

# Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

---

Vladimír Baláž; Vladimír Kvasnička; Jiří Pospíchal  
Teória grafov v chémii

*Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*, Vol. 36 (1991), No. 1, 14--24

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/138812>

## Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1991

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

kázali jeho nerozpornost, musíme použiť argumenty pochádzajúce z vnějšku systému. Podobne i vedecká činnosť je nutne vnořena do širšieho pole ľudskej zkušenosti. Věda by nebyla možná bez presvedčeni každého vědce i společnosti jako celku, že vědecká pravda je důležitá a podstatná. Vědecké pozorování supernovy z roku 1054 nebylo ve středověké Evropě považováno za důležité.

Ľudská zkušenosť zahrnuje mnohem více, než jakýkoliv daný systém myšlení může ve vlastním pojmovém rámci vyjádřit. Když stojíme před realitou přírody, našich představ a ľudských vztahů, musíme dokázat přijmout různorodé, odlišné a zdánlivě protikladné způsoby myšlení. Existuje mnoho způsobů myšlení a cítění: každý z nich obsahuje nějaký kousek toho, co lze považovat za pravdu. Věda a technika poskytují jednu z nejučinnějších nástrojů pro hlubší poznání a řešení problémů, kterým musíme čelit. Některé z těchto problémů byly fakticky způsobeny bezmyšlenkovitou aplikací právě těchto nástrojů, jako znečištění životního prostředí a – na prvním místě a především – vzrůstající a bezprostředně hrozící nebezpečí jaderné války. Avšak věda a technika jsou jen jednou z cest k realitě: jiné cesty jsou stejně potřebné, abychom pochopili plný význam své existence. Jiné cesty jsou opravdu nutné, chceme-li zabránit bezmyšlenkovitým a nelidským zneužitím výsledků vědy. Budeme potřebovat všechny přístupy, máme-li se vyrovnat s vážnými problémy lidstva, které tolika našim bližním brání, aby jejich život byl hodný žití.

## Teória grafov v chémii

*Vladimír Baláž, Vladimír Kvasnička a Jiří Pospíchal, Bratislava*

### 1. Úvod

Teória grafov sa v chémii objavila ako jedna z prvých matematických disciplín. Na začiatku išlo iba o popis štruktúrnych vzorcov – kovalentné dvojelektronové väzby sa značili ako hrany a atómy ako vrcholy [1, 2]. Avšak onedlho sa objavilo i prvé nepopisné použitie teórie grafov – anglický matematik Caley r. 1874 riešil úlohu enumerácie izomérov uhlovodíkov [3, 4]. Enumeráciu molekúl rieši tiež aj jeden z najkrásnejších súčasných výsledkov matematiky – Polyova enumeračná teória z r. 1936 [5, 6, 7]. Možno konštatovať, že výsledky aplikácie teórie grafov v chémii získané do polovice tohto storočia boli skôr zaujímavosťou ako významnými objavmi. Chémia je

---

RNDr. VLADIMÍR BALÁŽ, CSc. (1954), prof. ing. VLADIMÍR KVASNIČKA, DrSc. (1941) a RNDr. JIŘÍ POSPÍCHAL, CSc. (1961) sú pracovníkmi Katedry matematiky ChTF SVŠT, Radlinského 9, 812 37 Bratislava. Prof. Kvasnička je vedúci tejto katedry.

ťažko formalizovateľná a v mnohých formálnych modeloch je treba počítať s tým, že sú iba nedokonalým zjednodušujúcim odrazom našich súčasných vedomostí.

V päťdesiatych rokoch nastal rozvoj použitia teórie grafov vo všetkých vedných disciplínach a spolu s rozvojom výpočtovej techniky sa dostal i do chémie. Racionálna klasifikácia chemických zlúčenín a usporiadavanie obrovských bánk chemických zlúčenín si vyžiadali teóriu grafov. Táto teória sa tiež začala využívať vo formálnej chemickej kinetike [8], kde vrcholy grafu predstavujú zlúčeniny a hrany grafu reakcie, ktoré prebiehajú medzi zlúčeninami. Tieto aplikácie (a mnohé ďalšie [9–14]) sú spojené s predstavou molekuly ako grafu, ktorá pomáha formalizovať chemické pojmy odhliadnuc od ich vnútorného fyzikálneho základu. Jedným z príkladov sú topologické indexy [15], čo sú rôzne číselné invarianty grafov používané v koreláciách štruktúra – vlastnosť, s hmlistým tušením fyzikálneho zdôvodnenia ich platnosti. Najčastejšie sa teória grafov v chémii využíva pri enumerácii a kódovaní molekúl pre potreby chemickej informatiky [16]. Formálnym predmetom štúdia chémie sú kombinácie atómov, ktoré tvoria molekuly, riadené určitými pravidlami; odtiaľ vyplýva možnosť využitia teórie grafov a kombinatoriky.

Kvalitatívne odlišným spôsobom použitia teórie grafov je jej spojenie s kvantovou chémiou, kde pre niektoré triedy molekúl (s konjugovanými  $\pi$ -väzbami) sa riešia otázky ich stability, elektrónovej hustoty a orbitálnych energií. Tieto problémy sú prevedené na štúdium spektrálnych charakteristík odpovedajúcich molekulových grafov: vlastné čísla, vlastné vektory a pod.

V predloženej práci sa pokúsime postihnúť niektoré základné aspekty použitia teórie grafov v chémii.

## 2. Graf a chemický štruktúrny vzorec

Pod grafom  $G = (V, E)$  budeme rozumieť usporiadanú dvojicu množín  $V$  a  $E$ , kde  $V$  je neprázdna konečná množina vrcholov a  $E$  je množina hrán. Pod hranou  $e \in E$  rozumíme neusporiadanú dvojicu vrcholov  $[u, v]$  a hovoríme, že vrcholy  $u$  a  $v$  sú incidentné s hranou  $e$ . Pre chémiu má význam, ak pripúšťame multihrany a multislučky, ktoré sú priradené viacnásobným väzbám a voľným elektrónom v molekule. Pod multihranou násobnosti  $k$  rozumíme  $k$  hrán, ktoré spájajú rovnakú dvojicu vrcholov. Multislučka násobnosti  $k$  je  $k$  hrán-slučiek, ktoré spájajú vrchol so sebou samým.

Molekulové grafy [9] majú násobnosť hrán ohraničenú zhora číslom tri. V množine hrán figuruje každý vrchol  $v \in V$  maximálne štyrikrát (z dôvodu, že chemické prvky najčastejšie študované v organickej chémii sú 4-valentné).

Dva grafy  $G_1$  a  $G_2$  sa nazývajú izomorfné,  $G_1 \approx G_2$ , ak existuje také jedno-jednoznačné zobrazenie vrcholov jedného grafu na vrcholy druhého, ktoré zachováva susednosť hrán a slučiek spolu s ich násobnosťou.

Izomorfná trieda grafov je množina všetkých grafov, ktoré sú izomorfné s daným grafom. Pre jednoduchosť izomorfnú triedu grafov  $\mathcal{G}$  budeme označovať nejakým jej reprezentantom  $G \in \mathcal{G}$ .

Pod štruktúrnym vzorcom molekuly [9] rozumíme grafický zápis molekúl vo forme,

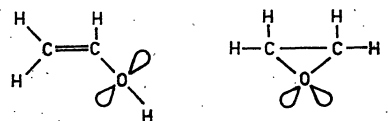
v ktorej sú atómy spojené väzbami. Všetky štruktúrne vzorce kovalentne viazaných zlúčenín sú preto grafy, ktoré budeme nazývať molekulové grafy. Tieto grafy budú mať ohodnotené vrcholy – ohodnotenie bude odpovedať druhu atómu. Takýmto spôsobom je možné popísať prevažnú väčšinu chemických zlúčenín. V našich ďalších úvahách budeme pre jednoduchosť ignorovať toto ohodnotenie vrcholov v molekulových grafoch chemickými symbolmi.

### 3. Kódovanie molekúl

Chémia je najlepšie dokumentovanou vednou disciplínou. To je spojené s faktom, že väčšina chemických informácií je spojená so štruktúrnym vzorcom, ktorý je reprezentovaný molekulovým grafom, a ten môže byť systematicky oindexovaný a vyhľadávaný. Každému zlúčenine je nutné priradiť kód, ktorý by mal podľa Reada [22] spĺňať tieto vlastnosti:

- (a) kód je lineárny reťazec symbolov,
- (b) je jednoznačný,
- (c) je rekonštruovateľný
- (d) a stručný.

DVOJICE IZOMÉRNÝCH ZLÚČENÍN  
ŠTRUKTÚRNE VZORCE



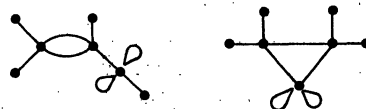
enol acetaldehydu

oxiran

SUMÁRNE VZORCE sú rovnaké



ODPOVEDAJÚCE GRAFY



suma hrán a slučiek je rovnaká

Obr. 1. Štruktúrne vzorce dvoch izomérnych zlúčenín a ich grafová reprezentácia.

Dôležitosť teórie grafov pre chémiu vyplýva predovšetkým z existencie fenoménu izomérie [17]. Dve molekuly sú izoméne, ak majú rovnaký počet atómov a rovnaký počet valenčných elektrónov. Analogickým spôsobom môžeme tento pojem definovať aj pre molekulové grafy, kde počet valenčných elektrónov je nahradený podmienkou rovnosti počtu hrán a slučiek [18–19], pozri obr. 1.

Definovanie a nájdenie izomérnych molekulových grafov (odpovedajúcich rovnakému sumárnemu vzorcu) je grafovo teoretickým problémom. Problém izomerizmu je základnou úlohou dokumentácie a vyhľadávania informácií (t.j. chemickej informatiky). Napriek tomu, že štruktúrne vzorce môžu byť ľahko oindexované, neexistuje jednoduchá a rýchla metóda pre rozpoznanie ekvivalencie rôznych oindexovaní jednej molekuly. Molekuly môžu byť prevedené do kódov, ktoré nesú celú informáciu potrebnú pre

rekonštrukciu grafov. Všeobecný nedostatok prejavujúci sa u kódov je ich veľkosť alebo platnosť ohraničená iba pre určité triedy grafov. Preto je z veľkej časti vyhľadávanie vo veľkých chemických databázach založené na grafových invariantoch, do ktorých je vkomponovaná informácia o druhoch atómov; tieto „kódy“ väčšinou nemajú teoreticky zaistené, že pre dve rôzne molekuly nebude existovať jeden kód. Formálne je jasné, že dva izomorfné molekulové grafy musia mať rovnaký kód; ale rovnosť ich kódov nezabezpečuje izomorfnosť odpovedajúcich molekulových grafov. Tento nedostatok niektorých „heuristických“ kódov je vyvážený ich stručnosťou, a teda aj úspornejším uložením a rýchlejšim vyhľadávaním informácií.

Ako príklad si uvedieme jeden z kódov umožňujúcich rekonštrukciu, ale ohraničený na zlúčeniny bez cyklov [20–22]. Pri vynechaní zoznamu atómových symbolov odpovedajúcich kanonickému oindexovaniu vychádzame z predpokladu, že zlúčenina je vytvorená najčastejšie sa vyskytujúcim prvkom v chémii – uhlíkom, ktorý je štvorväzbový, a nevyskytujú sa v nej násobné väzby. Všade, kde je uhlík incidentný s menej ako štyrmi väzbami, si doplníme do počtu štyroch väzieb jednoväzobné vodíky. Tým sa ohraničíme na acyklické alifatické uhľovodíky – alkány (grafy odpovedajúce alkánom sú stromy).

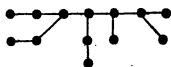
Majme takú ľubovoľnú zlúčeninu. Môžeme si zvoliť ľubovoľný jej atóm a všetkým atómom s najväčšou vzdialenosťou od tohto zvoleného atómu priradiť kód 0. Postúpime na ďalšiu úroveň stromu zlúčeniny k atómom so vzdialenosťou o jednotku menšou od pôvodne zvoleného atómu a zapíšeme k týmto atómom počet susediacich už okódovaných atómov a pripojíme kódy týchto atómov. V prípade, že s kódovaným atómom nesúvisí žiaden neokódovaný atóm, napíšeme znovu kód 0. Takýmto spôsobom postupujeme tak dlho, dokiaľ nie je okódovaný pôvodne zvolený atóm. Kód pôvodne zvoleného atómu sa potom rovná aj kódu zlúčeniny. Bohužiaľ takých kódov môže byť pre jednu zlúčeninu viac; záleží na voľbe doteraz nepopísaných atómov. Preto je nutné vybrať prvý atóm tak, aby mal vlastnosť odlišujúcu ho v grafe od ostatných atómov a pre ďalšie volené atómy vybrať ďalšie pravidlá, ktoré určujú ich poradie vo výbere.

Za vlastnosť prvého vybraného atómu si zvolíme vlastnosť byť centroidom (alebo byť spojený s centroidom v prípade, ak centroidom je väzba). Dôkaz jednoznačnosti centroidu v grafe bol urobený Jordanom v r. 1869 [23].

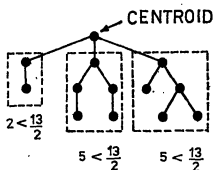
Máme tri prípady ako určíme centroid:

- (1) V prípade, že má strom nepárny počet vrcholov, centroid je vrchol, v našom prípade atóm, ktorého každá vetva obsahuje menej ako polovicu vrcholov (atómov).
- (2) Ak má strom párny počet vrcholov, centroid je vrchol (atóm), ktorého každá vetva obsahuje menej ako polovicu vrcholov (atómov), a to v prípade, že taký vrchol existuje.
- (3) Inak je centroid taká hrana (v našom prípade väzba), že na každej jej strane je polovica atómov.

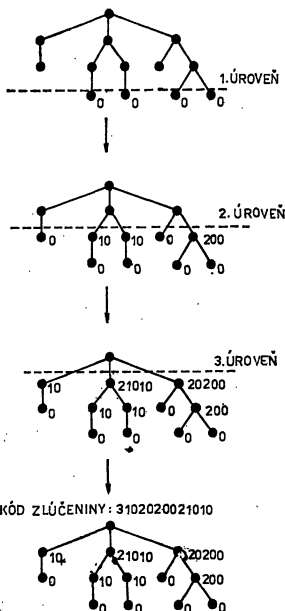
Pri pripisovaní kódov už okódovaných atómov ku kódu aktuálneho atómu dávame prednosť kódom obsahujúcim minimálny počet čísiel, poprípade kódom s nižšou lexikografickou hodnotou. Pri výbere prvého atómu pre prípad, že centroid je väzba, vyberieme atóm s minimálnou valenciou (alebo s nižším lexikografickým kódom odpovedajúcim jeho vetve). Proces kódovania je znázornený na obr. 2.



1. NÁJDENIE CENTROIDU



2. PROCES KÓDOVANIA



Obr. 2. Vytvorenie kanonického kódu hypotetickej zlúčeniny s 13 atómami vyžaduje najskôr nájdenie centroidu, nasledovné pripisovanie kódov jednotlivým atómom po úrovniach odpovedajúcich vzdialenosti od centroidu.

Pre molekuly obsahujúce cykly boli navrhnuté [24–27] rôzne prístupy ku konštrukcii kódov molekúl. V prevážnej väčšine ide z pohľadu teórie grafov o silne heuristické metódy, ktoré však pre potreby chemickej informatiky sú plne postačujúce. Prístupy, ktoré nevyužívajú žiadne heuristiky (t. j. riešia problém izomorfizmu molekulových grafov korektné), sa obvykle zakladajú na „minimalizácii“ alebo „maximalizácii“ matice susednosti prepísanej do lineárneho tvaru podľa riadkov alebo stĺpcov [28–32]. Treba však poznamenať, že tieto metódy kódovania molekúl v limitnom prípade vyžadujú až  $N!$  „pokusov“ pri hľadaní optimálneho kódu. Teda v žiadnom prípade nie je možné povedať, že by vo všeobecnosti riešili známy problém izomorfizmu grafov lepšie ako s faktoriálovo rastúcou spotrebou strojového času.

4. Enumerácia chemických zlúčenín

Jeden z hlavných problémov matematickej chémie a zároveň aj jeden z prvých, ktorý bol riešený [1–4], je enumerácia chemických zlúčenín. Chemik spraví veľa, koľko má skúmaná zlúčenina atómov a akého druhu. Otázkou zostáva, koľko štruktúr odpovedá tejto informácii. Na túto otázku existujú dve odpovede rôznych úrovní, a to podľa toho,

či nás zaujíma celkový počet izomérov, alebo zoznam štruktúr jednotlivých izomérov. V jazyku teórie grafov táto úloha môže byť formulovaná tak, že pre daný počet vrcholov a hrán (prípadne aj distribúciu valetností vrcholov) chceme určiť počet grafov (prípadne aj ich tvar), ktoré vyhovujú predpísaným podmienkam.

Prvú úlohu môžeme ešte upresniť ďalšou informáciou o štruktúre zlúčeniny, ako napríklad grupou symetrie základného skeletu a počet na ňom naviazaných ligandov [7] alebo výskytom požadovaných podštruktúr, ako je napr. obmedzenie sa na aromatické benzenoidné uhlovodíky (obsahujúce 6-členné cykly) bez substituentov [27]. Problém je potom riešený analyticky buď pomocou rekurentných formúl [34], alebo pomocou Polyaovej teóremy [7]. Veľmi rýchlo získame požadovanú odpoveď, ktorá však obsahuje iba počet odpovedajúcich štruktúr. Táto informácia býva zaujímavá čisto z teoretického hľadiska; v praktických aplikáciách nenachádza však použitie.

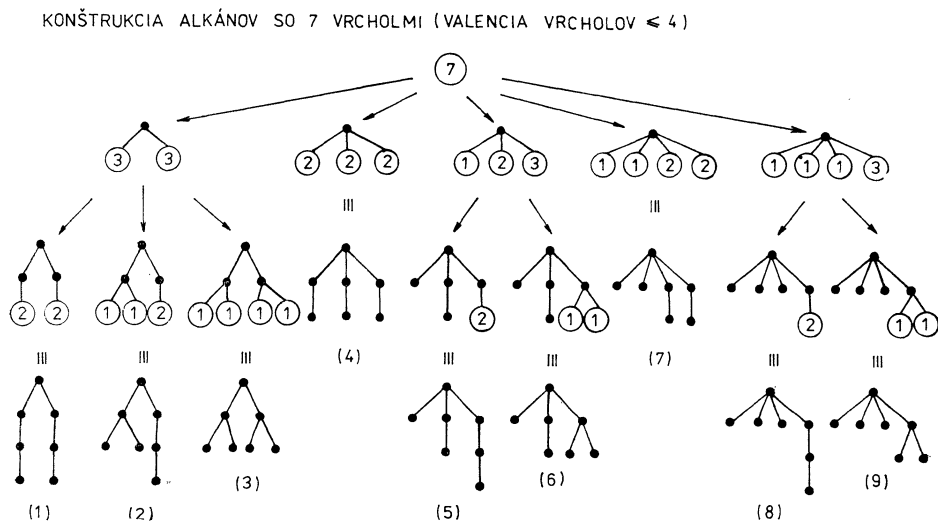
V prípade, že klasická teória výpočtov izomérov odpovedala na otázku „koľko?“, mali by súčasné teórie dávať odpoveď na otázku „ktoré?“. Druhá úroveň odpovedí sa získava konštruktívnou enumeráciou. Tu môžeme, ale nemusíme zadať ďalšie informácie o štruktúre (napríklad či zlúčenina obsahuje cykly) a dozvedáme sa nielen počet zlúčení, ale zároveň získavame aj ich štruktúry. Tie sa uplatňujú napríklad v spojení s informáciou o spektre chemickej zlúčeniny (predovšetkým s nukleárnou magnetickou rezonanciou a hmotnostnou spektroskopiou). Z rôznych spektier získame ďalšie informácie, pomocou ktorých môžeme väčšinu vygenerovaných štruktúr vylúčiť, až nám zostane iba niekoľko možností (v ideálnom prípade iba jedna). Tým sa značne urýchli identifikácia skúmanej zlúčeniny. Nedostatkom tohto prístupu je malá rýchlosť generovania zlúčení v porovnaní s rýchlosťou získania celkového počtu neizomorfných štruktúr analytickým prístupom. Táto pomalosť je najviac spôsobená nutnosťou kontroly splnenia zadaných obmedzení a vo väčšine metód tiež nutnosťou kontroly izomorfizmu, t. j. kontroly, či práve vygenerovaná štruktúra nebola už vygenerovaná predtým. Pretože kontrola izomorfizmu je časovo veľmi náročná, snažíme sa ju vypustiť. V takom prípade musí byť už samotný algoritmus generovania vytvorený tak, že generuje iba neizomorfné štruktúry. Toho je možné najlepšie dosiahnuť priradením jednoznačného kódu každej štruktúre a generovaním iba rozdielnych kódov. Tak dostávame silnú súvislosť medzi generovaním a kanonickým indexovaním molekúl.

Nasledujúci príklad ukazuje, kedy sa takúto metódu podarilo nájsť [20–21] pre stromy, ktoré v chémii odpovedajú alifatickým acyklickým uhlovodíkom. Základ metódy tvorí kódovanie stromov popísané vyššie. Enumerácia začína výberom centroidu. V prípade, že centroid je väzba, rozdelíme počet atómov v sumárnom vzorci na polovice (vynímajúc atómy spojené centroidom), ktoré rozdelíme všetkými možnými spôsobmi do vetiev a tieto počty priradíme atómom spojeným s centroidom. Ak je centroidom atóm, rozdelíme počet atómov v sumárnom vzorci (vynímajúc centroid) všetkými možnými spôsobmi do vetiev spojených s centroidom. Toto rozloženie musí zodpovedať podmienkam centroidu; to znamená, že žiadnej vetve nesmie byť priradený počet atómov prevyšujúci polovicu všetkých atómov. Pre nasledujúce vygenerovanie vetvy zodpovedajúcej danému rozdeleniu počtu atómov generujeme všetky možné valencie atómu v rastúcom poradí. Zvyšok atómov patriacich tejto vetve potom znovu rozdelíme všetkými možnými spôsobmi medzi novovzniknuté vetvy zodpovedajúce valenciám,

pričom nemusíme brať do úvahy žiadne obmedzenie ako u centroidu. Pre novovzniknuté vetvy tento proces rekurzívne opakujeme. Jednoduchá ilustrácia tohto procesu je naznačená na obr. 3.

Konstruktívna enumerácia zlúčenín molekulových grafov obsahujúcich cykly je však oveľa zložitejší problém než podobný problém pre acyklické zlúčeniny. Jeden z hlavných dôvodov tejto skutočnosti je, že pre tieto zlúčeniny problém korektného oindexovania atómov je ekvivalentný s problémom riešenia izomorfizmu grafov. Ako už bolo poznamenané v predchádzajúcej kapitole, štandardne používané metódy indexovania atómov neriešia vo všeobecnosti problém izomorfizmu grafov korektne. Metódy založené na maximalizácii (minimalizácii) lineárneho kódu vytvoreného z matice susednosti, riešiacie problém izomorfizmu korektne, poskytujú [35–36] tiež relatívne jednoduchú metódu pre konštruktívnu enumeráciu molekulových grafov.

Grafovo-teoretické algoritmy konštruktívnej enumerácie molekulových grafov (so zabudovanými heuristikami) boli do nedávna považované za časť umelej inteligencie. V tomto prípade bol problém formulovaný tak, že je potrebné zostrojiť všetky neizomorfné molekulové grafy vyhovujúce určitým restriktívnym podmienkam. Táto úloha je eminentne dôležitá pre interpretáciu štruktúry látok na základe ich spektier [37]. Z týchto dôvodov pri uvádzaní aplikácií metód umelej inteligencie v iných vedných oblastiach, ako je informatika, sa obyčajne uvádza program DENDRAL [38], ktorý patrí medzi prvé počítačové systémy pre automatickú interpretáciu hmotnostných spektier. V súčasnosti možno konštatovať, že v dôsledku rozpracovania grafovo-teoretických a kombinatoriálnych metód konštruktívnej enumerácie grafov, táto úloha prešla z oblasti umelej inteligencie do kombinatoriky.



Obr. 3. Konštrukcia alkánov so 7 uhlíkovými atómami, ktoré sú reprezentované vrcholmi s maximálnym stupňom 4. Čísla v krúžkoch odpovedajú subštruktúram s uvedeným počtom uhlíkov. Produktom konštrukcie je 9 grafov s vrcholmi odpovedajúcimi atómom uhlíka.



## 5. Metriky v chémii

Pre model organickej chémie v teórii grafov je veľmi dôležité poznať mieru podobnosti (rozdielnosti) medzi grafmi vychádzajúc zo známeho tvrdenia, že podobné štruktúry majú podobné vlastnosti [39]. Aby miera podobnosti bola pre naše účely vhodná, musí odzrkadlovať isté chemické princípy. Jedným zo základných princípov chémie je princíp minimálnej štrukturálnej zmeny [40], ktorý nám hovorí, že v priebehu chemickej reakcie dochádza k minimálnym možným zmenám. Jedným z prvých návrhov miery podobnosti je chemická metrika definovaná Ugim a Dugundjim [41–42] ako Hammingova norma rozdielu matíc susednosti.

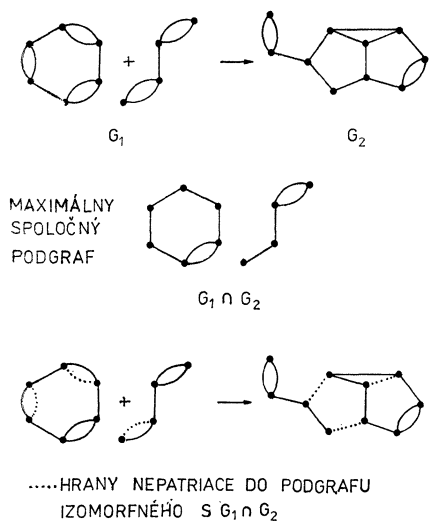
V práci [43] Zelinka zaviedol vzdialenosť medzi izomorfnými triedami grafov týmto spôsobom: Nech  $\mathcal{G}_1$  a  $\mathcal{G}_2$  sú dve izomorfné triedy grafov s  $p$ -vrcholmi a  $k$  je maximálny počet vrcholov grafu, ktorý je súčasne izomorfný indukovanému podgrafu grafu  $\mathcal{G}_1$  a indukovanému podgrafu grafu  $\mathcal{G}_2$ . Potom vzdialenosť  $\delta(\mathcal{G}_1, \mathcal{G}_2) = p - k$ . Podgrafom grafu  $\mathcal{G}$  nazývame graf, ktorého všetky vrcholy a hrany patria grafu  $\mathcal{G}$ . Indukovaným podgrafom rozumieme taký podgraf, v ktorom dva vrcholy sú spojené vtedy a len vtedy, ak sú spojené v grafe  $\mathcal{G}$ . Podobné metriky pre izomorfné triedy grafov, nie nutne s rovnakým počtom vrcholov, boli študované v [44, 45].

V priebehu chemických reakcií dochádza k zmenám, ktoré sú charakterizované zmenou elektrónového rozloženia v molekulách a zmenami priestorového umiestnenia atómových jadier. V chémii sa tieto zmeny formálne popisujú roztrhnutím väzieb medzi atómami a vytvorením iných väzieb. Pokusy formalizovať tento princíp vedú k tvorbe rôznych metrík, tzv. hranových metrík, ktoré sú viac alebo menej v chémii použiteľné.

Jeden z prvých pokusov definovať hranovú metriku [46] bol robený pre izomerné grafy. Dva grafy  $\mathcal{G}_1 = (V_1, E_1)$  a  $\mathcal{G}_2 = (V_2, E_2)$  sú izomerné  $\mathcal{G}_1 \simeq \mathcal{G}_2$ , ak  $|V_1| = |V_2|$  a  $|E_1| = |E_2|$ , pričom  $|X|$  znamená kardinalitu množiny  $X$ . Povieme, že graf  $\mathcal{G}_1$  môže byť pretransformovaný na graf  $\mathcal{G}_2$  hranovou rotáciou, ak obsahuje navzájom rôzne vrcholy  $u, v$ , a  $w$  také že  $[uv] \in E_1$ ,  $[uw] \notin E_1$  a graf  $\mathcal{G}_2$  je izomorfný s grafom  $\mathcal{G}_1$ , ak od neho odoberieme hranu  $[uv]$  a pridáme  $[uw]$ ,  $\mathcal{G}_1 \approx \mathcal{G}_2 - [uv] + [uw]$ . Potom rotačná metrika medzi  $\mathcal{G}_1$  a  $\mathcal{G}_2$  je definovaná ako najmenší počet hranových rotácií, pre ktoré graf  $\mathcal{G}_1$  môže byť pretransformovaný na graf  $\mathcal{G}_2$ .

Chemická vzdialenosť nie nutne pre izomerné grafy, ktorá bola vytvorená nezávisle na sebe v prácach [47, 48], je založená na pojme maximálny spoločný podgraf.  $\mathcal{G}_1 \cap \mathcal{G}_2$  je maximálny spoločný podgraf grafov  $\mathcal{G}_1$  a  $\mathcal{G}_2$ , ak je podgrafom každého z nich a obsahuje najväčší možný počet hrán a slučiek. Maximálny spoločný podgraf istým spôsobom odzrkadľuje princíp minimálnej štrukturálnej zmeny, pozri obr. 4.

Chemická vzdialenosť medzi grafmi  $\mathcal{G}_1 = (V_1, E_1)$  a  $\mathcal{G}_2 = (V_2, E_2)$  so spoločným maximálnym podgrafom  $\mathcal{G}_1 \cap \mathcal{G}_2 = (V_{12}, E_{12})$  je definovaná ako  $d(\mathcal{G}_1, \mathcal{G}_2) = ||V_1| - |V_2|| + |E_1| + |E_2| - 2|E_{12}|$ . Takže v prípade z obr. 4 vzdialenosť je  $d(\mathcal{G}_1, \mathcal{G}_2) = 6$ . Ďalším pojmom, ktorý by istým spôsobom odzrkadľoval princíp minimálnej štrukturálnej zmeny, je pojem minimálny spoločný nadgraf, ktorý je duálnym pojmom pojmu maximálny spoločný podgraf.  $\mathcal{G}_1 \cup \mathcal{G}_2$  je minimálny spoločný nadgraf grafov  $\mathcal{G}_1$  a  $\mathcal{G}_2$ , ak každý z nich je jeho podgrafom a pritom obsahuje najmenší počet hrán a slučiek. Ak teraz uvažujeme vzdialenosť medzi grafmi  $\mathcal{G}_1 = (V_1, E_1)$  a  $\mathcal{G}_2 = (V_2, E_2)$  s minimál-



Obr. 4. Graf  $G_1$  je transformovaný (chemickou reakciou) na graf  $G_2$ . Maximálny spoločný podgraf  $G_1 \cap G_2$  odpovedá subštruktúre s maximálnym počtom hrán, ktorú je možné nájsť u oboch grafov. V poslednej časti obrázku sú bodkované hrany, ktoré nepatria k maximálnemu spoločnému podgrafu. Ich odstránením z grafu  $G_1$  získame  $G_1 \cap G_2$  a pridaním druhých hrán k  $G_1 \cap G_2$  získame  $G_2$ .

ným spoločným nadgrafom,  $G_1 \cup G_2 = (V^{12}, E^{12})$  ako  $D(G_1, G_2) = ||V_1| - |V_2|| + 2|E^{12}| - |E_1| - |E_2|$ , tak [49] je ukázané, že takto definovaná metrika je izometrická s chemickou metrikou.

Vráťme sa k izomerným grafom a označme  $\mathcal{F}_{p,q}$  systém neizomorfných grafov s  $p$  vrcholmi a s  $q$  hranami a slučkami. Na  $\mathcal{F}_{p,q}$  definujeme graf vzdialeností  $\mathcal{G}_{p,q}$  prislúchajúci k nejakej metrike  $\varrho$  nasledujúcim spôsobom. Jeho vrcholy sú grafy z  $\mathcal{F}_{p,q}$  a dva vrcholy  $G_1$  a  $G_2$  sú spojené, ak majú najmenšiu nenulovú vzdialenosť vzhľadom na  $\varrho$ . Takže  $\varrho(G_1, G_2)$  sa rovná vzdialenosti vrcholov  $G_1$  a  $G_2$  v grafe  $\mathcal{G}_{p,q}$  (ako dĺžka najkratšej cesty, ktorá spája vrchol  $G_1$  s vrcholom  $G_2$ ). Graf vzdialeností  $\mathcal{G}_{p,q}$  nám okrem jednotného pohľadu na grafové metriky umožňuje jednoduchšie porovnanie ich vlastností a vzťahov. Grafy vzdialeností  $\mathcal{G}_{p,q}$  boli študované v prácach [50–52].

Ďalšie metriky je možné nájsť v prácach [53–55].

Hranové metriky, ktoré popisujú chemické reakcie, neriešia len problémy chémie, ale môžu byť užitočné aj pre samotnú teóriu grafov. Napríklad pomocou chemickej metriky je možné iným spôsobom dokázať niektoré už známe tvrdenia týkajúce sa rekonštrukcie grafov [56].

## 6. Záver

Tento článok poukazuje na niektoré príklady využívania diskkrétnej matematiky v chémii, kde sa pomocou matematického aparátu riešia čisto chemické problémy. Ďalšie možné využitie diskkrétnej matematiky a teórie grafov v chémii je možné nájsť v [9–14]. Použitie týchto disciplín v chémii sa v posledných desaťročiach rozšírilo do tej miery, že umožnilo vzniknúť novej vednej disciplíne – matematickej chémii, ktorá reprezentuje alternatívny prístup k rozvoju formálne logických štruktúr chémie. Nájdenie a vyjasnenie súvislosti medzi základnými pojmami chémie použitím formálnych prostriedkov menovite diskkrétnej matematiky patrí medzi významné úspechy tejto disciplíny.

## Literatúra

- [1] SYLVESTER, J. J., *Nature* 17 (1878), 284.
- [2] SYLVESTER, J. J., *Am. J. Math.*, 1 (1878), 64.
- [3] CALEY, A., *Philos. Mag.*, 47 (1874), 444–467.
- [4] CALEY, A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 8 (1875), 1056–1059.
- [5] PÓLYA, G., *Comp. rend. Acad. Sci. Paris*, 201 (1935) 1167–1169.
- [6] PÓLYA, G., *Acta Math.*, 68 (1937), 145–254.
- [7] PÓLYA, G. and READ, R. C.: *Combinatorial Enumeration of Groups, Graphs and Chemical Compounds*. New York: Springer 1987.
- [8] CLARKE, B. L., *Adv. Chem. Phys.*, 43 (1980), 1–215.
- [9] BALABAN, A. T., ed.: *Chemical Applications of Graph Theory*. London: Academic Press 1976.
- [10] TRINAJSTIĆ, N.: *Chemical Graph Theory*. Fl., Boca Raton: CRC Press 1983, Vols. 1 a 2.
- [11] KING, R. B., ed.: *Chemical Applications of Topology and Graph Theory*. Amsterdam: Elsevier 1983.
- [12] GUTMAN, I., POLANSKY, O.: *Mathematical Concepts in Organic Chemistry*. Berlin: Springer Verlag 1986.
- [13] TRINAJSTIĆ, N., ed.: *Mathematics and Computational Concepts in Chemistry*. U. K., Chichester: Ellis Harwood 1986.
- [14] BALABAN, A. T., *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, 25 (1985), 334–343.
- [15] HLADKÁ, E., MATYSKA, L., *Chem. Listy*, 82 (1988), 1009–1029.
- [16] ASH, J., CHUBB, P., WARD, S., WELFORD, S., WILLET, P.: *Communication, Storage and Retrieval of Chemical Information*. U. K., Chichester: Ellis Harwood 1985.
- [17] SLANINA, Z.: *Teoretické aspekty fenoménu chemické isomerie*. Praha: Academia 1981.
- [18] KVASNIČKA, V., POSPÍCHAL, J.: *J. Math. Chem.*, 3 (1989), 161–191.
- [19] KOČA, J., KRATOCHVÍL, M., KVASNIČKA, V., MATYSKA, L., POSPÍCHAL, J.: *Synthon Model of Organic Chemistry and Synthesis Design*. Berlin: Springer Verlag 1989.
- [20] LEDEBERG, J.: *Topology of Molecules*, in *The Mathematical Sciences*. Cambridge, Mass.: MIT Press 1969, p. 37.
- [21] LEDEBERG, J., SUTHERLAND, G. L., BUCHANAN, B. G., FEIGENBAUM, F. A., ROBERTSON, A. V., DUFFIELD, A. M., DJERASSI, C.: *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969), 2973–2981.
- [22] READ, R. C., *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, 23 (1983), 135–149.
- [23] JORDAN C., *J. Reine Angew. Math.*, 70 (1869), 185–190.
- [24] MORGAN, H. L., *J. Chem. Doc.*, 5 (1965), 107–113.
- [25] BALABAN, A. T., MEKENYAN, O., BONCHEV, D., *J. Comput. Chem.*, 6 (1985) 538–551, 562–569.
- [26] MEKENYAN, O., BONCHEV, D., BALABAN, A. T., *J. Comput. Chem.*, 6 (1985), 552–561.
- [27] KNOP, J. V., MULLER, W. R., SZYMANSKI, K., TRINAJSTIĆ N.: *Computer Generation of Certain Classes of Molecules*, Zagreb: SKTH/Kemia u industriji 1985.
- [28] RANDIĆ, M., *J. Chem. Phys.*, 60 (1974), 3920–3928
- [29] RANDIĆ, M., *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, 15 (1975), 105–108; 17 (1977) 171–180.
- [30] ARLAZAROV, V. L., ZUEV, I. I., USKOV, A. V., FARADŽEV, I. A., *Žur. Vyčis. Mat. Mat. Fiz.*, 14 (1974) 737–743.
- [31] HENDRICSON, J. B., TOCZKO, A. G., *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, 23 (1983), 171–177.
- [32] HENDRICSON, J. B., GRIER, D. L., TOCZKO, A. G., *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, 24 (1984), 195–203.
- [33] RANDIĆ, M., *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, 26 (1986), 134–148; 28 (1988), 142–147.
- [34] READ, R. C., in *Graph Theory and Computing*. Ed. READ, R. C., New York: Academic Press 1972, 153–182.
- [35] FARADŽEV, I. A., *Colloques internationaux C.N.R.S., Orsay* (1976), 131–135.
- [36] KVASNIČKA, V., POSPÍCHAL, J., *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, 30 (1990), 99–105.
- [37] GRAY, N. A. B.: *Computer-assisted Structure Elucidation*. New York: John Wiley 1986.
- [38] LINSAY, R., BUCHANAN, R. B., FEIGENBAUM, E. A., LEDEBERG, J.: *Application of Artificial Intelligence for Organic Chemistry*. New York: McGraw-Hill Book Company 1980.

- [39] WILKINS, C. L., RANDIĆ, M., *Theor. Chim. Acta*, 58 (1980), 45–68.
- [40] HÜCKEL, W.: *Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie, díl 1*. Leipzig: Akademie Verlag Press. 1952.
- [41] UGI, I., GILLESPIE, P., GILLESPIE, C., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 34 (1972), 416–432.
- [42] DUGUNDJI, J., UGI, I., *Top. Curr. Chem.*, 39 (1974), 19–64.
- [43] ZELINKA, B., *Časopis Pěst. Mat.*, 100 (1975), 371–373.
- [44] SOBIK, F., in: *Graphs and Other Combinatorial Topics*, FIEDLER, M., Ed., Proc. Symp. Prague 1982. Leipzig: Teubner (1983), 278–285.
- [45] KADEN, F., in: *Graphs and Other Combinatorial Topics*, FIEDLER, M., Ed., Proc. Symp. Prague 1982. Leipzig: Teubner (1983), 145–158.
- [46] CHARTRAND, G., SABA, F., ZOU, H.-B., *Časopis Pěst. Mat.*, 110 (1985), 87–91.
- [47] JOHNSON, M. A., in: *Graph Theory and its Application to Algorithms and Computer Science*. ALAVI, Y., CHARTRAND, G., LESNIAK, L., WALL, C., ed. New York: John Wiley 1985, 457–470.
- [48] BALÁŽ, V., KOČA, J., KVASNIČKA, V., SEKANINA, M., *Časopis Pěst. Mat.*, 111 (1986), 431–433.
- [49] BALÁŽ, V., KVASNIČKA, V., POSPÍCHAL, J., *Časopis Pěst. Mat.*, 114 (1989), 155–159.
- [50] BALÁŽ, V., KVASNIČKA, V., POSPÍCHAL, J., *Discr. Appl. Math.*, v tisku.
- [51] ZELINKA, B., *Czech. Math. J.*, 33 (1983), 126–130.
- [52] ZELINKA, B., *Math. Slovaca*, 38 (1988), 19–25.
- [53] KOČA, J., *Collect. Czech. Chem. Comm.*, 53 (1988), 3119–3130.
- [54] KOČA, J., *J. Math. Chem.*, 3 (1989), 73–89.
- [55] JOHNSON, M. A., *Czech. Math. J.*, 37 (1987), 75–85.
- [56] BONDY, J. A., HEMMINGER, R. L., *J. Graph Theory*, 1 (1977), 227–268.

## Geopatogenní zóny a fyzika

*Luděk Pekárek, Milan Rojko, Praha*

V posledních zhruba patnácti letech se v Československu neobyčejně intenzivně propaguje proutkaření (často s novými názvy biolokace nebo bioindikace) jako účinná, avšak vědou stále ještě nevysvětlená metoda k vyhledávání vody, rud, k diagnostice nemocí a také k vyznačování toho, co proutkaři a jejich zastánci nazývají geopatogenními zónami [1–10]. Propagace proutkařů v televizi, v rozhlase, v denním tisku i v zábavných a populárních časopisech u nás vedla v posledních několika letech dokonce k tomu, že národní výbory vydávají k činnosti proutkařům oficiální povolení. V něm bývá často výslovně uvedeno i vyhledávání geopatogenních zón ([11]). V poslední době se vyznačováním geopatogenních zón na pozemcích i v bytech zabývají nejen jednotlivci, ale

---

RNDr. LUDĚK PEKÁREK, DrSc. (1924) je vedoucím vědeckým pracovníkem Fyzikálního ústavu ČSAV, Na Slovance 2, 180 40 Praha 8.

RNDr. MILAN ROJKO, CSc. (1934) je odborným asistentem MFF UK, Ke Karlovu 3, 121 16 Praha 2.