp petrecut pe computer de 5 ore. Versiunea finală are nevoie de doar 4 zile pentru a fi finalizată, însumând aproximativ o jumătate de oră, timpul mediu petrecut pentru un candidat. Aceasta este o actualizare importantă în comparație cu durata totală de rulare de doi ani pentru algoritmul publicat în 2021. Scrierea acestei teze a început când s-a atins un interval de timp de luni prin vectorizarea codului. Adăugarea unui singur fișier care conține 16 atomi crește timpul computerului cu cel puțin 6 ore. În cazul în care se găsesc similitudini între compuși, mai multe geometrii pot fi descărcate pentru comparație ulterioară.

Alte rezultate

Primii compuși sunt aleși astfel încât parametrii dintr-o a doua bază de date să fie de încredere. Din păcate nu a fost cazul, iar astfel de parametri nu mai sunt prezentați. Alți compuși sunt aleși astfel încât să se refere la articolele publicate anterioare prezentate mai sus. Restul sunt aleși în vrac și acest efort este în desfășurare. Din cauza cantității mari de date, regăsirea informațiilor carteziene este oprită la aproximativ 293 de candidați. Este

important să înțelegem ce se poate face cu astfel de date și să împărtășim pentru informații suplimentare înainte de a continua efortul în curs.

După vizualizarea posibilităților, se alege o „cea mai bună” orientare similară pentru toate combinațiile a doi candidați. În mod normal, se acordă un scor mai mare candidaților cu atomi mai apropiați, dar o altă orientare poate părea mai bună cu ochiul liber. Acest lucru este notat astfel încât subiectivitatea este luată în considerare.

Programul oferă zeci de mii de rezultate în unele cazuri din care sunt aleși cei cu cel mai bun punctaj. Multe dintre acestea au un scor scăzut și vor fi ignorate în pasul următor. Parametrii sunt extrași dintr-o bază de date. Sunt prezentate exemple vizuale de scoruri bune și parametri similari (energia peste starea de repaus, band gap, energia de formare precisă). Cele care prezintă doar o linie sau un plan similar și cele cu același grup spațial sau similar sunt indicate ca posibile rezultate inevitabile – coincidențe. Tabelul IV.4.10 prezintă exemple de cele mai bune scoruri găsite de programul nostru și asemănări între Ca₂Si 1009733 și alți candidați. Versiunea completă a tabelului este disponibilă în Anexa F.

După vizualizarea acestor alinieri, se ia decizia de a ignora scorurile mai mici de 0,85 și candidații cu trei atomi potriviți și mai puțin. Cele mai relevante rezultate pentru chimie sunt aproape de scorul de 0,9 TM și peste 4 atomi potriviți. Din totalul de 293 de candidați inițiali [295–490], luăm acum în considerare 73. Încercând să rafinăm și mai mult rezultatele, se fac unele observații că unele asemănări pot fi deduse din informațiile grupului spațial fără a fi nevoie de comparații complicate, că un linia sau planul pot fi similare prin pură coincidență, că atomii par îndepărtați, indiferent de scor. Parametrii sunt căutați în baza de date „The Materials Project”. Datele din primele patru coloane sunt folosite pentru a găsi alte asemănări și pentru a evalua asemănările geometrice găsite de programul nostru. La sfârșitul datelor afișate va fi prezentă o statistică în care aceste patru coloane ajută la căutarea asemănărilor. Tabelul IV.4.11 prezintă aceste opinii și date.

Energia peste starea de repaus eV/atom	Banda interzisă eV	Energia de formare estimată eV/atom	Grup spațial (număr internațional) [249]	Compus aliniat	scor TM	Numărul atomilor potriviți	Observații
0	0,55	-0,534	225	Ca ₂ Si 1009733			
0,037	0,06	-0,281	216	FeSiW 961653	0,8834	5	grup similar
0	3,39	-1,525	225	Li ₂ S 1153	0,88658	12	acelasi grup
0	0,22	-0,109	225	Mg ₂ Si 1367	0,96168	12	acelasi grup
0,061	1,58	-1,759	166	MnO ₂ 25424	0,89772	4	linia
0	1,2	-0,966	160	MoS ₂ 1434	0,92605	4	linia
0,004	1,51	-0,961	187	MoS ₂ 1025874	0,97277	4	linia
0,178	0	-0,393	160	Ni ₃ S ₂ 1220109	0,87572	5	linia
2,223	0	1,432	216	SiCN 8003	0,88693	5	grup similar
1,272	1,74	-1,774	225	SiO ₂ 10064	0,89502	5	acelasi grup
0,122	5,2	-2,924	1	SiO ₂ 556319	0,85746	5	foarte departe
0,423	2,75	-2,622	3	SiO ₂ 556376	0,86406	7	foarte departe

Energia peste starea de repaus eV/atom	Banda interzisă eV	Energia de formare estimată eV/atom	Grup spațial (număr internațional) [249]	Compus aliniat	scor TM	Numărul atomilor potriviți	Observații
0,088	5,38	-2,958	1	SiO ₂ 556994	0,93605	4	foarte departe
0,005	5,5	-3,04	92	SiO ₂ 6945	0,89372	5	foarte departe
0,005	5,79	-3,041	96	SiO ₂ 7029	0,89578	4	foarte departe
0,005	5,79	-3,041	96	SiO ₂ 7029	0,86471	5	foarte departe
0,571	4,01	-2,474	205	SiO ₂ 9258	0,88541	5	foarte departe
0,799	0,39	-1,028	1	SiO ₄ 685105	0,85895	6	
0,015	0	-0,127	205	SiP ₂ 21065	0,86195	8	
0,017	0,96	-1,871	60	SnO ₂ 12978	0,85761	8	
0,162	2,1	-1,726	194	SnO ₂ 1041984	0,86931	4	foarte departe
0,246	0	-1,642	225	SnO ₂ 12979	0,85417	5	foarte departe
0,101	0,59	-1,787	205	SnO ₂ 697	0,93791	8	
0,278	0,17	-0,193	216	SnS 10013	0,93215	8	grup similar
0,157	0	0,157	216	SnSb 16365	0,99597	8	grup similar
0,252	0,08	-0,013	216	SnTe 16364	0,99984	8	grup similar
0	5,23	-2,75	225	SrCl ₂ 23209	0,9983	12	acelasi grup
0	1,93	-2,263	14	TaNO 4165	0,87358	7	foarte departe
0	0	-1,38	160	TaS ₂ 10014	0,92503	4	foarte departe
0,014	0	-0,629	166	Ti ₂ C 1217106	0,91731	4	foarte departe
0,05	0	-0,681	194	Ti ₃ C ₂ 1094034	0,89769	4	linia
0,05	0	-0,681	194	Ti ₃ C ₂ 1094034	0,88785	5	linia
0,7	0	0,171	216	TiNiSn 22782	0,94402	12	grup similar
0,664	0	0,135	216	TiNiSn 623646	0,94296	12	grup similar
0	0,45	-0,529	216	TiNiSn 924130	0,92494	8	grup similar
0,25	1,38	-3,072	205	TiO ₂ 1102591	0,87957	6	foarte departe
0,25	1,38	-3,072	205	TiO ₂ 1102591	0,85096	11	foarte departe
0,005	2,53	-3,317	60	TiO ₂ 1439	0,89067	7	
0,01	2,89	-3,312	62	TiO ₂ 2420244	0,89492	6	
0,039	2,23	-3,283	14	TiO ₂ 430	0,87789	7	
0,526	1,7	-2,796	11	TiO ₂ 572822	0,85873	5	
0,046	1,93	-3,276	12	TiO ₂ 766454	0,87952	5	
0,302	1,06	-3,02	225	TiO ₂ 1008677	0,87666	5	foarte departe
0,302	1,06	-3,02	225	TiO ₂ 1008677	0,87665	5	foarte departe
0,153	2,45	-3,169	166	TiO ₂ 25433	0,92319	4	foarte departe
0,008	2,18	-3,314	15	TiO ₂ 34688	0,87535	7	
0,002	0	-1,605	164	TiS ₂ 1101258	0,91004	4	foarte departe
0,542	0	-0,799	160	TiS ₃ 559374	0,85056	5	foarte departe
0	0	-0,538	63	TiSi₂ 1077503	0,89161	5	
0,043	0	-2,477	14	VO ₂ 1102963	0,86704	6	
0,308	0	-2,212	166	VO ₂ 25199	0,90084	4	linia
0,539	1,12	-1,981	10	VO ₂ 559445	0,88066	4	foarte departe
0,018	0	-1,182	166	VOF 753622	0,92477	7	
0,009	1,91	-2,489	2	VPO ₅ 1100906	0,86483	7	
0,022	1,42	-2,477	129	VPO ₅ 19000	0,85845	5	avion
0,018	0	-1,182	166	VS ₂ 1424931	0,93525	4	linia
0,02	0	-2,212	65	VSbO ₄ 1100902	0,88819	7	
0,757	0,08	-0,574	160	WNO 1216189	0,93273	4	linia
1,229	0	-0,959	194	WO ₃ 1386422	0,90472	4	linia
0,001	1,6	-0,882	160	WS ₂ 9813	0,92598	4	linia

Energia peste starea de repaus eV/atom	Banda interzisă eV	Energia de formare estimată eV/atom	Grup spațial (număr internațional) [249]	Compus aliniat	scor TM	Numărul atomilor potriviți	Observații
0,059	0,11	-0,747	156	Zn(InS ₂) ₂ 22253	0,91211	4	linia
0,085	3,27	-1,028	166	ZnBr ₂ 569960	0,96721	4	linia
0,002	3,56	-2,561	60	ZnF ₂ 7709	0,85582	8	
0,141	1,8	-0,765	166	ZnI ₂ 570964	0,95341	4	linia
0	1,07	-0,684	216	ZnTe 2176	0,85358	4	grup similar
0,002	3,26	-2,052	13	ZnWO ₄ 18918	0,8773	7	
0,89	0	0,733	216	ZrCrFe 631429	0,91997	8	grup similar
0,007	0	-0,63	225	ZrH₂ 24155	0,88558	5	acelasi grup
0	3,53	-3,787	14	ZrO ₂ 2858	0,86592	7	foarte departe
0,029	2,99	-3,759	62	ZrO ₂ 755759	0,85039	5	linia

^a Materials Data by Materials Project în referințele [25–40, 295–490].

Tabelul IV.4.11 Date extrase din baza de date „The Materials Project” pentru Ca₂Si (material 1009733), scor de similitudini, atomi potriviți și observații.

Există câțiva candidați care împărtășesc, de asemenea, energia de formare anticipată apropiată: TiNiSn 924130 (posibilă coincidență), TiSi₂ 1077503 (în mod clar nu este o coincidență) și ZrH₂ 24155 (coincidență). Dintre acestea, primul are, de asemenea, un interval de bandă apropiat de cel al Ca₂Si 1009733 . Două dintre ele au doar 5 atomi potriviți. Ca atare, trebuie avut grijă să nu se elimine candidații cu un număr redus de atomi potriviți. Până acum, scorurile relativ mici arată rezultate bune. Figura IV.4.3 ilustrează exemple.

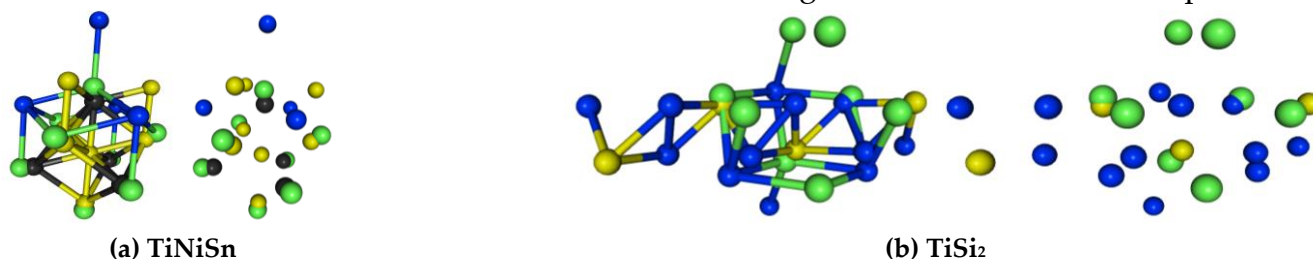


Figura IV.4.3 Ilustrații ale candidaților suprapuse la Ca₂Si 1009733.

Tabelele sunt îmbinate pentru restul compușilor. Următorul compus pe care îl comparăm cu ceilalți este C₂₄N₂₄ [491]. Deoarece este în mod inerent foarte diferit, putem vedea în Tabelul IV.4.12 puținele rezultate care pot fi urmărite pentru găsirea altor similitudini utile [492]. Din păcate, parametrii din diferite surse sunt calculați în moduri diferite. De aceea bazele de date sunt utile, păstrează un standard.

Energia de formare estimată eV/atom	Compus aliniat și index	scor TM	Atomi selectați din structura aliniată	Valori proprii pentru atomii din structură aliniată	Atomi selectați ai C ₂₄ N ₂₄	Valori proprii pentru atomii C ₂₄ N ₂₄
-7,99 -> -3,9	C ₂₄ N ₂₄					
-0,473	SnS ₂	0,88364	SnSSSn	-54,3838	CCCC	-408,7987

	9984			-136.937		-45,0393
	90			-289,0952		-26.572
	SnSb			-40,1638		-356,7474
0,117	1218916	0,90012	SbSnSnSn	-187,5463	CNNN	-15,4485
	818			-213.192		-68,6203
	TiS ₂			-2,6029		-17,3752
-1.603	1062030	0,91685	TiSTiS	-21,9074	CNNN	-76,6393
	563			-92,7354		-23,4884
	VCIO			-64,6006		-19,0713
-2.193	23061	0,85623	CIVOV	-225,9899	CNCC	-74,2268
	99			-441,7851		-639,0813

^a Materials Data by Materials Project în referințele [25–40, 295–490].

Tabelul IV.4.12 Asemănări între C₂₄N₂₄ și alți candidați.

Următorul nostru subiect este LiMn₂O₄ 1045561, prezentat în Tabelul IV.4.13:

Energia peste starea de repaus eV/atom	Banda interzisă eV	Energia de formare estimate eV/atom	Grup spațial (număr internațional) [249]	Compus aliniat	scor TM	Numărul atomilor potriviți	Observații
0,073	0	-1.992	10	LiMn ₂ O ₄ 1045561			
0,117	0	0,117	160	SnSb 1218916	0,85415	4	foarte departe
0,004	0,05	-1.603	12	TiS ₂ 1062030	0,91052	4	grup similar

^a Materials Data by Materials Project în referințele [25–40, 295–490].

Tabelul IV.4.13 Similitudini între LiMn₂O₄ (material 1045561) și alți candidați.

Este normal ca unii candidați pur și simplu să nu fie similari geometric cu alții, așa cum se poate vedea în Tabelele IV.4.12-13.

Teza completă oferă și mai multe exemple de rezultate.

V. Concluzii finale și perspective

Screeningul High-Throughput este rezultatul aplicării algoritmilor de calcul și tehnicilor de învățare automată. Cercetătorii pot identifica rapid materialele cu proprietăți dorite. Această teză caută asemănări între compușii utilizați în sistemelor de stocare a energiei. Introducerea prezintă un mod de gândire și structura acestei lucrări.

Al doilea capitol ilustrează trei aspecte: sistemele de stocare a energiei, modelarea computațională, tipul de asemănări pe care compușii similari geometric le pot prezenta și ce se poate realiza cu astfel de informații.

Al treilea capitol ilustrează obiectivul nostru.

Subcapitolele din capitolul IV conțin, parțial, articole publicate care se referă la această teză. Practic, totul începe prin alegerea unui index topologic care poate fi utilizat în căutarea de similitudini între compuși chimici cu aplicații în sistemele de stocare a energiei. Unele polinoame sunt calculate pentru un compus de interes și sunt prezentate relații între ele. La final se folosește un singur polinom, polinomul caracteristic.

Subcapitolul IV.2 prezintă câteva extensii pe care polinomul caracteristic le poate suferi și calculează aria și volumul pentru congenerii fullerenei C_{20} . Fullerenele sunt rareori folosite în sistemele de stocare a energiei și încercăm să găsim orice posibile asemănări cu alți compuși. În final a fost aleasă o altă extensie care va da rezultate de similitudini pentru compuși cu aplicații în sistemele de stocare a energiei.

La un moment dat, când există suficiente date, modelele pot fi găsite în asemănări prin utilizarea metodelor iterative pentru rezolvarea ecuațiilor neliniare.

Capitolul se încheie cu ultima lucrare publicată în momentul depunerii tezei. Folosindu-ne de posibilitatea de extindere a polinomului caracteristic, polinomul matricei de distanță carteziană antisimetrică este calculat pentru toți candidații cu mai puțini atomi. Aceste numere sunt evaluate pentru similitudini și este prezentat un rezultat detaliat.

Datele afișate în primele patru coloane ale tabelelor IV.4.11-46 sunt folosite pentru a găsi alte asemănări și pentru a evalua asemănările geometrice găsite de programul nostru. Parametrii mai comparabili sunt necesari pentru a filtra în continuare compușii similari și pentru a oferi informații despre aplicațiile acestora în sistemele de stocare a energiei.

Sunt prezentate îmbunătățiri aduse codului programului (scrise în MATLAB [494], cu note prezentate în Anexa G Note de programare și complet disponibile în Anexa H Cod final) și enumerează câteva rezultate pentru a extrage concluzii despre aplicabilitatea acestei lucrări. Deși perechile de sume de valori proprii sunt similare, nu toate astfel de perechi au o corespondență între valorile proprii singulare. Aceste rezultate nu sunt publicate în momentul scrierii. Căutarea a trebuit să se oprească undeva și s-a întâmplat la 293 de candidați. Alinierea oferite de program permit discriminarea ușoară după simpla vizualizarea candidaților suprapusi.

O îmbunătățire importantă a codului este vectorizarea (revizuirea codului bazat pe bucle, scalar, în utilizarea operațiile vectoriale cu matrici în Matlab). Această îmbunătățire ameliorează, de asemenea, problema pre-allocării dimensiunii matricei. Îmbunătățirile ulterioare ar trebui să includă o modalitate de a limita numărul minim de atomi potriviți, o modalitate de a împărți compuși mari, astfel încât memoria să nu prezinte o problemă și o modalitate de a utiliza datele din alte baze de date pentru a preelimina compușii fără altă similitudine. Această ultimă dorință necesită, de asemenea, ca bazele de date să continue să crească similar bazelor de date cu proteine.

Ar trebui testate și alte funcții de scoring, eventual derivate prin extinderea polinoamelor. O soluție interesantă este polinomul imanant, care unifică alte polinoame. Alte polinoame unificatoare au fost dezvoltate și pot fi încercate.

Obiectivele sunt atinse, iar publicațiile ulterioare le vor îmbunătăți. Este dezvoltat un script care obține asemănări geometrice cu scoruri care pot fi folosite pentru a organiza baze de date de compuși cu aplicații în sistemele de stocare a energiei.

Vizualizarea similitudinilor este ușurată de exportul candidaților aliniați și de oferirea unei modalități de a găsi candidatul pe care doriți să-l comparați.

Rezultatele negative sunt exemplificate, numărul grupului spațial oferind eliminarea ușoară a coincidențelor. După vizualizare, uneori este clar că unele asemănări există doar în linie dreaptă sau în plan. Acestea ar putea fi considerate și ele coincidențe.

Mai mulți parametri trebuie adăugați în bazele de date, astfel încât să poată fi comparați într-un mod consecvent. Se demonstrează că există parametri similari între asemănările geometrice găsite.

Tabelul IV.4.47 prezintă statisticile asemănărilor găsite. Parametrii ar putea fi utilizați pentru a reduce numărul de candidați suprapusi care trebuie vizualizați. În contextul în care s-ar urma o căutare similară de compuși care ar putea înlocui pe alții; exemple de rezultate relevă, pentru primii 25 de candidați, că, în medie, 1,2 % din rotații dau un scor mai mare de 0,85; 18,4 % dintre candidați prezintă asemănări geometrice între ei și 15,3 % dintre aceștia prezintă și alți parametri similari. Adăugând în continuare date până la 38 de candidați, aceste cifre se modifică la 1,3 %, 19,8 % și 13,2 %. Numărul tot mai mare de asemănări geometrice găsite arată că sunt necesari mai mulți parametri pentru a filtra rezultatele negative. Numărul descrescător de candidați care prezintă alți parametri similari susține acest raționament.

În cele din urmă, este de dorit ca puțini compuși să fie găsiți similari între ei pentru a reduce numărul de experimente care trebuie efectuate pentru a confirma sau infirma utilitatea rezultatelor găsite.

Din păcate, parametrii din diferite surse sunt calculați în moduri diferite. Acesta este un alt motiv pentru care bazele de date trebuie să crească. Ele păstrează o tehnică standard de măsurare. Acest lucru înseamnă, de asemenea, că mai mulți compuși sunt de dorit să fie analizați prin metodologia actuală pentru a crea o bază de date de asemănări geometrice.

O înțelegere mai profundă a proceselor de transfer de electroni, a mecanismelor de stocare a sarcinii și a cineticii generale a reacțiilor poate fi obținută prin studierea geometriilor compușilor implicați în aceste sisteme: modul în care electronii sunt transferați între diferite stări de oxidare și modul în care aranjarea geometrică a atomilor influențează ușurința și eficiența transferului de electroni; identificarea posibilelor caracteristici structurale care permit stocarea eficientă a încărcăturii, cum ar fi prezența siturilor redoxactive, accesibilitatea site-urilor active pentru difuzia ionilor sau capacitatea de a se adapta la schimbările stărilor de oxidare fără rearanjamente structurale semnificative; prezența unor geometrii stabile de coordonare sau capacitatea de a rezista la schimbările structurale în timpul folosirii repetate.

Referințe

1. Mohamed, N.; Allam, N.K. Recent Advances in the Design of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 21662–21685, doi:10.1039/D0RA03314F.
2. Osterloh, W.R.; Conradie, J.; Alemayehu, A.B.; Ghosh, A.; Kadish, K.M. The Question of the Redox Site in Metal–Metal Multiple-Bonded Metalloporphyrin Dimers. *ACS Org. Inorg. Au* **2023**, *3*, 35–40, doi:10.1021/acsoinorg.2c00030.

3. Parvathy Anitha Sukkurji Advanced Anode and Cathode Materials for Li-Ion Batteries: Application to Printing Methodology, Karlsruhe Institut für Technologie, 2021.
4. Mutter, D.; Urban, D.F.; Elsässer, C. Computational Analysis of Composition-Structure-Property-Relationships in NZP-Type Materials for Li-Ion Batteries. *Journal of Applied Physics* **2019**, *125*, 215115, doi:10.1063/1.5091969.
5. Behbahan, A.S.; Alizadeh, A.; Mahmoudi, M.; Shamsborhan, M.; Al-Musawi, T.J.; Pasha, P. A New Adomian Decomposition Technique for a Thermal Analysis Forced Non-Newtonian Magnetic Reiner-Rivlin Viscoelastic Fluid Flow. *Alexandria Engineering Journal* **2023**, *80*, 48–57, doi:10.1016/j.aej.2023.08.036.
6. Fika, P. Approximation of the Tikhonov Regularization Parameter through Aitken's Extrapolation. *Applied Numerical Mathematics* **2023**, *190*, 270–282, doi:10.1016/j.apnum.2023.04.008.
7. Gutierrez, C.; Gutierrez, F.; Rivara, M.-C. Complexity of the Bisection Method. *Theoretical Computer Science* **2007**, *382*, 131–138, doi:10.1016/j.tcs.2007.03.004.
8. Sharma, H.; Kansal, M. A Modified Chebyshev–Halley-type Iterative Family with Memory for Solving Nonlinear Equations and Its Stability Analysis. *Math Methods in App Sciences* **2023**, *46*, 12549–12569, doi:10.1002/mma.9197.
9. Petković, I.; Herceg, Đ. Computers in Mathematical Research: The Study of Three-Point Root-Finding Methods. *Numer Algor* **2020**, *84*, 1179–1198, doi:10.1007/s11075-019-00796-6.
10. Lu, Y.; Tang, Y. Solving Fractional Differential Equations Using Collocation Method Based Onhybrid of Block-Pulse Functions and Taylor Polynomials. *Turk J Math* **2021**, *45*, 1065–1078, doi:10.3906/mat-2006-2.
11. Assari, P.; Dehghan, M. A Meshless Local Galerkin Method for Solving Volterra Integral Equations Deduced from Nonlinear Fractional Differential Equations Using the Moving Least Squares Technique. *Applied Numerical Mathematics* **2019**, *143*, 276–299, doi:10.1016/j.apnum.2019.04.014.
12. Farhood, A.K.; Mohammed, O.H. Homotopy Perturbation Method for Solving Time-Fractional Nonlinear Variable-Order Delay Partial Differential Equations. *Partial Differential Equations in Applied Mathematics* **2023**, *7*, 100513, doi:10.1016/j.padiff.2023.100513.
13. Argyros, I.K.; Sharma, D.; Argyros, C.I.; Parhi, S.K.; Sunanda, S.K.; Argyros, M.I. Extended Three Step Sixth Order Jarratt-like Methods under Generalized Conditions for Nonlinear Equations. *Arab. J. Math.* **2022**, *11*, 443–457, doi:10.1007/s40065-022-00379-9.
14. Temple, B.; Young, R. Inversion of a Non-Uniform Difference Operator and a Strategy for Nash–Moser. *Methods and Applications of Analysis* **2022**, *29*, 265–294, doi:10.4310/MAA.2022.v29.n3.a3.
15. Pho, K.-H. Improvements of the Newton–Raphson Method. *Journal of Computational and Applied Mathematics* **2022**, *408*, 114106, doi:10.1016/j.cam.2022.114106.
16. Argyros, I.K.; George, S. Local Convergence of Osada's Method for Finding Zeros with Multiplicity. In *Understanding Banach Spaces*; Sánchez, D.G., Ed.; Nova Science Publishers: Hauppauge, NY, USA, 2019; pp. 147–151.
17. Christian Beleña Postigo Ostrowski's Method for Solving Nonlinear Equations and Systems. *JMEA* **2023**, *13*, doi:10.17265/2159-5275/2023.01.001.
18. Ivanov, S.I. General Local Convergence Theorems about the Picard Iteration in Arbitrary Normed Fields with Applications to Super–Halley Method for Multiple Polynomial Zeros. *Mathematics* **2020**, *8*, 1599, doi:10.3390/math8091599.
19. Coclite, G.M.; Fanizzi, A.; Lopez, L.; Maddalena, F.; Pellegrino, S.F. Numerical Methods for the Nonlocal Wave Equation of the Peridynamics. *Applied Numerical Mathematics* **2020**, *155*, 119–139, doi:10.1016/j.apnum.2018.11.007.

20. Darvishi, M.T.; Barati, A. A Fourth-Order Method from Quadrature Formulae to Solve Systems of Nonlinear Equations. *Applied Mathematics and Computation* **2007**, *188*, 257–261, doi:10.1016/j.amc.2006.09.115.
21. Nisha, S.; Parida, P.K. Super-Halley Method under Majorant Conditions in Banach Spaces. *Cubo* **2020**, *22*, 55–70, doi:10.4067/S0719-06462020000100055.
22. Putri, R.Y.; Wartono, W. Modifikasi Metode Schroder Tanpa Turunan Kedua Dengan Orde Konvergensi Empat. *AKS* **2020**, *11*, 240–251, doi:10.26877/aks.v11i2.6060.
23. Sharma, J.R.; Kumar, D.; Argyros, I.K. An Efficient Class of Traub-Steffensen-Like Seventh Order Multiple-Root Solvers with Applications. *Symmetry* **2019**, *11*, 518, doi:10.3390/sym11040518.
24. Jamaludin, N.A.A.; Nik Long, N.M.A.; Salimi, M.; Sharifi, S. Review of Some Iterative Methods for Solving Nonlinear Equations with Multiple Zeros. *Afr. Mat.* **2019**, *30*, 355–369, doi:10.1007/s13370-018-00650-3.
25. Jain, A.; Ong, S.P.; Hautier, G.; Chen, W.; Richards, W.D.; Dacek, S.; Cholia, S.; Gunter, D.; Skinner, D.; Ceder, G.; et al. Commentary: The Materials Project: A Materials Genome Approach to Accelerating Materials Innovation. *APL Materials* **2013**, *1*, 011002, doi:10.1063/1.4812323.
26. De Jong, M.; Chen, W.; Geerlings, H.; Asta, M.; Persson, K.A. A Database to Enable Discovery and Design of Piezoelectric Materials. *Sci Data* **2015**, *2*, 150053, doi:10.1038/sdata.2015.53.
27. Wang, A.; Kingsbury, R.; McDermott, M.; Horton, M.; Jain, A.; Ong, S.P.; Dwaraknath, S.; Persson, K. A Framework for Quantifying Uncertainty in DFT Energy Corrections 2021.
28. Munro, J.M.; Latimer, K.; Horton, M.K.; Dwaraknath, S.; Persson, K.A. An Improved Symmetry-Based Approach to Reciprocal Space Path Selection in Band Structure Calculations. *npj Comput Mater* **2020**, *6*, 112, doi:10.1038/s41524-020-00383-7.
29. De Jong, M.; Chen, W.; Angsten, T.; Jain, A.; Notestine, R.; Gamst, A.; Sluiter, M.; Krishna Ande, C.; Van Der Zwaag, S.; Plata, J.J.; et al. Charting the Complete Elastic Properties of Inorganic Crystalline Compounds. *Sci Data* **2015**, *2*, 150009, doi:10.1038/sdata.2015.9.
30. Ding, H.; Dwaraknath, S.S.; Garten, L.; Ndione, P.; Ginley, D.; Persson, K.A. Computational Approach for Epitaxial Polymorph Stabilization through Substrate Selection. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 13086–13093, doi:10.1021/acsami.6b01630.
31. Patel, A.M.; Nørskov, J.K.; Persson, K.A.; Montoya, J.H. Efficient Pourbaix Diagrams of Many-Element Compounds. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 25323–25327, doi:10.1039/C9CP04799A.
32. Singh, A.K.; Zhou, L.; Shinde, A.; Suram, S.K.; Montoya, J.H.; Winston, D.; Gregoire, J.M.; Persson, K.A. Electrochemical Stability of Metastable Materials. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 10159–10167, doi:10.1021/acs.chemmater.7b03980.
33. Latimer, K.; Dwaraknath, S.; Mathew, K.; Winston, D.; Persson, K.A. Evaluation of Thermodynamic Equations of State across Chemistry and Structure in the Materials Project. *npj Comput Mater* **2018**, *4*, 40, doi:10.1038/s41524-018-0091-x.
34. Jain, A.; Hautier, G.; Ong, S.P.; Moore, C.J.; Fischer, C.C.; Persson, K.A.; Ceder, G. Formation Enthalpies by Mixing GGA and GGA + U Calculations. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 045115, doi:10.1103/PhysRevB.84.045115.
35. Zheng, H.; Li, X.-G.; Tran, R.; Chen, C.; Horton, M.; Winston, D.; Persson, K.A.; Ong, S.P. Grain Boundary Properties of Elemental Metals. *Acta Materialia* **2020**, *186*, 40–49, doi:10.1016/j.actamat.2019.12.030.
36. Horton, M.K.; Montoya, J.H.; Liu, M.; Persson, K.A. High-Throughput Prediction of the Ground-State Collinear Magnetic Order of Inorganic Materials Using Density Functional Theory. *npj Comput Mater* **2019**, *5*, 64, doi:10.1038/s41524-019-0199-7.

37. Petousis, I.; Mrdjenovich, D.; Ballouz, E.; Liu, M.; Winston, D.; Chen, W.; Graf, T.; Schladt, T.D.; Persson, K.A.; Prinz, F.B. High-Throughput Screening of Inorganic Compounds for the Discovery of Novel Dielectric and Optical Materials. *Sci Data* **2017**, *4*, 160134, doi:10.1038/sdata.2016.134.
38. Persson, K.A.; Waldwick, B.; Lazic, P.; Ceder, G. Prediction of Solid-Aqueous Equilibria: Scheme to Combine First-Principles Calculations of Solids with Experimental Aqueous States. *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 235438, doi:10.1103/PhysRevB.85.235438.
39. Tran, R.; Xu, Z.; Radhakrishnan, B.; Winston, D.; Sun, W.; Persson, K.A.; Ong, S.P. Surface Energies of Elemental Crystals. *Sci Data* **2016**, *3*, 160080, doi:10.1038/sdata.2016.80.
40. Aykol, M.; Dwaraknath, S.S.; Sun, W.; Persson, K.A. Thermodynamic Limit for Synthesis of Metastable Inorganic Materials. *Sci. Adv.* **2018**, *4*, eaaq0148, doi:10.1126/sciadv.aaq0148.
41. Ntie-Kang, F.; Yong, J.N. The Chemistry and Biological Activities of Natural Products from Northern African Plant Families: From Aloaceae to Cupressaceae. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 61975–61991, doi:10.1039/C4RA11467A.
42. Mypati, S.; Khazaeli, A.; Barz, D.P.J. A Novel Rechargeable Zinc–Copper Battery without a Separator. *Journal of Energy Storage* **2021**, *42*, 103109, doi:10.1016/j.est.2021.103109.
43. Jäntschi, L. Potential of Electrical Cells: The Effect of the Experimental Design on the Results. In Proceedings of the 2023 International Conference on Clean Electrical Power (ICCEP); IEEE: Terrasini, Italy, June 27 2023; pp. 622–629.
44. Stoenoiu, C.E.; Jäntschi, L. Simultaneous Determinations for the Internal Resistance of Three Batteries. Three Analytical Methods Involved. In Proceedings of the 2023 10th International Conference on Modern Power Systems (MPS); IEEE: Cluj-Napoca, Romania, June 21 2023; pp. 01–05.
45. Ye, H.; Ng, J. Shielding Effects of Myelin Sheath on Axolemma Depolarization under Transverse Electric Field Stimulation. *PeerJ* **2018**, *6*, e6020, doi:10.7717/peerj.6020.
46. Younesi, R. Batteries: An Important Piece in the Puzzle of Renewable Energies for a Better World. *Front. Energy Res.* **2014**, *2*, doi:10.3389/fenrg.2014.00014.
47. Walker, Robert (1801–1865), Church of England Clergyman and Physicist. In *The Oxford Dictionary of National Biography*; Matthew, H.C.G., Harrison, B., Simcock, A.V., Eds.; Oxford University Press: Oxford, 2004 ISBN 978-0-19-861412-8.
48. Chambers, W.; Chambers, R. *Chambers's Journal of Popular Literature, Science and Arts*; Fourth series; Cornell University, 1873; Vol. 10 Iss 472;
49. Berg, H. Johann Wilhelm Ritter - The Founder of Scientific Electrochemistry. *Rev. Polarogr.* **2008**, *54*, 99–103, doi:10.5189/revpolarography.54.99.
50. Tinazzi, M. *The Life and the Work of Giuseppe Zamboni at the Light of His Unpublished Letters*; Liceo Scientifico "G. Fracastoro", via Moschini 11, 2013;
51. William Hyde Wollaston. *Phys. Today* **2015**, doi:10.1063/PT.5.031023.
52. Kosky, P.; Balmer, R.; Keat, W.; Wise, G. Electrochemical Engineering. In *Exploring Engineering*; Elsevier, 2021; pp. 383–403 ISBN 978-0-12-815073-3.
53. Murray, J. *Bird's First Publication of His Modification of the Daniell Cell*; Seventh Meeting of the British Society for the Advancement of Science; London, 1837; p. 45;.
54. Jindal, S.L. A Useful Electric Cell. *Nature* **1927**, *119*, 639–639, doi:10.1038/119639a0.
55. Sallami, A.; Mzoughi, D.; Mami, A. Robust Diagnosis of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using Bond Graph Methodology – Physical and Electrical Faults Detection and Isolation. *Adv. Sci. Technol. Res. J.* **2019**, *13*, 194–203, doi:10.12913/22998624/111704.

56. *A Dictionary of Electronics and Electrical Engineering*; Butterfield, A.J., Szymanski, J., Eds.; Oxford University Press, 2018; Vol. 1; ISBN 978-0-19-872572-5.
57. Bunsen, R. Ueber Die Anwendung Der Kohle Zu Volta'schen Batterien. *Annalen der Physik* **1841**, *130*, 417–430, doi:10.1002/andp.18411301109.
58. Kuratani, K.; Fukami, K.; Tsuchiya, H.; Usui, H.; Chiku, M.; Yamazaki, S. Electrochemical Polarization Part 1: Fundamentals and Corrosion. *Electrochemistry* **2022**, *90*, 102003–102003, doi:10.5796/electrochemistry.22-66085.
59. Padmaraj, D.; Miller, J.H.; Wosik, J.; Zagozdzon-Wosik, W. Reduction of Electrode Polarization Capacitance in Low-Frequency Impedance Spectroscopy by Using Mesh Electrodes. *Biosensors and Bioelectronics* **2011**, *29*, 13–17, doi:10.1016/j.bios.2011.06.050.
60. Huang, Z.; Mu, A. Research and Analysis of Performance Improvement of Vanadium Redox Flow Battery in Microgrid: A Technology Review. *Intl J of Energy Research* **2021**, *45*, 14170–14193, doi:10.1002/er.6716.
61. Qi, M.-Y.; Xu, Y.-S.; Guo, S.-J.; Zhang, S.-D.; Li, J.-Y.; Sun, Y.-G.; Jiang, K.-C.; Cao, A.-M.; Wan, L.-J. The Functions and Applications of Fluorinated Interface Engineering in Li-Based Secondary Batteries. *Small Science* **2021**, *1*, 2100066, doi:10.1002/smssc.202100066.
62. Pali-Casanova, R.; Yam-Cervantes, M.; Zavala-Loría, J.; Loría-Bastarrachea, M.; Aguilar-Vega, M.; Dzúl-López, L.; Sámano-Celorio, M.; Crespo-Álvarez, J.; García-Villena, E.; Agudo-Toyos, P.; et al. Effect of Sulfonic Groups Concentration on IEC Properties in New Fluorinated Copolyamides. *Polymers* **2019**, *11*, 1169, doi:10.3390/polym11071169.
63. King, W.J. *The Development of Electrical Technology in the 19th Century: The Electrochemical Cell and the Electromagnet*; Bulletin; Smithsonian Institute, 1962;
64. Newman, J.S.; Thomas-Alyea, K.E. *Electrochemical Systems*; 3rd ed.; J. Wiley: Hoboken, N.J, 2004; ISBN 978-0-471-47756-3.
65. Alfred Dun Patent US312339A Galvanic Element 1885.
66. Carl Gassner Patent US373064A Galvanic Battery 1887.
67. Efe, Ş.; Güngör, Z.A. Geçmişten Günümüze Batarya Teknolojisi. *European Journal of Science and Technology* **2022**, doi:10.31590/ejosat.1048673.
68. Pickard, W.F. Massive Electricity Storage for a Developed Economy of Ten Billion People. *IEEE Access* **2015**, *3*, 1392–1407, doi:10.1109/ACCESS.2015.2469255.
69. Edison, T. *Proprietor Paperback Catalogue of Edison-Lalande Batteries*; Edison Manufacturing CO.: New York, 2012;
70. Mauger, A.; Julien, C.M. Critical Review on Lithium-Ion Batteries: Are They Safe? Sustainable? *Ionics* **2017**, *23*, 1933–1947, doi:10.1007/s11581-017-2177-8.
71. Edelman, F. The Life and Legacy of Thomas Midgley Jr. *PPRST* **2016**, *150*, 45–49, doi:10.26749/rstpp.150.1.45.
72. George W. Heise Patent US1899615A Air-Depolarized Primary Battery 1925.
73. Marsal, P.A.; Karl, K.; Urry, L.F. Patent US2960558A Dry Cell 1957.
74. Krishna Sapru; Benjamin Reichman; Arie Reger; Stanford R. Ovshinsky Patent US4623597A Rechargeable Battery and Electrode Used Therein 1985.
75. Wang, Y.; Li, T.; Li, Y.; Yang, R.; Zhang, G. 2D-Materials-Based Wearable Biosensor Systems. *Biosensors* **2022**, *12*, 936, doi:10.3390/bios12110936.
76. Zheng, X.; Jiang, W.; Yin, L.; Fu, Y. Optimal Energy Allocation Algorithm of Li-Battery/Super Capacitor Hybrid Energy Storage System Based on Dynamic Programming Algorithm. *E3S Web Conf.* **2021**, *231*, 01001, doi:10.1051/e3sconf/202123101001.

77. Moss, J.B. Computational and Experimental Studies on Energy Storage Materials and Electrocatalysts., doi:10.26076/ER73-DY50.
78. Vanderbruggen, A. Lithium Ion Batteries Recycling with Froth Flotation - A Study on Characterization and Liberation Strategies. PhD Thesis, Aalto University, 2022.
79. Marvin Messing Advanced Characterization of Battery Cell Dynamics. PhD Thesis, McMaster University, 2021.
80. Marie-Therese von Srbik Advanced Lithium-Ion Battery Modelling for Automotive Applications. PhD Thesis, Imperial College London, 2015.
81. Claudio Brivio Battery Energy Storage Systems: Modelling, Applications and Design Criteria. PhD Thesis, POLITECNICO DI MILANO, 2017.
82. Christian Achim Hellwig Modeling, Simulation and Experimental Investigation of the Thermal and Electrochemical Behavior of a LiFePO₄-Based Lithium-Ion Battery. PhD Thesis, Universität Stuttgart, 2013.
83. Marc Dylan Berliner Simulating, Controlling, and Understanding Lithium-Ion Battery Models. PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2023.
84. Rutooj D. Deshpande Understanding and Improving Lithium Ion Batteries through Mathematical Modeling and Experiments. PhD Thesis, University of Kentucky, 2011.
85. Trevisanello, E.; Ruess, R.; Conforto, G.; Richter, F.H.; Janek, J. Polycrystalline and Single Crystalline NCM Cathode Materials—Quantifying Particle Cracking, Active Surface Area, and Lithium Diffusion. *Advanced Energy Materials* **2021**, *11*, 2003400, doi:10.1002/aenm.202003400.
86. Gheyntzadeh, M.; Baghban, A.; Habibzadeh, S.; Mohaddespour, A.; Abida, O. Insights into the Estimation of Capacitance for Carbon-Based Supercapacitors. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 5479–5486, doi:10.1039/D0RA09837J.
87. Liu, Y.; Ma, C.; Wang, K.; Chen, J. Recent Advances in Porous Carbons for Electrochemical Energy Storage. *New Carbon Materials* **2023**, *38*, 1–15, doi:10.1016/S1872-5805(23)60710-3.
88. Kartsonakis, I.A. Special Issue on “Phase Change Materials: Design and Applications.” *Applied Sciences* **2022**, *12*, 7770, doi:10.3390/app12157770.
89. Diudea, M.V. Counting Polynomials in Tori $T(4,4)S[c,n]$. *Acta Chim. Slov.* **2010**, *57*, 551–558.
90. Eliasi, M.; Taeri, B. Extension of the Wiener Index and Wiener Polynomial. *Appl. Math. Lett.* **2008**, *21*, 916–921, doi:10.1016/j.aml.2007.10.001.
91. Parveen, S.; Awan, N.U.H.; Farooq, F.B.; Hussain, S. Topological Descriptors and QSPR Models of Drugs Used in Blood Cancer. *Punjab Univ. J. Math.* **2023**, *55*, 27–43, doi:10.52280/pujm.2023.550103.
92. Alviso, D.; Aguerre, H.; Nigro, N.; Artana, G. Prediction of the Physico-Chemical Properties of Vegetable Oils Using Optimal Non-Linear Polynomials. *Fuel* **2023**, *350*, 128868, doi:10.1016/j.fuel.2023.128868.
93. Calingaert, G.; Hladky, J.W. A Method of Comparison and Critical Analysis of the Physical Properties of Homologs and Isomers. The Molecular Volume of Alkanes *. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 153–157, doi:10.1021/ja01292a044.
94. Kurtz, S.S.; Lipkin, M.R. Molecular Volume of Saturated Hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem.* **1941**, *33*, 779–786, doi:10.1021/ie50378a021.
95. Wiener, H. Structural Determination of Paraffin Boiling Points. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 17–20, doi:10.1021/ja01193a005.
96. Liu, J.-B.; Javed, S.; Javaid, M.; Shabbir, K. Computing First General Zagreb Index of Operations on Graphs. *IEEE Access* **2019**, *7*, 47494–47502, doi:10.1109/ACCESS.2019.2909822.
97. *Chemical Graph Theory: Introduction and Fundamentals*; Bonchev, D., Rouvray, D.H., Eds.; Mathematical chemistry; Abacus Press: New York, 1991; ISBN 978-0-85626-454-2.

98. Dalton, J.; Scatgerood, T.; Thorpe, T.E. *A New System of Chemical Philosophy*; Printed by S. Russell ... for R. Bickerstaff, ... London: Manchester, 1808;
99. Wollaston, W.H. On Super-Acid and Sub-Acid Salts. *Philos. Trans. R. Soc. Lond., B, Biol. Sci.* **1808**, 98, 96–102.
100. Kopp, H. Ueber den Zusammenhang zwischen der chemischen Constitution und einigen physikalischen Eigenschaften bei flüssigen Verbindungen. *Ann. Chem. Pharm.* **1844**, 50, 71–144, doi:10.1002/jlac.18440500105.
101. Cayley LVII. *On the Mathematical Theory of Isomers. Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1874**, 47, 444–447, doi:10.1080/14786447408641058.
102. Cayley, E. Ueber Die Analytischen Figuren, Welche in Der Mathematik Bäume Genannt Werden Und Ihre Anwendung Auf Die Theorie Chemischer Verbindungen. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1875**, 8, 1056–1059, doi:10.1002/cber.18750080252.
103. Sylvester, J.J. On an Application of the New Atomic Theory to the Graphical Representation of the Invariants and Covariants of Binary Quantics, with Three Appendices. *Am. J. Math.* **1878**, 1, 64, doi:10.2307/2369436.
104. Pólya, G. Kombinatorische Anzahlbestimmungen Für Gruppen, Graphen Und Chemische Verbindungen. *Acta Math.* **1937**, 68, 145–254, doi:10.1007/BF02546665.
105. Platt, J.R. Prediction of Isomeric Differences in Paraffin Properties. *J. Phys. Chem.* **1952**, 56, 328–336, doi:10.1021/j150495a009.
106. Platt, J.R. Influence of Neighbor Bonds on Additive Bond Properties in Paraffins. *J. Chem. Phys.* **1947**, 15, 419–420, doi:10.1063/1.1746554.
107. Gordon, M.; Scantlebury, G.R. Non-Random Polycondensation: Statistical Theory of the Substitution Effect. *Trans. Faraday Soc.* **1964**, 60, 604, doi:10.1039/tf9646000604.
108. Hosoya, H. Topological Index. A Newly Proposed Quantity Characterizing the Topological Nature of Structural Isomers of Saturated Hydrocarbons. *BCSJ* **1971**, 44, 2332–2339, doi:10.1246/bcsj.44.2332.
109. Gutman, I.; Ruščić, B.; Trinajstić, N.; Wilcox, C.F. Graph Theory and Molecular Orbitals. XII. Acyclic Polyenes. *J. Chem. Phys.* **1975**, 62, 3399–3405, doi:10.1063/1.430994.
110. Balaban, A.T. Chemical Graphs: XXXIV. Five New Topological Indices for the Branching of Tree-like Graphs [1]. *Theoret. Chim. Acta* **1979**, 53, 355–375, doi:10.1007/BF00555695.
111. Bonchev, D.; Balaban, A.T.; Mekenyan, O. Generalization of the Graph Center Concept, and Derived Topological Centric Indexes. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1980**, 20, 106–113, doi:10.1021/ci60022a011.
112. Bonchev, D.; Balaban, A.T.; Randić, M. The Graph Center Concept for Polycyclic Graphs. *Int. J. Quantum Chem.* **1981**, 19, 61–82, doi:10.1002/qua.560190107.
113. Bonchev, D.; Mekenyan, O.; Balaban, A.T. Iterative Procedure for the Generalized Graph Center in Polycyclic Graphs. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1989**, 29, 91–97, doi:10.1021/ci00062a007.
114. Schultz, H.P. Topological Organic Chemistry. 1. Graph Theory and Topological Indices of Alkanes. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1989**, 29, 227–228, doi:10.1021/ci00063a012.
115. Schultz, H.P.; Schultz, E.B.; Schultz, T.P. Topological Organic Chemistry. 2. Graph Theory, Matrix Determinants and Eigenvalues, and Topological Indexes of Alkanes. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1990**, 30, 27–29, doi:10.1021/ci00065a007.
116. Randić, M. Characterization of Molecular Branching. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6609–6615, doi:10.1021/ja00856a001.
117. Kier, L.B.; Hall, L.H. *Molecular Connectivity in Structure-Activity Analysis*; Chemometrics series; Research Studies Press; Wiley: Letchworth, Hertfordshire, England; New York, 1986; ISBN 978-0-471-90983-5.

118. Kier, L.B.; Hall, L.H. *Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research*; Medicinal chemistry; Academic Press: New York, 1976; ISBN 978-0-12-406560-4.
119. Kier, L.B.; Hall, L.H.; Murray, W.J.; Randi, M. Molecular Connectivity I: Relationship to Nonspecific Local Anesthesia. *J. Pharm. Sci.* **1975**, *64*, 1971–1974, doi:10.1002/jps.2600641214.
120. Kier, L.B.; Murray, W.J.; Randić, M.; Hall, L.H. Molecular Connectivity V: Connectivity Series Concept Applied to Density. *J. Pharm. Sci.* **1976**, *65*, 1226–1230, doi:10.1002/jps.2600650824.
121. Bonchev, D.; Trinajstić, N. Information Theory, Distance Matrix, and Molecular Branching. *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 4517–4533, doi:10.1063/1.434593.
122. Merrifield, R.E.; Simmons, H.E. The Structures of Molecular Topological Spaces. *Theoret. Chim. Acta* **1980**, *55*, 55–75, doi:10.1007/BF00551410.
123. Merrifield, R.E.; Simmons, H.E. Enumeration of Structure-Sensitive Graphical Subsets: Calculations. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1981**, *78*, 1329–1332.
124. Merrifield, R.E.; Simmons, H.E. Enumeration of Structure-Sensitive Graphical Subsets: Theory. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1981**, *78*, 692–695.
125. Bonchev, D.; Mekenyan, O.V.; Trinajstić, N. Isomer Discrimination by Topological Information Approach. *J. Comput. Chem.* **1981**, *2*, 127–148, doi:10.1002/jcc.540020202.
126. Balaban, A.T. Highly Discriminating Distance-Based Topological Index. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *89*, 399–404, doi:10.1016/0009-2614(82)80009-2.
127. Basak, S.C.; Magnuson, V.R. Molecular Topology and Narcosis. A Quantitative Structure-Activity Relationship (QSAR) Study of Alcohols Using Complementary Information Content (CIC). *Arzneimittelforschung* **1983**, *33*, 501–503.
128. Bertz, S.H. Branching in Graphs and Molecules. *Discrete Appl. Math.* **1988**, *19*, 65–83, doi:10.1016/0166-218X(88)90006-6.
129. Kier, L.B.; Hall, L.H. An Electrotopological-State Index for Atoms in Molecules. *Pharm. Res.* **1990**, *7*, 801–807, doi:10.1023/a:1015952613760.
130. Hall, L.H.; Kier, L.B. Electrotopological State Indices for Atom Types: A Novel Combination of Electronic, Topological, and Valence State Information. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1995**, *35*, 1039–1045, doi:10.1021/ci00028a014.
131. Lovász, L.; Pelikán, J. On the Eigenvalues of Trees. *Period. Math. Hung.* **1973**, *3*, 175–182, doi:10.1007/BF02018473.
132. Filip, P.A.; Balaban, T.-S.; Balaban, A.T. A New Approach for Devising Local Graph Invariants: Derived Topological Indices with Low Degeneracy and Good Correlation Ability. *J. Math. Chem.* **1987**, *1*, 61–83, doi:10.1007/BF01205338.
133. Historical Development of Topological Indices. In *Topological Indices and Related Descriptors in QSAR and QSPAR*; Devillers, J., Balaban, A.T., Eds.; CRC Press, 2000; pp. 31–68 ISBN 978-0-429-18059-0.
134. Gutman, I. Degree-Based Topological Indices. *Croat. Chem. Acta* **2013**, *86*, 351–361, doi:10.5562/cca2294.
135. Ghorbani, M.; Hosseinzadeh, M.A. The Third Version Of Zagreb Index. *Discrete Math. Algorithm. Appl.* **2013**, *05*, 1350039, doi:10.1142/S1793830913500390.
136. Gao, W.; Farahani, M.R.; Jamil, M.K. The Eccentricity Version of Atom-Bond Connectivity Index of Linear Polycene Parallelogram Benzenoid $ABC_5(P(n,n))$. *Acta Chim. Slov.* **2016**, *63*, 376–379, doi:10.17344/acsi.2016.2378.
137. Hosamani, S.M. Computing Sanskruti Index of Certain Nanostructures. *J. Appl. Math. Comput.* **2017**, *54*, 425–433, doi:10.1007/s12190-016-1016-9.

138. Gao, W.; Wang, Y.; Wang, W.; Shi, L. The First Multiplication Atom-Bond Connectivity Index of Molecular Structures in Drugs. *Saudi Pharm J.* **2017**, *25*, 548–555, doi:10.1016/j.jsps.2017.04.021.
139. Kulli, V.R. Product Connectivity Leap Index and ABC Leap Index of Helm Graphs. *APAM* **2018**, *18*, 189–192, doi:10.22457/apam.v18n2a8.
140. Mondal, S.; De, N.; Pal, A. On Neighborhood Zagreb Index of Product Graphs. *J. Mol. Struct.* **2021**, *1223*, 129210, doi:10.1016/j.molstruc.2020.129210.
141. Gao, W.; Wang, W. Second Atom-Bond Connectivity Index of Special Chemical Molecular Structures. *J. Chem.* **2014**, *2014*, 1–8, doi:10.1155/2014/906254.
142. Ali, P.; Kirmani, S.A.K.; Al Rugaie, O.; Azam, F. Degree-Based Topological Indices and Polynomials of Hyaluronic Acid-Curcumin Conjugates. *Saudi Pharm J.* **2020**, *28*, 1093–1100, doi:10.1016/j.jsps.2020.07.010.
143. Mondal, S.; De, N.; Pal, A. Topological Indices of Some Chemical Structures Applied for the Treatment of COVID-19 Patients. *Polycycl. Aromat. Compd.* **2022**, *42*, 1220–1234, doi:10.1080/10406638.2020.1770306.
144. Arockiaraj, M.; Clement, J.; Balasubramanian, K. Analytical Expressions for Topological Properties of Polycyclic Benzenoid Networks. *J. Chemom.* **2016**, *30*, 682–697, doi:10.1002/cem.2851.
145. Ghosh, T.; Mondal, S.; Mondal, S.; Mandal, B. Distance Numbers and Wiener Indices of IPR Fullerenes with Formula $C_{10(n-2)}$ ($n \geq 8$) in Analytical Forms. *Chem. Phys. Lett.* **2018**, *701*, 72–80, doi:10.1016/j.cplett.2018.04.039.
146. Arockiaraj, M.; Clement, J.; Paul, D.; Balasubramanian, K. Quantitative Structural Descriptors of Sodalite Materials. *J. Mol. Struct.* **2021**, *1223*, 128766, doi:10.1016/j.molstruc.2020.128766.
147. Arockiaraj, M.; Clement, J.; Paul, D.; Balasubramanian, K. Relativistic Distance-Based Topological Descriptors of Linde Type A Zeolites and Their Doped Structures with Very Heavy Elements. *Mol. Phys.* **2021**, *119*, e1798529, doi:10.1080/00268976.2020.1798529.
148. Brito, D.; Marquez, E.; Rosas, F.; Rosas, E. Predicting New Potential Antimalarial Compounds by Using Zagreb Topological Indices. *AIP Adv.* **2022**, *12*, 045017, doi:10.1063/5.0089325.
149. Diudea, M.V.; Gutman, I.; Jäntschi, L. *Molecular Topology*; 2nd ed.; Nova Science Publishers: Hauppauge, NY, USA, 2002; ISBN 978-1-56072-957-0.
150. Park, J.; Moon, J.; Kim, C.; Kang, J.H.; Lim, E.; Park, J.; Lee, K.J.; Yu, S.-H.; Seo, J.-H.; Lee, J.; et al. Graphene Quantum Dots: Structural Integrity and Oxygen Functional Groups for High Sulfur/Sulfide Utilization in Lithium Sulfur Batteries. *NPG Asia Mater* **2016**, *8*, e272–e272, doi:10.1038/am.2016.61.
151. Attanayake, N.H.; Liang, Z.; Wang, Y.; Kaur, A.P.; Parkin, S.R.; Mobley, J.K.; Ewoldt, R.H.; Landon, J.; Odom, S.A. Dual Function Organic Active Materials for Nonaqueous Redox Flow Batteries. *Mater. Adv.* **2021**, *2*, 1390–1401, doi:10.1039/D0MA00881H.
152. Gong, Y.; Gu, L. Degrees of Freedom for Energy Storage Material. *Carbon Energy* **2022**, *4*, 633–644, doi:10.1002/cey2.195.
153. Lang, S.; Yu, S.-H.; Feng, X.; Krumov, M.R.; Abruña, H.D. Understanding the Lithium–Sulfur Battery Redox Reactions via Operando Confocal Raman Microscopy. *Nat Commun* **2022**, *13*, 4811, doi:10.1038/s41467-022-32139-w.
154. Manzi, J.; Paolone, A.; Palumbo, O.; Corona, D.; Massaro, A.; Cavaliere, R.; Muñoz-García, A.B.; Trequatrini, F.; Pavone, M.; Brutti, S. Monoclinic and Orthorhombic NaMnO_2 for Secondary Batteries: A Comparative Study. *Energies* **2021**, *14*, 1230, doi:10.3390/en14051230.
155. Liang, X.; Li, S.; Yang, G.; Wu, X.; Huang, D.; Ning, Y.; Luo, J.; Fang, Z. High Lithium-Ion Conductivity in All-Solid-State Lithium Batteries by Sb Doping LLZO. *Appl. Phys. A* **2022**, *128*, 4, doi:10.1007/s00339-021-05128-x.

156. Ge, L.; Liu, T.; Zhang, Y.; Liu, H. Characterization and Comparison of Organic Functional Groups Effects on Electrolyte Performance for Vanadium Redox Flow Battery. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2023**, *17*, 1221–1230, doi:10.1007/s11705-023-2298-8.
157. Zhang, Z.; Gu, Z.; Zhang, C.; Li, J.; Wang, C. Sodium-Ion Capacitors: Recent Development in Electrode Materials. *Batteries & Supercaps* **2021**, *4*, 1680–1700, doi:10.1002/batt.202100042.
158. Tuo, K.; Yin, F.; Mi, F.; Sun, C. Elucidating the Diffusion Pathway of Lithium Ions in Superionic Halide Solid Electrolytes Li₂+Hf₁-In Cl₆ for All-Solid-State Lithium-Metal Based Batteries. *Journal of Energy Chemistry* **2023**, *87*, 12–23, doi:10.1016/j.jechem.2023.08.016.
159. Sun, G.; Yang, D.; Zhang, Z.; Wang, Y.; Lu, W.; Feng, M. Oxygen Vacancy-Rich MoO₃ Nanorods as Photocatalysts for Photo-Assisted Li–O₂ Batteries. *Journal of Advanced Ceramics* **2023**, *12*, 747–759, doi:10.26599/JAC.2023.9220717.
160. Yang, S.; Zhang, S.; Dong, W.; Xia, Y. Purification Mechanism of Microcrystalline Graphite and Lithium Storage Properties of Purified Graphite. *Mater. Res. Express* **2022**, *9*, 025505, doi:10.1088/2053-1591/ac513f.
161. Gazda, M.; Kusz, B.; Płóczak, P.; Molin, S.; Jasinski, P. Chemical Interaction between Perovskite La_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃ and Super-Ionic Zr_{0.84}Y_{0.16}O_x. *Acta Phys. Pol. A* **2008**, *114*, 135–141, doi:10.12693/APhysPolA.114.135.
162. Metal-Organic Framework MIL-53(Fe) as a Highly Efficient Reusable Catalyst for the Synthesis of 2-Aryl-1H-Benzimidazole. *Chem. Methodol.* **2019**, *3*, 768–776, doi:10.33945/SAMI/CHEMM.2019.6.8.
163. Chen, J.; Lee, P.S. Electrochemical Supercapacitors: From Mechanism Understanding to Multifunctional Applications. *Advanced Energy Materials* **2021**, *11*, 2003311, doi:10.1002/aenm.202003311.
164. Tang, Z.; Wang, S.; Liao, J.; Wang, S.; He, X.; Pan, B.; He, H.; Chen, C. Facilitating Lithium-Ion Diffusion in Layered Cathode Materials by Introducing Li⁺/Ni²⁺ Antisite Defects for High-Rate Li-Ion Batteries. *Research* **2019**, *2019*, 2019/2198906, doi:10.34133/2019/2198906.
165. Kong, F.; Cui, X.; Huang, Y.; Yao, H.; Chen, Y.; Tian, H.; Meng, G.; Chen, C.; Chang, Z.; Shi, J. N-Doped Carbon Electrocatalyst: Marked ORR Activity in Acidic Media without the Contribution from Metal Sites? *Angewandte Chemie* **2022**, *134*, e202116290, doi:10.1002/ange.202116290.
166. Goel, N.; Kushwaha, A.; Kumar, M. Two-Dimensional MXenes: Recent Emerging Applications. *RSC Adv.* **2022**, *12*, 25172–25193, doi:10.1039/D2RA04354H.
167. Ding, Y.; Zhang, C.; Zhang, L.; Zhou, Y.; Yu, G. Molecular Engineering of Organic Electroactive Materials for Redox Flow Batteries. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 69–103, doi:10.1039/C7CS00569E.
168. Yano, M.; Suzuki, S.; Miyayama, M.; Ohgaki, M. Electrochemical Properties of Layer-Structured H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ for Electrochemical Capacitors in Alkaline Aqueous Solutions. *Journal of Asian Ceramic Societies* **2013**, *1*, 71–76, doi:10.1016/j.jascer.2013.03.006.
169. Mahato, N.; Mohapatra, D.; Cho, M.H.; Ahn, K.S. Semi-Polycrystalline–Polyaniline Empowered Electrochemical Capacitor. *Energies* **2022**, *15*, 2001, doi:10.3390/en15062001.
170. Kim, J.; Chae, O.B.; Lucht, B.L. Perspective—Structure and Stability of the Solid Electrolyte Interphase on Silicon Anodes of Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168*, 030521, doi:10.1149/1945-7111/abe984.
171. Zhen, C.; Wu, T.; Chen, R.; Wang, L.; Liu, G.; Cheng, H.-M. Strategies for Modifying TiO₂ Based Electron Transport Layers to Boost Perovskite Solar Cells. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 4586–4618, doi:10.1021/acssuschemeng.8b06580.
172. Joița, D.-M.; Tomescu, M.A.; Jäntschi, L. Counting Polynomials in Chemistry: Past, Present, and Perspectives. *Symmetry* **2023**, *15*, 1815, doi:10.3390/sym15101815.

173. Hosoya, H. On Some Counting Polynomials in Chemistry. *Discrete Appl. Math.* **1988**, *19*, 239–257, doi:10.1016/0166-218X(88)90017-0.
174. Diudea, M.V. Omega Polynomial in Twisted/Chiral Polyhex Tori. *J. Math. Chem.* **2009**, *45*, 309–315, doi:10.1007/s10910-008-9407-2.
175. Müller, J. On the Multiplicity-Free Actions of the Sporadic Simple Groups. *J. Algebra* **2008**, *320*, 910–926, doi:10.1016/j.jalgebra.2008.01.040.
176. Fujita, S. Symmetry-Itemized Enumeration of Cubane Derivatives as Three-Dimensional Entities by the Fixed-Point Matrix Method of the USCI Approach. *BCSJ* **2011**, *84*, 1192–1207, doi:10.1246/bcsj.20110195.
177. Jäntschi, L.; Bolboacă, S.D. Counting Polynomials. In *New Frontiers in Nanochemistry*; Putz, M.V., Ed.; Apple Academic Press: Includes bibliographical references and indexes. | Contents: Volume 1. Structural nanochemistry – Volume 2. Topological nanochemistry – Volume 3. Sustainable nanochemistry., 2020; pp. 141–148 ISBN 978-0-429-02294-4.
178. Bolboacă, S.-D.; Jäntschi, L. How Good Can the Characteristic Polynomial Be for Correlations? *Int. J. Mol. Sci.* **2007**, *8*, 335–345, doi:10.3390/i8040335.
179. Jäntschi, L.; Bălan, M.C.; Bolboacă, S.-D. Counting Polynomials on Regular Iterative Structures. *Appl. Med. Inform.* **2009**, *24*, 67–95.
180. Gutman, I. Graphs and Graph Polynomials of Interest in Chemistry. In *Graph-Theoretic Concepts in Computer Science*; Tinhofer, G., Schmidt, G., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, 1987; Vol. 246, pp. 177–187 ISBN 978-3-540-17218-5.
181. Mauri, A.; Consonni, V.; Todeschini, R. Molecular Descriptors. In *Handbook of Computational Chemistry*; Leszczynski, J., Kaczmarek-Kedziera, A., Puzyn, T., G. Papadopoulos, M., Reis, H., K. Shukla, M., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2017; pp. 2065–2093 ISBN 978-3-319-27281-8.
182. Hoffman, K.; Kunze, R.A. *Linear Algebra*; 2d ed.; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, N.J, 1971; ISBN 978-0-13-536797-1.
183. Diudea, M.V.; Cigher, S.; Vizitiu, A.E.; Florescu, M.S.; John, P.E. Omega Polynomial and Its Use in Nanostructure Description. *J. Math. Chem.* **2009**, *45*, 316–329, doi:10.1007/s10910-008-9408-1.
184. [Http://L.Academicdirect.Org/Fundamentals/Graphs/Polynomials/](http://L.Academicdirect.Org/Fundamentals/Graphs/Polynomials/).
185. [Https://Www.123calculus.Com/En/Matrix-Permanent-Page-1-35-160.Html](https://Www.123calculus.Com/En/Matrix-Permanent-Page-1-35-160.Html).
186. [Https://Matrixcalc.Org/](https://Matrixcalc.Org/).
187. [Https://Matrix.Reshish.Com/Determinant.Php](https://Matrix.Reshish.Com/Determinant.Php).
188. Rouvray, D.H. Graph Theory in Chemistry. *R. Inst. Chem., Rev.* **1971**, *4*, 173, doi:10.1039/rr9710400173.
189. Rouvray, D.H. The Search for Useful Topological Indices in Chemistry: Topological Indices Promise to Have Far-Reaching Applications in Fields as Diverse as Bonding Theory, Cancer Research, and Drug Design. *Am. Sci.* **1973**, *61*, 729–735.
190. Rask, A.E.; Huntington, L.; Kim, S.; Walker, D.; Wildman, A.; Wang, R.; Hazel, N.; Judi, A.; Pegg, J.T.; Jha, P.K.; et al. Massively Parallel Quantum Chemistry: PFAS on over 1 Million Cloud vCPUs. **2023**, doi:10.48550/ARXIV.2307.10675.
191. Houston, P.L.; Qu, C.; Yu, Q.; Conte, R.; Nandi, A.; Li, J.K.; Bowman, J.M. PESPIP: Software to Fit Complex Molecular and Many-Body Potential Energy Surfaces with Permutationally Invariant Polynomials. *J. Chem. Phys.* **2023**, *158*, 044109, doi:10.1063/5.0134442.
192. Li, Z.; Omidvar, N.; Chin, W.S.; Robb, E.; Morris, A.; Achenie, L.; Xin, H. Machine-Learning Energy Gaps of Porphyrins with Molecular Graph Representations. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 4571–4578, doi:10.1021/acs.jpca.8b02842.

193. Dou, B.; Zhu, Z.; Merkurjev, E.; Ke, L.; Chen, L.; Jiang, J.; Zhu, Y.; Liu, J.; Zhang, B.; Wei, G.-W. Machine Learning Methods for Small Data Challenges in Molecular Science. *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 8736–8780, doi:10.1021/acs.chemrev.3c00189.
194. Wang, T.Y.; Neville, S.; Schuurman, M. Machine Learning Seams of Conical Intersection: A Characteristic Polynomial Approach. *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, *14*, 7780–7786, doi:10.1021/acs.jpcclett.3c01649.
195. El-Basil, S. Caterpillar (Gutman) Trees in Chemical Graph Theory. In *Advances in the Theory of Benzenoid Hydrocarbons*; Gutman, I., Cyvin, S.J., Eds.; Topics in Current Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1990; Vol. 153, pp. 273–289 ISBN 978-3-540-51505-0.
196. Knop, J.V.; Trinajstić, N. Chemical Graph Theory. II. On the Graph Theoretical Polynomials of Conjugated Structures. *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *18*, 503–520, doi:10.1002/qua.560180853.
197. Joiţa, D.-M.; Jäntsch, L. Extending the Characteristic Polynomial for Characterization of C₂₀ Fullerene Congeners. *Mathematics* **2017**, *5*, 84, doi:10.3390/math5040084.
198. Trinajstić, N. *Chemical Graph Theory*; 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton Florida USA, 1992; ISBN 978-0-8493-4256-1.
199. Liu, S.; Zhang, H. On the Characterizing Properties of the Permanent Polynomials of Graphs. *Linear Algebra Appl.* **2013**, *438*, 157–172, doi:10.1016/j.laa.2012.08.026.
200. Ghosh, P.; Mandal, B. Formulas for the Characteristic Polynomial Coefficients of the Pendant Graphs of Linear Chains, Cycles and Stars. *Mol. Phys.* **2014**, *112*, 1021–1029, doi:10.1080/00268976.2013.828108.
201. Ghosh, P.; Klein, D.J.; Mandal, B. Analytical Eigenspectra of Alternant Edge-Weighted Graphs of Linear Chains and Cycles: Some Applications. *Mol. Phys.* **2014**, *112*, 2093–2106, doi:10.1080/00268976.2014.886737.
202. Mondal, S.; Mandal, B. Procedures for Obtaining Characteristic Polynomials of the Kinetic Graphs of Reversible Reaction Networks. *BCSJ* **2018**, *91*, 700–709, doi:10.1246/bcsj.20170381.
203. Mondal, S.; Mandal, B. Sum of Characteristic Polynomial Coefficients of Cycloparaphenylene Graphs as Topological Index. *Mol. Phys.* **2020**, *118*, e1685693, doi:10.1080/00268976.2019.1685693.
204. Gutman, I.; Vidović, D.; Furtula, B. Coulson Function and Hosoya Index. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *355*, 378–382, doi:10.1016/S0009-2614(02)00291-9.
205. Cash, G.G. Coulson Function and Hosoya Index: Extension of the Relationship to Polycyclic Graphs and to New Types of Matching Polynomials. *J. Math. Chem.* **2005**, *37*, 117–125, doi:10.1007/s10910-004-1444-x.
206. Cash Immanants and Immanantal Polynomials of Chemical Graphs. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2003**, *43*, 1942–1946, doi:10.1021/ci0293238.
207. Deford, D. *An Application of the Permanent-Determinant Method: Computing the Z-Index of Trees*; Technical Report Series; Washington State University: Pullman, 2013;
208. Cash, G.G. The Permanent Polynomial. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2000**, *40*, 1203–1206, doi:10.1021/ci000031d.
209. Li, W.; Qin, Z.; Zhang, H. Extremal Hexagonal Chains with Respect to the Coefficients Sum of the Permanent Polynomial. *Appl. Math. Comput.* **2016**, *291*, 30–38, doi:10.1016/j.amc.2016.06.025.
210. Li, S.; Wei, W. Extremal Octagonal Chains with Respect to the Coefficients Sum of the Permanent Polynomial. *Appl. Math. Comput.* **2018**, *328*, 45–57, doi:10.1016/j.amc.2018.01.033.
211. Wei, W.; Li, S. Extremal Phenylene Chains with Respect to the Coefficients Sum of the Permanent Polynomial, the Spectral Radius, the Hosoya Index and the Merrifield–Simmons Index. *Discrete Appl. Math.* **2019**, *271*, 205–217, doi:10.1016/j.dam.2019.07.024.
212. Wu, T.; Lai, H.-J. On the Permanent Sum of Graphs. *Appl. Math. Comput.* **2018**, *331*, 334–340, doi:10.1016/j.amc.2018.03.026.

213. Huo, Y.; Liang, H.; Bai, F. An Efficient Algorithm for Computing Permanent Polynomials of Graphs. *Comput. Phys. Commun.* **2006**, *175*, 196–203, doi:10.1016/j.cpc.2006.03.002.
214. Botti, P.; Merris, R. Almost All Trees Share a Complete Set of Immanantal Polynomials. *J. Graph. Theory.* **1993**, *17*, 467–476, doi:10.1002/jgt.3190170404.
215. Randić, M.; Barysz, M.; Nowakowski, J.; Nikolić, S.; Trinajstić, N. Isospectral Graphs Revisited. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1989**, *185*, 95–121, doi:10.1016/0166-1280(89)85008-0.
216. Jiang, Y.; Liang, C. On Endospectral Bipartite Graphs. *Croat. Chem. Acta* **1995**, *68*, 343–357.
217. *The Unitary Group for the Evaluation of Electronic Energy Matrix Elements*; Hinze, J., Ed.; Lecture Notes in Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1981; Vol. 22; ISBN 978-3-540-10287-8.
218. Heidar-Zadeh, F.; Ayers, P.W.; Verstraelen, T.; Vinogradov, I.; Vöhringer-Martinez, E.; Bultinck, P. Information-Theoretic Approaches to Atoms-in-Molecules: Hirshfeld Family of Partitioning Schemes. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 4219–4245, doi:10.1021/acs.jpca.7b08966.
219. Tomescu, M.A.; Jäntschi, L.; Rotaru, D.I. Figures of Graph Partitioning by Counting, Sequence and Layer Matrices. *Mathematics* **2021**, *9*, 1419, doi:10.3390/math9121419.
220. Chen, X.; Liu, M.; Gao, J. CARNOT: A Fragment-Based Direct Molecular Dynamics and Virtual-Reality Simulation Package for Reactive Systems. *J. Chem. Theory Comput.* **2022**, *18*, 1297–1313, doi:10.1021/acs.jctc.1c01032.
221. Lagrange, J.-L. Sur l'équation Séculaire de La Lune. *Mémoire de l'Académie royale des sciences de Paris* **1773**.
222. Hückel, E. Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem: I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen. *Z. Physik* **1931**, *70*, 204–286, doi:10.1007/BF01339530.
223. Hartree, D.R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* **1928**, *24*, 89–110, doi:10.1017/S0305004100011919.
224. Hartree, D.R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion. *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* **1928**, *24*, 111–132, doi:10.1017/S0305004100011920.
225. Fock, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Physik* **1930**, *61*, 126–148, doi:10.1007/BF01340294.
226. Fock, V. „Selfconsistent field“ mit Austausch für Natrium. *Z. Physik* **1930**, *62*, 795–805, doi:10.1007/BF01330439.
227. de Laplace, P.S. *Additions Aux Recherches Sur Le Calcul Intégral et Sur Le Système Du Monde*; 1772;
228. Cauchy, A. Sur l'équation à l'aide de Laquelle on Détermine Les Inégalités Séculaires Des Mouvements Des Planets. *Exerc. Math* **1829**, *4*, 140–160.
229. Slater, J.C. The Theory of Complex Spectra. *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 1293–1322, doi:10.1103/PhysRev.34.1293.
230. Self-Consistent Field, with Exchange, for Beryllium. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1935**, *150*, 9–33, doi:10.1098/rspa.1935.0085.
231. Sylvester, J. On the Theorem Connected with Newton's Rule for the Discovery of Imaginary Roots of Equations. *Messenger Math* **1880**, *9*, 71–84.
232. Godsil, C.D.; Gutman, I. On the Theory of the Matching Polynomial. *J. Graph. Theory.* **1981**, *5*, 137–144, doi:10.1002/jgt.3190050203.
233. Godsil, C.D. Algebraic Matching Theory. *Electron. J. Combin.* **1995**, *2*, R8, doi:10.37236/1202.
234. Ramaraj, R.; Balasubramanian, K. Computer Generation of Matching Polynomials of Chemical Graphs and Lattices. *J Comput Chem* **1985**, *6*, 122–141, doi:10.1002/jcc.540060207.
235. Curticapean, R. Counting Matchings of Size k Is $\sharp W[1]$ -Hard. In *Automata, Languages, and Programming*; Fomin, F.V., Freivalds, R., Kwiatkowska, M., Peleg, D., Eds.; Lecture Notes in Computer

- Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013; Vol. 7965, pp. 352–363 ISBN 978-3-642-39205-4.
236. Schöning, U. Graph Isomorphism Is in the Low Hierarchy. *Journal of Computer and System Sciences* **1988**, 37, 312–323, doi:10.1016/0022-0000(88)90010-4.
237. King, R.B. Applications of Graph Theory and Topology for the Study of Aromaticity in Inorganic Compounds. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1992**, 32, 42–47, doi:10.1021/ci00005a007.
238. Santos, J.C.; Andres, J.; Aizman, A.; Fuentealba, P. An Aromaticity Scale Based on the Topological Analysis of the Electron Localization Function Including σ and π Contributions. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, 1, 83–86, doi:10.1021/ct0499276.
239. Herndon, W.C. Structure-Resonance Theory for Pericyclic Transition States. *J. Chem. Educ.* **1981**, 58, 371, doi:10.1021/ed058p371.
240. Bruderer, M.; Contreras-Pulido, L.D.; Thaller, M.; Sironi, L.; Obreschkow, D.; Plenio, M.B. Inverse Counting Statistics for Stochastic and Open Quantum Systems: The Characteristic Polynomial Approach. *New J. Phys.* **2014**, 16, 033030, doi:10.1088/1367-2630/16/3/033030.
241. Arguin, L.-P.; Belius, D.; Bourgade, P. Maximum of the Characteristic Polynomial of Random Unitary Matrices. *Commun. Math. Phys.* **2017**, 349, 703–751, doi:10.1007/s00220-016-2740-6.
242. Lita Da Silva, J. On the Characteristic Polynomial, Eigenvectors and Determinant of Heptadiagonal Matrices. *Linear and Multilinear Algebra* **2017**, 65, 1852–1866, doi:10.1080/03081087.2016.1258034.
243. Von Collatz, L.; Sinogowitz, U. Spektren endlicher grafen: Wilhelm Blaschke zum 70. Geburtstag gewidmet. *Abh.Math.Semin.Univ.Hambg.* **1957**, 21, 63–77, doi:10.1007/BF02941924.
244. Sloane, N.; Plouffe, S. Number of Graphs on n Unlabeled Nodes. *A000088, Formerly M1253 N* **1996**, 479.
245. Weisstein, W. Number of Unique Characteristic Polynomials among All Simple Undirected Graphs on n Nodes. *A082104* **2003**.
246. The IUPAC International Chemical Identifier: *Chemistry International -- Newsmagazine for IUPAC* **2006**, 28, doi:10.1515/ci.2006.28.6.12.
247. Jäntschi, L.; Bolboacă, S.-D.; Furdui, C.M. Characteristic and Counting Polynomials: Modelling Nonane Isomers Properties. *Molecular Simulation* **2009**, 35, 220–227, doi:10.1080/08927020802398892.
248. Jäntschi, L. *Characteristic and Counting Polynomials of Nonane Isomers*; Academic Direct Publishing House: Cluj-Napoca, Romania, 2007; ISBN 978-973-86211-3-8.
249. *Sustainable Nanosystems Development, Properties, and Applications*; Putz, M.V., Mirica, M.C., Eds.; Advances in Chemical and Materials Engineering; IGI Global, 2017; ISBN 978-1-5225-0492-4.
250. Bolboacă, S.-D.; Jäntschi, L. Counting Distance and Szeged (on Distance) Polynomials in Dodecahedron Nano-Assemblies. In *Distance, Symmetry, and Topology in Carbon Nanomaterials*; Ashrafi, A.R., Diudea, M.V., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2016; Vol. 9, pp. 391–408 ISBN 978-3-319-31582-9.
251. Jäntschi, L. Online Calculation of Graph Polynomials Such as Counting Polynomial and Characteristic Polynomial. 2006. Available Online: [Http://L.Academicdirect.Org/Fundamentals/Graphs/Polynomials/](http://L.Academicdirect.Org/Fundamentals/Graphs/Polynomials/) (Accessed on 21 December 2023).
252. Gabor, B.M.; Vreman, P.P. Free Pascal: Open Source Compiler for Pascal and Object Pascal. 1988 (and to Date). Available Online: [Http://Freepascal.Org](http://Freepascal.Org) (Accessed on 21 December 2023).
253. Hehre, W.J.; Ditchfield, R.; Pople, J.A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *The Journal of Chemical Physics* **1972**, 56, 2257–2261, doi:10.1063/1.1677527.
254. Jäntschi, L.; Bolboacă, S.-D. Performances of Shannon's Entropy Statistic in Assessment of Distribution of Data. *Ovidius University Annals of Chemistry* **2017**, 28, 30–42, doi:10.1515/auoc-2017-0006.

255. Jäntschi, L. Tests. Available Online: [Http://L.Academicdirect.Ro/Statistics/Tests/](http://L.Academicdirect.Ro/Statistics/Tests/) (Accessed on 21 December 2023).
256. Fisher, R.A. Questions and Answers #14. *Am. Stat.* **1948**, *2*, 30–31.
257. Jäntschi, L.; Bolboacă, S.-D. Distribution Fitting 3. Analysis under Normality Assumption. *Bull. Univ. Agric. Sci. Vet. Med. Cluj-Napoca. Hort.* **2009**, *66*, 698–705.
258. Student The Probable Error of a Mean. *Biometrika* **1908**, *6*, 1, doi:10.2307/2331554.
259. Welch, B.L. The Generalization of “Student’s” Problem When Several Different Population Variances Are Involved. *Biometrika* **1947**, *34*, 28–35, doi:10.1093/biomet/34.1-2.28.
260. Sharma, E.; Panday, S.; Mittal, S.K.; Joița, D.-M.; Pruteanu, L.L.; Jäntschi, L. Derivative-Free Families of With- and Without-Memory Iterative Methods for Solving Nonlinear Equations and Their Engineering Applications. *Mathematics* **2023**, *11*, 4512, doi:10.3390/math11214512.
261. Joița, D.-M.; Tomescu, M.A.; Bălint, D.; Jäntschi, L. An Application of the Eigenproblem for Biochemical Similarity. *Symmetry* **2021**, *13*, 1849, doi:10.3390/sym13101849.
262. Huang, S.; Cole, J.M. A Database of Battery Materials Auto-Generated Using ChemDataExtractor. *Sci Data* **2020**, *7*, 260, doi:10.1038/s41597-020-00602-2.
263. Battery Data Available online: <https://www.materialsforbatteries.org/data/>.
264. Dong, R.; Pan, S.; Peng, Z.; Zhang, Y.; Yang, J. mTM-Align: A Server for Fast Protein Structure Database Search and Multiple Protein Structure Alignment. *Nucleic Acids Research* **2018**, 380–386, doi:10.1093/nar/gky430.
265. Kolodny, R.; Koehl, P.; Levitt, M. Comprehensive Evaluation of Protein Structure Alignment Methods: Scoring by Geometric Measures. *J. Mol. Biology* **2005**, *346*, 1173–1188, doi:10.1016/j.jmb.2004.12.032.
266. Terashi, G.; Takeda-Shitaka, M. CAB-Align: A Flexible Protein Structure Alignment Method Based on the Residue-Residue Contact Area. *PLoS ONE* **2015**, *10*, e0141440, doi:10.1371/journal.pone.0141440.
267. Akdel, M.; Durairaj, J.; de Ridder, D.; van Dijk, A.D.J. Caretta – A Multiple Protein Structure Alignment and Feature Extraction Suite. *Computational and Structural Biotechnology Journal* **2020**, *18*, 981–992, doi:10.1016/j.csbj.2020.03.011.
268. Holm, L. Using Dali for Protein Structure Comparison. In *Structural Bioinformatics*; Gáspári, Z., Ed.; Methods in Molecular Biology; Springer US: New York, NY, 2020; Vol. 2112, pp. 29–42 ISBN 978-1-07-160269-0.
269. Hu, J.; Liu, Z.; Yu, D.-J.; Zhang, Y. LS-Align: An Atom-Level, Flexible Ligand Structural Alignment Algorithm for High-Throughput Virtual Screening. *Bioinformatics* **2018**, *34*, 2209–2218, doi:10.1093/bioinformatics/bty081.
270. Menke, M.; Berger, B.; Cowen, L. Matt: Local Flexibility Aids Protein Multiple Structure Alignment. *PLoS Comput Biol* **2008**, *4*, 88–99, doi:10.1371/journal.pcbi.0040010.
271. Zhang, Y. TM-Align: A Protein Structure Alignment Algorithm Based on the TM-Score. *Nucleic Acids Research* **2005**, *33*, 2302–2309, doi:10.1093/nar/gki524.
272. Chen, W.; Yao, C.; Guo, Y.; Wang, Y.; Xue, Z. pmTM-Align: Scalable Pairwise and Multiple Structure Alignment with Apache Spark and OpenMP. *BMC Bioinformatics* **2020**, *21*, 426, doi:10.1186/s12859-020-03757-2.
273. Shegay, M.V.; Suplatov, D.A.; Popova, N.N.; Švedas, V.K.; Voevodin, V.V. parMATT: Parallel Multiple Alignment of Protein 3D-Structures with Translations and Twists for Distributed-Memory Systems. *Bioinformatics* **2019**, *35*, 4456–4458, doi:10.1093/bioinformatics/btz224.
274. Dong, R.; Peng, Z.; Zhang, Y.; Yang, J. mTM-Align: An Algorithm for Fast and Accurate Multiple Protein Structure Alignment. *Bioinformatics* **2018**, *34*, 1719–1725, doi:10.1093/bioinformatics/btx828.

275. Holm, L. DALI and the Persistence of Protein Shape. *Protein Science* **2020**, *29*, 128–140, doi:10.1002/pro.3749.
276. Jäntschi, L. The Eigenproblem Translated for Alignment of Molecules. *Symmetry* **2019**, *11*, 1027, doi:10.3390/sym11081027.
277. Huang, J.; Zhang, M.; Ma, J.; Liu, X.; Kobbelt, L.; Bao, H. Spectral Quadrangulation with Orientation and Alignment Control. In Proceedings of the ACM SIGGRAPH Asia 2008 papers; ACM: Singapore, December 2008; pp. 1–9.
278. Abdelmoumen Norrdine An Algebraic Solution to the Multilateration Problem. **2015**, *Unpublished*, doi:10.13140/RG.2.1.1681.3602.
279. Zhao, C.; Sacan, A. UniAlign: Protein Structure Alignment Meets Evolution. *Bioinformatics* **2015**, *31*, 3139–3146, doi:10.1093/bioinformatics/btv354.
280. Xu, Z.; Huang, X.; Jimenez, F.; Deng, Y. A New Record of Graph Enumeration Enabled by Parallel Processing. *Mathematics* **2019**, *7*, 1214, doi:10.3390/math7121214.
281. Medina, L.; Nina, H.; Trigo, M. On Distance Signless Laplacian Spectral Radius and Distance Signless Laplacian Energy. *Mathematics* **2020**, *8*, 792, doi:10.3390/math8050792.
282. Hayat, S.; Khan, S.; Khan, A.; Liu, J.-B. Valency-Based Molecular Descriptors for Measuring the π - Electronic Energy of Lower Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Polycyclic Aromatic Compounds* **2022**, *42*, 1113–1129, doi:10.1080/10406638.2020.1768414.
283. Hayat, S.; Khan, S. Quality Testing of Spectrum-Based Valency Descriptors for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Applications. *Journal of Molecular Structure* **2021**, *1228*, 129789, doi:10.1016/j.molstruc.2020.129789.
284. Abd-Rabo, M.A.; Zakarya, M.; Cesarano, C.; Aly, S. Bifurcation Analysis of Time-Delay Model of Consumer with the Advertising Effect. *Symmetry* **2021**, *13*, 417, doi:10.3390/sym13030417.
285. Jukic, S.; Saracevic, M.; Subasi, A.; Kevric, J. Comparison of Ensemble Machine Learning Methods for Automated Classification of Focal and Non-Focal Epileptic EEG Signals. *Mathematics* **2020**, *8*, 1481, doi:10.3390/math8091481.
286. Zhang, C.; Pei, D. Generalized Bertrand Curves in Minkowski 3-Space. *Mathematics* **2020**, *8*, 2199, doi:10.3390/math8122199.
287. Tirkolaei, E.B.; Dashtian, Z.; Weber, G.-W.; Tomaskova, H.; Soltani, M.; Mousavi, N.S. An Integrated Decision-Making Approach for Green Supplier Selection in an Agri-Food Supply Chain: Threshold of Robustness Worthiness. *Mathematics* **2021**, *9*, 1304, doi:10.3390/math9111304.
288. Wei, Y.; Zheng, Y.; Jiang, Z.; Shon, S. A Study of Determinants and Inverses for Periodic Tridiagonal Toeplitz Matrices with Perturbed Corners Involving Mersenne Numbers. *Mathematics* **2019**, *7*, 893, doi:10.3390/math7100893.
289. Pei, J.-T.; Bai, Y.-S. Lie Symmetries, Conservation Laws and Exact Solutions for Jaulent-Miodek Equations. *Symmetry* **2019**, *11*, 1319, doi:10.3390/sym11101319.
290. Gasiński, L.; Papageorgiou, N.S. Resonant Anisotropic (p,q)-Equations. *Mathematics* **2020**, *8*, 1332, doi:10.3390/math8081332.
291. Moaaz, O.; Furuichi, S.; Muhib, A. New Comparison Theorems for the Nth Order Neutral Differential Equations with Delay Inequalities. *Mathematics* **2020**, *8*, 454, doi:10.3390/math8030454.
292. Kamran, K.; Shah, Z.; Kumam, P.; Alreshidi, N.A. A Meshless Method Based on the Laplace Transform for the 2D Multi-Term Time Fractional Partial Integro-Differential Equation. *Mathematics* **2020**, *8*, 1972, doi:10.3390/math8111972.

293. Sharma, J.R.; Kumar, S.; Jäntschi, L. On a Class of Optimal Fourth Order Multiple Root Solvers without Using Derivatives. *Symmetry* **2019**, *11*, 1452, doi:10.3390/sym11121452.
294. Kumar, D.; Sharma, J.R.; Jäntschi, L. A Novel Family of Efficient Weighted-Newton Multiple Root Iterations. *Symmetry* **2020**, *12*, 1494, doi:10.3390/sym12091494.
295. Materials Data on Ca₂Si by Materials Project 2020.
491. Shakerzadeh, E.; Azizinia, L. Can C₂₄N₂₄ Cavernous Nitride Fullerene Be a Potential Anode Material for Li-, Na-, K-, Mg-, Ca-Ion Batteries? *Chemical Physics Letters* **2021**, *764*, 138241, doi:10.1016/j.cplett.2020.138241.
492. Nematollahi, P.; Neyts, E.C. Linking Bi-Metal Distribution Patterns in Porous Carbon Nitride Fullerene to Its Catalytic Activity toward Gas Adsorption. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 1794, doi:10.3390/nano11071794.
493. Hahn, Th., Ed.; Space-Group Symmetry in *International Tables for Crystallography*; 1st ed.; International Union of Crystallography: Chester, England, **2006**; Vol. A; 938 ISBN 978-0-7923-6590-7.
494. The MathWorks Inc.; *MATLAB 2020 9.8.0.1323502 (R2020a)*. Natick, Massachusetts, United States.