

Kemijska teorija grafova

Zebić, Ana Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:926821>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-25**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO–MATEMATIČKI FAKULTET
MATEMATIČKI ODSJEK

Ana Marija Zebić

KEMIJSKA TEORIJA GRAFOVA

Diplomski rad

Voditelj rada:
doc. dr. sc. Sonja Žunar

Zagreb, 2024.

Ovaj diplomski rad obranjen je dana _____ pred ispitnim povjerenstvom u sastavu:

1. _____, predsjednik
2. _____, član
3. _____, član

Povjerenstvo je rad ocijenilo ocjenom _____.

Potpisi članova povjerenstva:

1. _____
2. _____
3. _____

*”Sve što me čini, davno ste mi dali, mala igrališta, kafenu zemlju i gard bezobraznika. Sve što je bitno, davno sam vam otela, poštovanje, slobodu i divlju crtu nikad gubitničku.”
Iako u tu malenu riječ već odavno ne može stati sve što vam dugujem, hvala.
Hvala majko. Hvala ćaća. Hvala vam za bezuvjetno, ponekad i ludo, vjerovanje, žrtvovanje i strpljenje.*

Hvala sestri Ljubi što je moje akademske probleme oduvijek shvaćala ozbiljno i davala sve od sebe da mi pomogne. Hvala bratu Vici što nijedan moj akademski problem nije shvatio ozbiljno i što me tako podsjećao na druge bitne aspekte života.

Hvala mojoj prijateljici Barbari, koja je uz mene (jedva) izdržala sve godine provedene na fakultetu, oplakujući iz dubine srca sve moje uspjehe i neuspjehe, kao da su njezini.

Hvala mojim bakama Ljubi i Mari što su za mene uvijek puna srca molile, vjerujući da sam njihov salamun. Hvala mojim djedovima Anti i Vici što su mi ostavili savršen primjer marljivosti, požrtvovnosti i snalažljivosti. Hvala teti Mari za upornu i zaraznu vjeru.

Hvala mojoj prijateljici Dorotei, što mi nikada nije dozvolila da posumnjam u sebe.

Hvala mojoj mentorici Sonji na svojoj pomoći, savjetima i vremenu uloženom da ovaj rad bude što kvalitetniji, a moje iskustvo pisanja i obrane što bezbolnije.

Hvala mojoj obitelji na Gljevu i u Vinjanima Donjim, što mi je od malena pružila sigurno mjesto puno ljubavi, poticaja i podrške.

Hvala svim mojim prijateljima koji su me ohrabivali i nasmijavali kada mi je to bilo najpotrebnije.

Hvala Bogu, što mi je dao ovoliko razloga da budem zahvalna.

Sadržaj

| | |
|---|-----------|
| Sadržaj | iv |
| Uvod | 2 |
| 1 Uvod u teoriju grafova | 3 |
| 1.1 Osnovni pojmovi | 3 |
| 1.2 Obilasci grafa | 9 |
| 1.3 Povezanost grafa | 10 |
| 1.4 Osnovne vrste grafova | 11 |
| 2 Uvod u kemijsku teoriju grafova | 18 |
| 2.1 Povijesni razvoj | 18 |
| 2.2 Osnovni pojmovi | 20 |
| 2.3 Opća formula alkana i alkena | 23 |
| 3 Topološki indeksi | 28 |
| 3.1 Motivacija i osnovni pojmovi | 28 |
| 3.2 Wienerov indeks | 31 |
| 3.3 Randićev indeks | 35 |
| 3.4 Predviđanje temperature vrelišta alkana | 39 |
| Bibliografija | 44 |

Uvod

Kemijska teorija grafova specijalizirano je interdisciplinarno područje koje molekularnu strukturu kemijskih spojeva interpretira te analizira pomoću grafova. Kombinirajući elemente matematike i kemije produbljuje se razumijevanje i pronalaze rješenja kompleksnih kemijskih problema primjenjujući glavne rezultate i saznanja obuhvaćena u teoriji grafova. Značajan razvoj ovoga područja u posljednjih nekoliko desetljeća rezultirao je mnogim inovativnim, izuzetno značajnim otkrićima koja su snažno oblikovala današnji svijet.

Grafovi su matematičke strukture koje se sastoje od vrhova i bridova koji ih povezuju. U kemijskoj teoriji grafova, molekule se modeliraju kao grafovi gdje vrhovi grafa predstavljaju atome, a bridovi predstavljaju kemijske veze između tih atoma. Dakle, strukturna formula kemijskog spoja poistovjećena je s grafom kreiranim na prethodno opisani način.

Metode kemijske teorije grafova omogućavaju preciznu analizu molekularne strukture i svojstava, kao i prognoziranje ponašanja molekula u različitim kemijskim reakcijama. Jedna od ključnih primjena kemijske teorije grafova proučavanje je topoloških indeksa kemijskih spojeva. Topološki indeks numerički je parametar izveden iz strukturne formule molekule koji je u korelaciji sa svojstvima promatranog kemijskog spoja. Ovi indeksi matematički opisuju različite aspekte molekularne strukture, poput grananja ili cikličnosti, te se koriste za predviđanje fizikalno–kemijskih svojstava spojeva.

Nadalje, metode kemijske teorije grafova neizostavne su prilikom izučavanja izomerije. Izomerija je pojava dvaju ili više kemijskih spojeva, odnosno izomera, iste molekularne formule, ali različite strukture. Različit raspored atoma u prostoru rezultira drugačijim obilježjima molekula. Naposljetku, kemijska teorija grafova temeljni je dio dizajniranja novih molekula sa željenim svojstvima, što je iznimno korisno prilikom razvijanja novih lijekova i materijala.

U konačnici, kemijska teorija grafova predstavlja moćan alat koji povezuje teorijsku kemiju s praktičnim primjenama u znanosti i industriji, omogućujući precizniju analizu i dizajn kemijskih sustava. Upravo njezina interdisciplinarna priroda koja objedinjuje spoznaje matematike, kemije, fizike i računarstva omogućava sveobuhvatan i raznolik pristup istraživanju te rješavanju kompleksnih problema.

U ovome ćemo radu na početku definirati osnovne pojmove matematičke teorije grafova te dokazati fundamentalne rezultate neophodne za razumijevanje ostalih tema. Potom

ćemo ukratko promotriti povijesni razvoj kemijske teorije grafova te motivaciju iza njenog intenzivnog proučavanja, te naposljetku objasniti osnovne kemijske pojmove, poput atoma, molekula, kemijskih spojeva i veza. Zatim temeljnim pojmovima iz kemijske teorije grafova konačno povezujemo matematičke strukture opisane u uvodnom poglavlju sa konkretnim pojmovima u kemiji te uvodimo snažan matematički alat za promatranja njihovih praktičnih primjena. Jedan od jednostavnijih primjera upotrebe matematičkih pojmova teorije grafova u kemiji demonstrirat ćemo izvođenjem opće molekulske formule alkana i alkena, specifičnih kemijskih spojeva iz skupine ugljikovodika. Naposljetku ćemo promatrati povijest i osobine matematičkih modela korištenih prilikom predviđanja svojstava i ponašanja raznih kemijskih spojeva. Pritom ćemo najveću pažnju posvetiti Wienerovom i Randićevom indeksu, koji molekularnom grafu danog kemijskog spoja pridružuju brojčanu vrijednost koja snažno enkapsulira njegovu strukturu. Do samoga ćemo se kraja ovoga rada uvjeriti da je teorija grafova neizostavan dio kemije, koji je snažno utjecao na njezin razvoj, dok je kemijska teorija grafova postala jedna od najbitnijih praktičnih primjena matematičke vještine sadržane u teoriji grafova.

Poglavlje 1

Uvod u teoriju grafova

1.1 Osnovni pojmovi

Teorija grafova grana je diskretne matematike koja proučava matematičke strukture nazvane grafovi. Grafovi se sastoje od skupa čvorova, odnosno vrhova, i skupa bridova, odnosno veza, koji povezuju pojedine čvorove. Osnovna ideja teorije grafova jest kompleksne probleme modelirati te naposljetku analizirati koristeći graf kao apstraktnu matematičku strukturu.

Ovo je područje matematike, osim u kemiji, svoju primjenu također pronašlo i u biologiji, računarstvu, fizici, ekonomiji, sociologiji, logici te mnogim drugim znanostima i disciplinama. Teorija grafova ključan je alat za razumijevanje, modeliranje, analizu i efikasno rješavanje problema koji se mogu prikazati kao grafičke strukture.

Promotrimo sada osnovne pojmove nužne za razumijevanje temeljnih koncepata teorije grafova te motivacije za njihovo povezivanje s pripadnim elementima kemijske teorije grafova.

Definicija 1.1.1. *Graf je uređeni par skupova $G = (V(G), E(G))$, pri čemu je*

- $V(G)$ konačan skup čije elemente zovemo **vrhovi**
- $E(G) \subseteq \{\{u, v\} : u, v \in V(G)\}$ skup čije elemente zovemo **bridovi**.

Prethodnu definiciju katkada proširujemo dopuštajući u grafu **petlje**, odnosno bridove koji spajaju vrh sa samim sobom, **višestruke bridove**, odnosno pojavu više bridova između jednog para vrhova te **usmjerene bridove** koji osim informacije o krajevima koje spajaju, sadrže i orijentaciju veze. Pritom usmjerene bridove umjesto dvočlanim podskupovima predstavljamo uređenim parovima te stoga za skup bridova grafa $G = (V(G), E(G))$ koji sadrži usmjerene bridove vrijedi $E(G) \subseteq V(G) \times V(G)$. Također, dopuštanjem višestrukih bridova u grafu skup bridova $E(G)$ zapravo postaje multiskup.

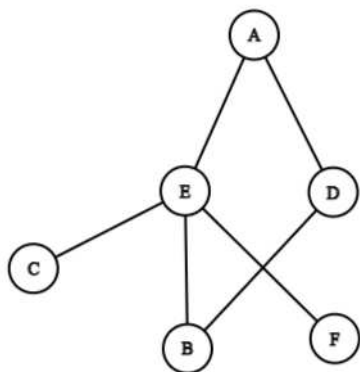
Definicija 1.1.2. Neka je $G = (V(G), E(G))$ uređen par, gdje je $V(G)$ skup.

1. Ako je $E(G) \subseteq V(G) \times V(G)$, kažemo da je G **usmjereni graf ili digraf**.
2. Ako je $E(G)$ multiskup čiji elementi pripadaju skupu $\{\{u, v\} : u, v \in V(G)\}$, kažemo da je G **multigraf**.
3. Ako je $E(G)$ multiskup čiji elementi pripadaju skupu $V(G) \times V(G)$, kažemo da je G **usmjereni multigraf**.

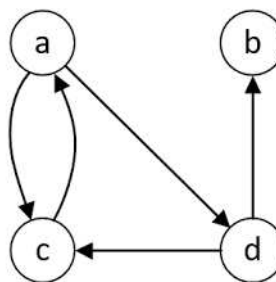
U svim trima slučajevima elemente skupa $V(G)$ zovemo vrhovima, a elemente (multi)skupa $E(G)$ bridovima od G .

Napomena 1.1.3. Ukoliko želimo naglasiti da graf ne sadrži višestruke bridove ni petlje, utoliko ćemo ga zvati **jednostavnim grafom**.

Širina te raznolikost primjene ove matematičke strukture djelomično je skrivena u intuitivnosti i preglednosti njezina grafičkog prikaza, koji dobijemo tako da vrhovima grafa pridružimo međusobno različite točke ravnine \mathbb{R}^2 , a svakom bridu $\{u, v\}$ grafa ograničenu glatku krivulju u ravnini \mathbb{R}^2 koja spaja točke pridružene vrhovima u i v . Grafički prikaz grafa olakšava nam rekonstrukciju formalnog matematičkog zapisa grafa kao uređenog para skupa vrhova i bridova. U ovo se lako možemo uvjeriti promatrajući sliku 1.1 koja prikazuje primjer jednostavnog grafa te primjer usmjerenog multigrafa na slici 1.2.



Slika 1.1: Jednostavni graf



Slika 1.2: Usmjereni multigraf

Definicija 1.1.4. Neka je $G = (V(G), E(G))$ graf. Kažemo da su $v_1, v_2 \in V(G)$ **susjedni vrhovi** ako postoji brid $e \in E(G)$ tako da vrijedi $e = \{v_1, v_2\}$, tj. postoji brid koji ih povezuje. Kažemo da su $e_1, e_2 \in E(G)$ **susjedni bridovi** ukoliko imaju zajednički vrh, odnosno postoji $v \in V(G)$ tako da vrijedi $v \in e_1 \cap e_2$.

Napomena 1.1.5. Neka je $G = (V(G), E(G))$ graf. Kardinalnost skupa $V(G)$ nazivamo **red**, a kardinalnost skupa $E(G)$ **veličina grafa** G .

Fundamentalni primjeri jednostavnih grafova su **nulgraf**, odnosno graf čiji je skup bridova prazan te **potpuni graf**, čiji je skup bridova maksimalan. Dakle, nulgraf se sastoji od međusobno nepovezanih vrhova te je njegova veličina minimalna, dok su svaka dva vrha potpunog grafa spojena bridom pa njegova veličina poprima najveću moguću vrijednost iz skupa veličina svih grafova jednakog reda. Potpuni graf reda n označavamo s K_n , a nulgraf reda n oznake je N_n .

Definicija 1.1.6. Neka je e brid grafa $G = (V(G), E(G))$ tako da vrijedi $e = \{v_1, v_2\}$. Tada je svaki od vrhova v_1, v_2 grafa G **incidentan** s bridom e .

Definicija 1.1.7. **Stupanj** ili **valencija** vrha $v \in V(G)$ grafa $G = (V(G), E(G))$ jednak je broju bridova grafa G s kojima je vrh v incidentan. Stupanj vrha v označavamo s $d(v)$.

Napomena 1.1.8. Ukoliko je vrh v incidentan s petljom $e = \{v, v\}$, utoliko ona u njegovoj valenciji sudjeluje dva puta.

Definicija 1.1.9. Vrh $v \in V(G)$ grafa $G = (V(G), E(G))$ nazivamo **list** grafa G , ako vrijedi $d(v) = 1$, odnosno stupanj vrha v iznosi jedan. Ako je pak stupanj vrha v jednak nuli, tj. $d(v) = 0$, kažemo da je v **izolirani vrh** grafa G .

Teorem 1.1.10. Neka je $G = (V(G), E(G))$ graf. Tada je suma stupnjeva svih vrhova grafa G jednaka dvostrukom broju bridova istoga grafa, odnosno

$$\sum_{v \in V(G)} d(v) = 2 \cdot |E(G)|. \quad (1.1)$$

Dokaz. Dokaz ovoga teorema gotovo je trivijalan, budući da iz prethodno opisanih pojmova zaključujemo da svaki brid $e = \{v_1, v_2\}$ grafa $G = (V(G), E(G))$, koji nije petlja, sudjeluje u sumi stupnjeva dvaju vrhova v_1 i v_2 grafa G . Ukoliko je pak brid e petlja, odnosno $e = \{v, v\}$, utoliko će on stupanj vrha v povećati za dva. Zaključujemo stoga da će ukupna suma stupnjeva svih vrhova grafa uistinu biti dvostruko veća od broja njegovih bridova. \square

Zapišimo sada jedan od fundamentalnih rezultata teorije grafova, koji je trivijalna posljedica prethodno iskazanog teorema. Oba je rezultata sredinom 18. stoljeća u svom poznatom znanstvenom radu o rješavanju problema *Königsberških mostova* dokazao Leonhard Euler. Upravo se tematika analizirana u tom radu smatra prvim formalnim problemom teorije grafova, a pristup kojim ga je Euler riješio, uvodeći pritom pojam grafa i uz njega pripadne pojmove, začetkom izučavanja ove grane matematike.

Lema 1.1.11. (Lema o rukovanju) *Suma stupnjeva vrhova u grafu $G = (V(G), E(G))$ paran je broj.*

Korolar 1.1.12. *U grafu $G = (V(G), E(G))$ broj vrhova s neparnim stupnjem je paran.*

Definicija 1.1.13. *Neka je $G = (V(G), E(G))$ graf. Tada je graf $G' = (V(G'), E(G'))$ podgraf grafa G ako vrijedi:*

- $V(G') \subseteq V(G)$
- $E(G') \subseteq \{\{u, v\} \in E(G) : u, v \in V(G')\}$.

Ukoliko vrijedi $G' \neq G$, tada kažemo da je G' pravi podgraf grafa G .

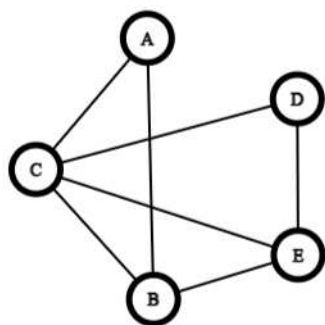
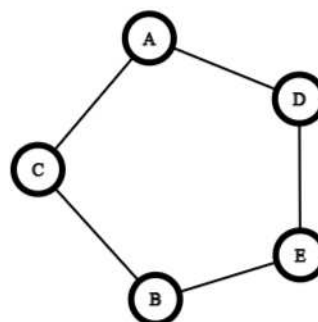
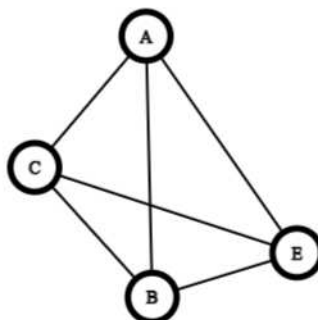
Definicija 1.1.14. *Neka je $G = (V(G), E(G))$ graf. Inducirani podgraf grafa G induciran skupom $V' \subseteq V(G)$ je podgraf $G' = (V', E(G'))$ čiji skup bridova $E(G')$ sadrži sve bridove grafa G čija oba vrha leže u V' .*

Definicija 1.1.15. *Neka je $G = (V(G), E(G))$ graf. Ako za podgraf $G' = (V(G'), E(G'))$ grafa G vrijedi $V(G') = V(G)$, tada kažemo da je G' razapinjući podgraf od G .*

Napomena 1.1.16. *Ako je graf $G = (V(G), E(G))$ podgraf grafa $H = (V(H), E(H))$, reći ćemo da je graf H nadgraf grafa G .*

Dakle, kao što vidimo na slikama 1.3, 1.5 i 1.4, podgraf, pa tako i inducirani te razapinjući podgraf, nekoga grafa sadrže dio njegovih vrhova te dio njegovih bridova. Pritom inducirani podgraf sadrži sve bridove nadgraфа koji povezuje njegove vrhove, a razapinjući podgraf sadrži sve vrhove nadgraфа. Na slikama 1.3, 1.5 i 1.4 prikazani su podgrafi potpunog grafa K_5 koji možemo vidjeti na slici 1.8.

Napomena 1.1.17. *Neka je $n \in \mathbb{N}$. Svaki graf s najviše n vrhova je podgraf grafa K_n , dok je svaki graf s točno n vrhova razapinjući podgraf grafa K_n . Podgraf grafa K_n induciran bilo kojim podskupom njegovih vrhova, jest potpun graf.*

Slika 1.3: Podgraf grafa K_5 Slika 1.4: Razapinjući podgraf grafa K_5 Slika 1.5: Podgraf grafa K_5 induciran skupom $\{A, B, C, E\}$

Očito je da za dani graf postoji više grafičkih prikaza koji pravilno prikazuju povezanost njegovih vrhova. U mnogim primjenama prilikom uspoređivanja dvaju grafova zanima nas samo imaju li ti grafovi isti broj vrhova i istu strukturu povezanosti bridovima, a nisu nam bitni priroda i nazivi pojedinih vrhova. Upravo je to razlog za uvođenje pojma izomorfizma dvaju grafova. Primjer grafa izomornog podgrafu potpunog grafa reda pet sa slike 1.3 prikazan je na slici 1.6 dok je formalna konstrukcija preslikavanja θ i φ iz sljedeće definicije opisana u primjeru 1.1.22.

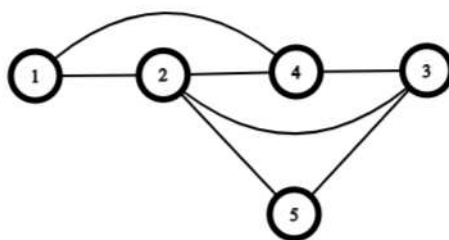
Definicija 1.1.18. Neka su $G_1 = (V(G_1), E(G_1))$ te $G_2 = (V(G_2), E(G_2))$ grafovi. Kažemo da su G_1 i G_2 **izomorfni** ako postoje bijekcije $\theta: V(G_1) \rightarrow V(G_2)$ i $\varphi: E(G_1) \rightarrow E(G_2)$ takve da je vrh $v \in V(G_1)$ incidentan s bridom $e \in E(G_1)$ u G_1 ako i samo ako je $\theta(v) \in V(G_2)$ incidentan s bridom $\varphi(e) \in E(G_2)$ u G_2 .

Definicija 1.1.19. Izomorfizam grafa G na samoga sebe zovemo **automorfizam**.

Napomena 1.1.20. Funkciju φ iz prethodne definicije 1.1.18 možemo definirati pomoću funkcije θ na sljedeći način: $\varphi(\{u, v\}) := \{\theta(u), \theta(v)\}$.

Napomena 1.1.21. Ako su grafovi $G_1 = (V(G_1), E(G_1))$ i $G_2 = (V(G_2), E(G_2))$ izomorfni, tada vrijede sljedeće tvrdnje:

- $|V(G_1)| = |V(G_2)|$.
- $|E(G_1)| = |E(G_2)|$.
- $d(v) = d(\theta(v))$, za sve $v \in V(G_1)$.
- Inducirani podgraf od G_1 induciran skupom $V_1 \subseteq V(G_1)$ je izomorfan s induciranim podgrafom grafa G_2 koji je induciran skupom $\theta(V_1)$.



Slika 1.6: Graf izomorfan grafu sa slike 1.3

Primjer 1.1.22. Grafovi G_1 sa slike 1.3 i graf G_2 sa slike 1.6 su izomorfni. Da bismo to dokazali, konstruirajmo preslikavanje θ sa skupa vrhova grafa G_1 u skup vrhova grafa G_2

te preslikavanje φ sa skupa bridova grafa G_1 u skup bridova grafa G_2 tako da vrijedi uvjet iz definicije 1.1.18. Takva preslikavanja φ i θ možemo definirati sljedećim formulama:

$$\begin{array}{ll} \theta: V(G_1) \rightarrow V(G_2) & \varphi: E(G_1) \rightarrow E(G_2) \\ \theta(A) := 1 & \varphi(\{A, C\}) := \{1, 2\} \\ \theta(C) := 2 & \varphi(\{A, B\}) := \{1, 4\} \\ \theta(B) := 4 & \varphi(\{C, D\}) := \{2, 5\} \\ \theta(E) := 3 & \varphi(\{C, E\}) := \{2, 3\} \\ \theta(D) := 5 & \varphi(\{C, B\}) := \{2, 4\} \\ & \varphi(\{B, E\}) := \{4, 3\} \\ & \varphi(\{D, E\}) := \{5, 3\}. \end{array}$$

1.2 Obilasci grafa

U ovome ćemo potpoglavlju definirati neke „načine” kretanja po grafu.

Definicija 1.2.1. *Šetnja u grafu $G = (V(G), E(G))$ je svaki niz vrhova i bridova grafa G $(v_0, e_1, v_1, \dots, e_k, v_k)$ pri čemu su bridovi $e_i = \{v_{i-1}, v_i\}$, za sve $i \in \{1, \dots, k\}$.*

Broj bridova k u nizu iz prethodne definicije zovemo duljina šetnje. Vrh v_0 zovemo početak, a vrh v_k kraj šetnje, odnosno $(v_0, e_1, v_1, \dots, e_k, v_k)$ je šetnja od v_0 do v_k . Ukoliko su početak i kraj šetnje isti, utoliko kažemo da je **šetnja zatvorena**. Budući da su šetnji u jednostavnom grafu bridovi u potpunosti određeni vrhovima, često niz iz definicije 1.2.1 zamjenjujemo nizom (v_0, v_1, \dots, v_k) podrazumijevajući pritom da su vrhovi v_{i-1} i v_i susjedni, za svaki $i \in \{1, \dots, k\}$.

Definicija 1.2.2. *Staza u grafu $G = (V(G), E(G))$ je šetnja u kojoj su svi bridovi različiti.*

Definicija 1.2.3. *Put u grafu $G = (V(G), E(G))$ je staza u kojoj su svi vrhovi, osim eventualno početnog i završnog, različiti. Put kojemu su početak i kraj isti zovemo **ciklus**.*

Propozicija 1.2.4. *Za dva različita vrha x i y grafa G uvjeti egzistencije šetnje, staze ili puta između vrhova x i y su ekvivalentni.*

Dokaz. Egzistencija puta između x i y trivijalno povlači egzistenciju staze i šetnje između danih vrhova. Promotrimo sada slučaj kada je zadana šetnja $w = (x, e_1, v_1, e_2, \dots, v_{k-1}, e_k, y)$ od x do y . Dovoljno je dokazati da tada postoji i put između danih vrhova. Pretpostavimo da w nije put, odnosno da postoji ponavljanje nekog vrha v_i u w . Tada je šetnja w oblika $w = (x, e_1, v_1, \dots, e_i, v_i, e_{i+1}, \dots, v_i, e_{j+1}, \dots, v_{k-1}, e_k, y)$. Primijetimo sada da je i niz $w' =$

$(x, e_1, v_1, \dots, e_i, v_i, e_{j+1}, \dots, v_{k-1}, e_k, y)$, dobiven „izbacivanjem” dijela šetnje između dvije pojave vrha v_i , također šetnja od x do y . Na ovaj smo način eliminirali jedno ponavljanje vrha v_i ; te analogno iz w možemo izbaciti sva ponavljanja vrhova i dobiti šetnju u kojoj su svi vrhovi posjećeni samo jedanput. Na taj smo način dobili put od x do y . \square

Propozicija 1.2.5. *Za svaki graf G , uvjeti da G sadrži zatvorenu stazu ili ciklus su ekvivalentni.*

Napomena 1.2.6. *Neka je $G = (V(G), E(G))$ graf te $x, y, z \in V(G)$ vrhovi takvi da postoje putevi od x do y te od y do z . Tada po propoziciji 1.2.4 sigurno postoji put od x do z , međutim šetnja dobivena spajanjem puteva od x do y i od y do z ne mora biti put.*

Upravo opisani načini obilaska vrhova grafa neizostavni su dio definicije povezanosti grafa, koju ćemo sljedeću promatrati.

1.3 Povezanost grafa

Definicija 1.3.1. *Neka je $G = (V(G), E(G))$ graf. Definiramo relaciju ekvivalencije \equiv na skupu $V(G)$ vrhova grafa G na sljedeći način:*

- $(\forall x, y \in V(G))(x \equiv y) \Leftrightarrow (\exists \text{ put od } x \text{ do } y \text{ u grafu } G)$.

Napomena 1.3.2. *Nije teško dokazati da je ovako definirana relacija \equiv uistinu relacija ekvivalencije na skupu vrhova grafa G . Njezina refleksivnost proizlazi iz činjenice da je u svakome grafu G , za svaki vrh v , put od vrha v do njega samoga upravo put duljine 0, tj. niz (v) . Ukoliko od nekoga vrha v do drugoga vrha u postoji put, tada sigurno postoji i put u suprotnome smjeru od u do v pa je relacija simetrična. Tranzitivnost relacije proizlazi iz prethodno promatrane napomene 1.2.6.*

Definicija 1.3.3. *Neka je $G = (V(G), E(G))$ graf. Elemente particije skupa $V(G)$ generirane relacijom ekvivalencije \equiv nazivamo **komponente povezanosti** grafa G .*

Napomena 1.3.4. *Alternativno, komponentu povezanosti grafa G mogli smo, nakon što definiramo pojam povezanog grafa (vidi definiciju 1.3.5), definirati kao maksimalan povezan podgraf grafa G . Drugim riječima, komponenta povezanosti grafa G je neprazan povezan podgraf koji nije pravi podgraf ni u kojem drugom povezanom podgrafu.*

Primijetimo da za svaka dva vrha iz svake od komponenata povezanosti grafa G vrijedi da između njih postoji put. Dakle, unutar svake komponente povezanosti moguće je pronaći put između bilo koja dva odabrana vrha.

Definicija 1.3.5. Neka je $G = (V(G), E(G))$ graf. Kažemo da je graf G **povezan** ako je particija generirana relacijom \equiv na skupu $V(G)$ jednočlana. Drugim riječima, graf je povezan ako ima samo jednu komponentu povezanosti. U suprotnom kažemo da je graf G **nepovezan**.

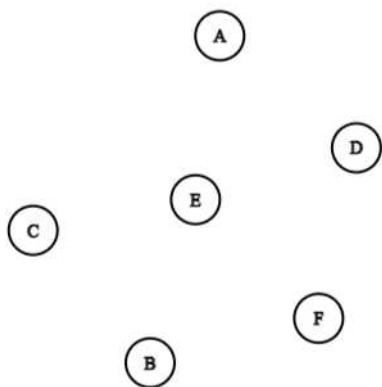
Zaključujemo da je u povezanome grafu moguće pronaći put između svakog para njegovih vrhova. Kao primjer povezanoga grafa promotramo graf na slici 1.3, dok se primjer nepovezanoga nulgraфа N_6 nalazi na slici 1.7.

Propozicija 1.3.6. Neka je $n \in \mathbb{N}$. Svaki jednostavan graf reda n , veličine strogo veće od $\binom{n-1}{2}$ je povezan.

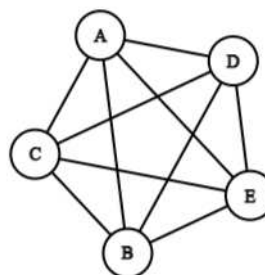
1.4 Osnovne vrste grafova

U prethodnom smo potpoglavlju 1.1 već spomenuli dva temeljna primjera grafova, nulgraf te potpuni graf kao rubne slučajeve grafova s obzirom na broj bridova koje sadrže. Nulgraf pritom predstavlja slučaj minimalnog, a potpuni graf slučaj maksimalnog grafa. U nulgrafu ne postoji nijedan brid, dok je u potpunome grafu svaki par vrhova povezan jedinstvenim bridom. Zapišimo sada i formalnu definiciju ovih pojmova te promotrimo njihove konkretne primjere prikazane na slikama 1.7 i 1.8.

Definicija 1.4.1. Neka je $n \in \mathbb{N}$ neki prirodni broj. **Nulgraf** N_n definiramo kao graf reda n , veličine nula. **Potpuni graf** K_n definiramo kao jednostavni graf reda n , veličine $\frac{n(n-1)}{2}$.



Slika 1.7: Nulgraf N_6



Slika 1.8: Potpuni graf K_5

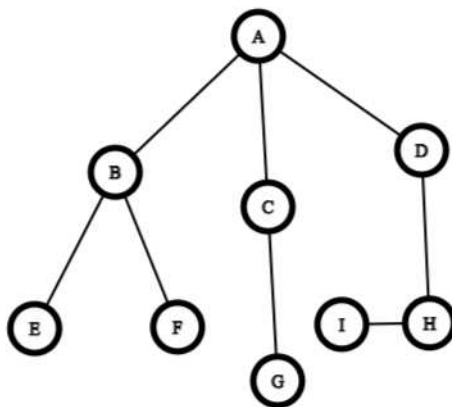
Definicija 1.4.2. Neka je $G = (V(G), E(G))$ graf takav da su svi njegovi vrhovi jednakog stupnja. Tada kažemo da je graf G **regularan**. Ukoliko sa $n \in \mathbb{N}$ označimo stupanj vrha regularnog grafa G , utoliko kažemo da je G **n -regularan**.

Napomena 1.4.3. Potpuni graf reda $n \in \mathbb{N}$ je $(n - 1)$ -regularan, dok je nulgraf istog reda 0 -regularan.

Definicija 1.4.4. **Stablo** $T = (V(T), E(T))$ je povezan graf koji ne sadrži ciklus. **Šuma** je graf bez ciklusa.

Napomena 1.4.5. Budući da šuma ne mora biti povezan graf te da ne sadrži cikluse, zaključujemo da su njene komponente povezanosti stabla.

Primjer stabla prikazan je na slici 1.9. Intuicija razvijena pomoću vizualnog prikaza stabla kao povezanoga grafa sugerira nam da će takav graf morati imati dovoljno velik broj bridova koji će osigurati postojanje puta između svaka dva vrha stabla. Međutim, činjenica da stablo ne sadrži cikluse implicira da će broj bridova u stablu biti ograničen i odozgo. U narednom promišljanju zaključit ćemo da ova svojstva rezultiraju veoma specifičnom karakterizacijom stabla.



Slika 1.9: Stablo T

Lema 1.4.6. Stablo s više od jednog vrha ima barem jedan list.

Dokaz. Pretpostavimo suprotno, neka je $T = (V(T), E(T))$ stablo koje ne sadrži niti jedan list. Budući da je stablo povezan graf, znamo da u njemu ne postoje izolirani vrhovi. Stoga možemo pretpostaviti da su svi vrhovi stabla stupnja barem dva. Međutim, tada možemo

konstruirati proizvoljno duge šetnje čiji su susjedni bridovi različiti. Kada naime do nekog vrha dođemo jednim bridom, napustimo ga drugim. Primijetimo sada da konačnost skupa vrhova grafa rezultira činjenicom da u nekome trenutku moramo doći do vrha koji smo već prethodno posjetili. Međutim, budući da je graf T stablo, to nije moguće. \square

Teorem 1.4.7. *Povezani graf s n vrhova ima barem $n - 1$ bridova, a točno $n - 1$ bridova ako i samo ako je stablo.*

Napomena 1.4.8. *Dokaz teorema 1.4.7 dat ćemo u idućem poglavlju prilikom određivanja opće formule alkana.*

Korolar 1.4.9. *Graf je stablo ako i samo ako je povezan graf, ali izbacivanjem bilo kojeg od bridova dobivamo nepovezan graf.*

Korolar 1.4.10. *Graf je stablo ako i samo ako ne sadrži cikluse, ali dodavanjem bilo kojeg novog brida između njegovih vrhova, dobivamo ciklus.*

Definicija 1.4.11. *Neka je $G = (V(G), E(G))$ graf. Razapinjuće stablo od G je razapinjući podgraf grafa G koji je ujedno i stablo.*

Korolar 1.4.12. *Svaki povezan graf ima razapinjuće stablo.*

Dokaz. Neka je $G = (V(G), E(G))$ graf reda n , veličine m . Koristeći tvrdnju iz teorema 1.4.7, znamo da vrijedi $m \geq n - 1$. Ukoliko je $m = n - 1$, utoliko po istome teoremu zaključujemo da je G stablo. Pretpostavimo sada da vrijedi $m \geq n$, odnosno graf G sadrži ciklus. Izbacimo neki brid iz toga ciklusa. Novodobiveni graf $G - e$ i dalje je povezan. Postupak ponavljamo dok ne dođemo do grafa s $n - 1$ bridova. Tada je tako dobiveni graf razapinjuće stablo grafa G . \square

Napomena 1.4.13. *Za graf $G = (V(G), E(G))$ i brid $e \in E(G)$, sa $G - e$ označavamo graf dobiven izbacivanjem brida e iz grafa G .*

Napomena 1.4.14. *Postupak opisan u dokazu korolara 1.4.12 definira algoritam za pronalazak razapinjućeg stabla proizvoljnog povezanog grafa G , izbacujući iz njega cikluse uz očuvanje njegove povezanosti.*

Definicija 1.4.15. *Za jednostavan graf $G = (V(G), E(G))$ kažemo da je **bipartitan** ako postoji dvočlana particija skupa vrhova $V(G)$, označimo je sa $\{X, Y\}$, takva da $X, Y \neq \emptyset$ te za svaki brid $e = \{u, v\} \in E(G)$ grafa G vrijedi $(u, v) \in (X \times Y) \cup (Y \times X)$.*

Definicija 1.4.16. *Bipartitan graf $G = (V(G), E(G))$ je **potpuni bipartitan graf** ako za svaki par vrhova $u \in X, v \in Y$, pri čemu je $\{X, Y\}$ particija skupa vrhova grafa G iz definicije 1.4.15, postoji brid $e = \{u, v\} \in E(G)$ koji ih spaja. Potpun bipartitan graf za koji vrijedi $|X| = m$ te $|Y| = n$ označavamo $K_{m,n}$.*

Definicija 1.4.17. Jednostavni graf $G = (V(G), E(G))$ je **k -partitan** ako postoji k -člana particija njegovog skupa vrhova $V(G)$, označimo je sa $\{P_1, P_2, \dots, P_k\}$, takva za svaki brid $e = \{u, v\} \in E(G)$ postoje $i, j \in \{1, 2, \dots, k\}$ takvi da vrijedi $i \neq j$ te $u \in P_i, v \in P_j$.

Dakle, graf je k -partitan ako postoji podjela skupa njegovih vrhova tako da niti jedna od skupina ne sadrži dva susjedna vrha. Upravo definirani pojmovi na intuitivan se i veoma zanimljiv način mogu promatrati u jednom od najpoznatijih problema teorije grafova, problemu k -obojivosti. Prije toga, navodimo jednu od bitnih karakterizacija bipartitnih grafova.

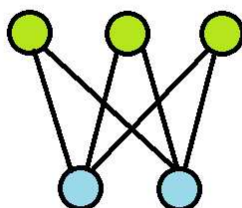
Teorem 1.4.18. Povezani je graf bipartitan ako i samo ako ne sadrži cikluse neparne dužine.

Definicija 1.4.19. Za graf $G = (V(G), E(G))$ i prirodan broj $k \in \mathbb{N}$ kažemo da je graf G **k -obojiv** ako se svaki od njegovih vrhova može obojati u jednu od k boja tako da ne postoji par susjednih vrhova obojanih istom bojom.

Napomena 1.4.20. Jednostavno je uočiti da vrijedi da je graf G k -obojiv ako i samo ako je k -partitan. Ovaj zaključak proizlazi iz činjenice da, ako je dana particija skupa vrhova k -partitnog grafa G kao u definiciji 1.4.16, svaki član te particije možemo obojati jednom od k ponuđenih boja te da, obrnuto, skup vrhova k -obojivog grafa možemo particionirati upravo s obzirom na boje kojima su vrhovi obojani.

Definicija 1.4.21. **Kromatski broj** grafa je najmanji $k \in \mathbb{N}$ takav da je graf k -obojiv.

Promotrimo primjer grafa sa slike 1.10. Prikazani je graf očito potpuni bipartitan i 2-obojiv. Njegov je kromatski broj stoga jednak dva.



Slika 1.10: Potpun bipartitan graf $K_{2,3}$

Definicija 1.4.22. Neka je $G = (V(G), E(G))$ graf te $e = \{u, v\}$ njegov brid. Graf $G' = (V(G'), E(G'))$ dobiven je iz grafa G **subdivizijom brida** e ako je $V(G') = V(G) \cup \{w\}$ za neki $w \notin V(G)$ te $E(G') = (E(G) \setminus \{e\}) \cup \{\{u, w\}, \{w, v\}\}$. **Subdivizija grafa** G je svaki graf koji se može dobiti iz grafa G nizom subdivizija njegovih bridova.

Kao što smo prethodno opisali, iako su grafovi formalno apstraktne strukture, često o njima razmišljamo kao o točkama i linijama koje povezuju te točke, na način da ih vizualiziramo na papiru ili nekom drugom mediju. Drugim riječima, graf intuitivno zamišljamo te reprezentiramo u sklopu nekog geometrijskog prostora u kojem vrhove grafa poistovjećujemo s točkama, a bridove s ograničenim glatkim krivuljama koje ih spajaju. Praktične primjene rezultata i metoda teorije grafova često zahtijevaju da takva vizualna reprezentacija grafa u geometrijskom prostoru \mathbb{R}^2 ima svojstvo da su dvije krivulje ekvivalentne dvama bridovima promatranog grafa disjunktne ako bridovi nisu susjedni, a da se u suprotnom sijeku jedino u točki koja simbolizira njihov zajednički vrh. Formalizirajmo stoga upravo opisano svojstvo za proizvoljni graf.

Definicija 1.4.23. Neka je $G = (V(G), E(G))$ graf. Označimo sa \mathcal{K} skup glatkih krivulja u ravnini \mathbb{R}^2 . **Crtež grafa** G u ravnini \mathbb{R}^2 definiramo kao funkciju $f : V(G) \cup E(G) \rightarrow \mathbb{R}^2 \cup \mathcal{K}$ za koju vrijedi:

- Funkcija f svakome vrhu v grafa G pridružuje točku $T = (x, y) \in \mathbb{R}^2$.
- Funkcija f svakome bridu $e = \{u, v\} \in E(G)$ grafa G pridružuje jednostavnu glatku krivulju $f(\{u, v\}) : [0, 1] \rightarrow \mathbb{R}^2$ s krajnjim točkama $f(u)$ i $f(v)$.
- Funkcija f je injektivna na skupu vrhova $V(G)$ grafa G .
- Za svaki brid $e = \{u, v\} \in E(G)$ grafa G vrijedi $f(\{u, v\}) \cap f(V(G)) = \{f(u), f(v)\}$.

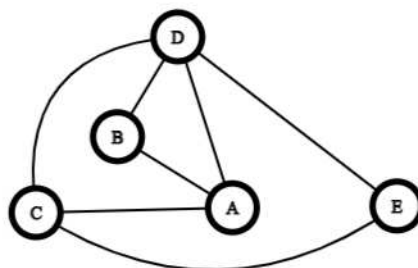
Definicija 1.4.24. Neka je $G = (V(G), E(G))$ graf i funkcija f njegov crtež. Ukoliko postoji par različitih bridova $e_1, e_2 \in E(G)$ grafa G takav da $f(e_1) \cap f(e_2) = S \in \mathbb{R}^2$ te $S \notin f(V(G))$, utoliko točku S zovemo **sjecište**.

Definicija 1.4.25. Graf $G = (V(G), E(G))$ je **planaran** ako postoji njegov crtež u \mathbb{R}^2 koji ne sadrži sjecišta. Takav crtež planarnoga grafa G zovemo **ulaganje grafa** G u ravninu \mathbb{R}^2 .

Primjer planarnog grafa i njegova ulaganja u ravninu \mathbb{R}^2 možemo vidjeti na slici 1.11. Svaki ovakav graf dijeli ravninu \mathbb{R}^2 na međusobno disjunktne područja, od kojih je jedno beskonačno. Fundamentalni zaključak o planarnim grafovima te prethodno spomenutim područjima iskazan je u sljedećem teoremu.

Teorem 1.4.26. (Eulerova formula) Svako ulaganje povezanog planarnog grafa reda p te veličine q , dijeli ravninu \mathbb{R}^2 u r područja, tako da vrijedi

$$p - q + r = 2. \quad (1.2)$$

Slika 1.11: Ulaganje planarnog grafa u ravninu \mathbb{R}^2

Definicija 1.4.27. *Stupanj područja planarnog grafa G je broj bridova sadržan u stazi u grafu G koja određuje rub područja.*

Promotrimo sada područja planarnog grafa prikazanog na slici 1.11. Graf sa slike reda je 5, a veličine 7 pa koristeći iskaz teorema 1.4.26 zaključujemo da on dijeli ravninu \mathbb{R}^2 na $2 - 5 + 7 = 4$ područja. Sa slike 1.11 vidimo:

- Stupanj područja omeđenog šetnjom (A, D, B, A) iznosi 3.
- Stupanj područja omeđenog šetnjom (C, A, B, D, C) iznosi 4.
- Stupanj područja omeđenog šetnjom (C, A, D, E, C) iznosi 4.
- Stupanj područja omeđenog šetnjom (C, E, D, C) iznosi 3.

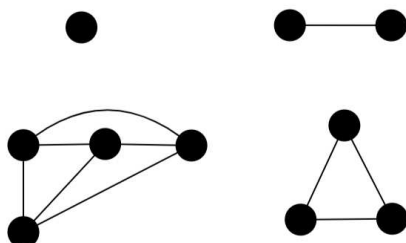
Teorem 1.4.28. *U povezanome planarnome grafu, zbroj stupnjeva područja definiranih njegovim ulaganjem u ravninu jednak je dvostrukom broju njegovih bridova.*

Dokaz. Dokaz ovoga teorema jest trivijalan, budući da svaki brid sudjeluje u stupnju upravo dvaju područja. \square

Teorem 1.4.29. *Potpuni graf K_n reda $n \in \mathbb{N}$ jest planaran ako i samo ako je $n \leq 4$.*

Dokaz. Planarnost potpunih grafova K_1 , K_2 , K_3 i K_4 vidljiva je iz slike 1.12. Dokažimo sada da nijedan potpuni graf K_n za $n \geq 5$ nije planaran. Dovoljno je dokazati da K_5 nije planaran, budući da bi za $n > 5$, ulaganje bilo kojeg K_n u ravninu \mathbb{R}^2 generiralo i ulaganje grafa K_5 kao njegovog podgrafa. Pretpostavimo da je graf K_5 planaran. Tada njegovo

ulaganje u ravninu dijeli \mathbb{R}^2 na $2 - 5 + 10 = 7$ područja. Budući da je graf K_5 jednostavan, svako od dobivenih područja stupnja je barem tri. Tada primjenom teorema 1.4.28 zaključujemo da je $20 \geq 3 \cdot 7 = 21$, čime je dobivena kontradikcija. \square



Slika 1.12: Ulaganja u ravninu \mathbb{R}^2 grafova K_1 , K_2 , K_3 i K_4

Korolar 1.4.30. *Potpun bipartitan graf $K_{3,3}$ nije planaran.*

Dokaz. Graf $K_{3,3}$ reda je 6, a veličine 9. Njegovo bi ulaganje u ravninu dijelilo \mathbb{R}^2 na $2 - 6 + 9 = 5$ područja. Budući da je graf jednostavan i bipartitan pa je svako područje stupnja barem 4, iz njegove bi planarnosti po teoremu 1.4.28 slijedilo da je $18 \geq 4 \cdot 5 = 20$. \square

Teorem 1.4.31. (Kuratowski) *Graf je planaran ako i samo ako ne sadrži subdiviziju grafova K_5 ili $K_{3,3}$ kao podgraf.*

Definicija 1.4.32. Bridnotežinski graf je uređeni par (G, ω) gdje je $G = (V(G), E(G))$ graf, a $\omega: E(G) \rightarrow \mathbb{R}_0^+$ funkcija, koju zovemo **težinska funkcija**. Sumu $\sum_{e \in E} \omega(e)$ zovemo **težina bridnotežinskog grafa** (G, ω) .

Definicija 1.4.33. Vršnotežinski graf je uređeni par (G, ω) gdje je $G = (V(G), E(G))$ graf, a $\omega: V(G) \rightarrow \mathbb{R}_0^+$ funkcija, koju zovemo **težinska funkcija**. Sumu $\sum_{v \in V} \omega(v)$ zovemo **težina vršnotežinskog grafa** (G, ω) .

Poglavlje 2

Uvod u kemijsku teoriju grafova

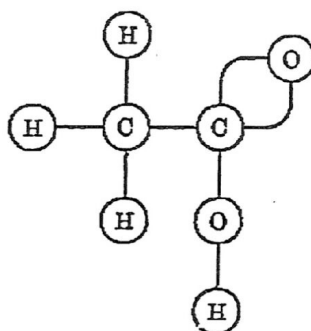
2.1 Povijesni razvoj

Kemijska teorija grafova relativno je mlada znanstvena disciplina čiji je intenzivan razvoj još uvijek u tijeku. Budući da je ova grana znanosti nastala kao specifična i konkretna primjena rezultata i metoda matematičke discipline teorije grafova na zahtjevne problematike iz kemije i srodnih znanosti, njezin je napredak neraskidivo povezan s razvitkom same teorije grafova. Tako je formaliziranje fundamentalnih pojmova i principa teorije grafova u rješavanju mnogih matematičkih problema u 18. stoljeću rezultiralo i prvim primjenama ove grane matematike u kemiji.

Iako je sam temelj izučavanja teorije grafova u 18. stoljeću rješavanjem već prije spomenutog problema *Königsberških mostova* postavio Leonhard Euler, razvitak teorije grafova kao samostalne matematičke discipline započeo je tek dvjesto godina kasnije, u 20. stoljeću. Mađarski matematičar Dènes König 1936. godine objavljuje prvi udžbenik teorije grafova pod nazivom *Teorija konačnih i beskonačnih grafova* te precizno zapisuje i sistematizira rezultate otkrivene u prethodna dva stoljeća. Königova knjiga i entuzijazam za teorijom grafova osnažili su interes za ovom znanstvenom disciplinom kod znanstvenika diljem svijeta.

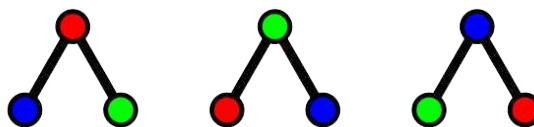
Počeci upotrebe rezultata i principa teorije grafova u kemiji započinju u drugoj polovici 19. stoljeća. Iako pritom nije koristio teoriju grafova u formalnom matematičkom smislu, škotski je kemičar **Alexander Crum Brown** 1861. godine u svom diplomskom radu *On the Theory of Chemical Combination*, obranjenom na Medicinskom fakultetu u Edinburghu, prvi predstavio sustav grafičke notacije korištene za vizualno prikazivanje razmještaja atoma u kemijskim spojevima. Pritom je slovima unutar kružnica označavao atome sadržane u kemijskom spoju koji prikazujemo, a linijama simbolizirao kemijske veze između njih, što možemo vidjeti na slici 2.1. Ovakav je pristup postavio temelje za kasnije uvođenje i korištenje pojma strukturnih formula u kemiji te kemičarima omogućio

intuitivniju vizualizaciju i razumijevanje struktura kemijskih spojeva.



Slika 2.1: Octena kiselina, Alexander Crum Brown

Osim Alexandra Cruma Browna, veliki je doprinos u kemijskoj teoriji grafova ostvario i britanski matematičar **Arthur Cayley**. Upravo je on, uvodeći pritom pojmove stabla te acikličnih grafova, prvi primijenio metode i rezultate teorije grafova na formalan matematički način prilikom proučavanja strukture ugljikovodika, osobito alkana. U svome je znanstvenom djelovanju veliku pažnju posvetio upravo istraživanju karakteristika i prirode grafova koji imaju strukturu stabla te metodama prebrojavanja izomera kemijskog spoja. Jedan od matematički najbitnijih, a također i najpoznatijih rezultata njegova rada jest **Cayleyjev teorem** koji za svaki prirodan broj $n \in \mathbb{N}$ određuje broj stabala reda n sa zadanim vrhovima po formuli n^{n-2} . Na slici 2.2 možemo vidjeti sva stabla reda 3 sa zadanim vrhovima, kojih je po Cayleyevom teoremu $3^{3-2} = 3$.



Slika 2.2: Stabla reda 3 s crvenim, zelenim i plavim vrhom.

Svojim su istraživanjima i rezultatima na početak razvoja kemijske teorije grafova utjecali i mnogi drugi znanstvenici, među kojima su **William Cullen**, **August Kekulé** i **James Sylvester**. Ipak, najsnažniji i najznačajniji razvitak ove znanstvene discipline, kao i teorije grafova u matematici, povezan je s naglim razvojem tehnologije i računarstva. Računala su omogućila efikasno rješavanje mnogih problema za koje je izvođenje pripadnih algoritama do tada bilo dugotrajno ili pak za čovjeka gotovo nemoguće.

2.2 Osnovni pojmovi

Primjena grafova u kemiji omogućuje snažno intuitivno sredstvo reprezentacije i analize struktura te svojstava kemijskih spojeva. U ovome ćemo potpoglavlju definirati osnovne pojmove kemijske teorije grafova te objasniti njihovu povezanost s pripadnim pojmovima teorije grafova u matematici. Za početak definiramo temeljne kemijske pojmove neophodne za razumijevanje daljnjih promatranja.

- **Atom** je osnovna jedinica kemijskog elementa koja zadržava svojstva tog elementa, a sastoji se od jezgre u kojoj su smještene pozitivno (protoni) i neutralno (neutroni) nabijene čestice te elektronskog oblaka u kojem se nalaze negativno nabijene čestice (elektroni).
- **Kemijska veza** je privlačna sila kojom se atomi udružuju u energijski stabilnije molekule ili kristale.
- **Molekula** je stabilna grupa dvaju ili većeg broja atoma povezanih kemijskim vezama. **Kemijski spoj** je supstanca sastavljena od dva ili više različitih elemenata koji su kemijskim vezama povezani u stalnom omjeru.
- **Valencija atoma** je maksimalan broj kemijskih veza koje atom može formirati s drugim atomima prilikom udruživanja u kemijski spoj. Za prirodan broj $n \in \mathbb{N}$, kažemo da je atom A u kemijskom spoju S **n -valentan** ili da je **valencija atoma u spoju S** jednaka n , ako s ostalim elementima u tom spoju formira n kemijskih veza.

Zaključujemo da valencija atoma nekog kemijskog elementa određuje njegovu sposobnost povezivanja u molekule i kemijske spojeve te samu strukturu i prirodu dobivenih spojeva.

Kemijska formula kemijskog spoja ili molekule jest način prikazivanja njihovog sastava. Ovisno o metodi prikaza informacija razlikujemo sljedeće vrste kemijskih formula:

- **Empirijska formula** prikazuje relativne omjere broja pojedinih atoma u kemijskom spoju ili molekuli.
- **Molekulska formula** prikazuje točan broj atoma u molekuli.
- **Strukturna formula** grafički prikazuje način povezivanja atoma u molekuli koristeći crtež molekularnog grafa (vidi definiciju 2.2.1) koji što vjernije prikazuje stvaran raspored atoma unutar molekule.

Definicija 2.2.1. *Molekularni ili strukturni graf* molekule je graf $M = (V(M), E(M))$ u kojemu su atomi prikazani kao vrhovi grafa M , a kemijske veze među njima kao bridovi od M .

Pojam molekularnog grafa ključan je pojam koji povezuje teoriju grafova s kemijom te omogućuje analiziranje i proučavanje struktura molekula pomoću principa teorije grafova. Upravo je ovaj pojam preslikavanje apstraktne matematičke strukture grafa u konkretan, materijalni svijet promatran iz kemijske perspektive.

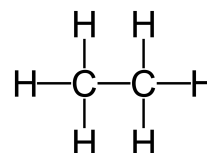
Napomena 2.2.2. *Prilikom crtanja i konstrukcije strukturnih grafova te formula kemijskih spojeva koji sadrže višestruke kemijske veze, molekularni graf postaje multigraf.*

Napomena 2.2.3. *Prilikom crtanja strukturnog grafa molekule u ravnini \mathbb{R}^2 , nastojat ćemo što preciznije prikazati stvaran raspored atoma unutar molekule. Budući da je molekula element trodimenzionalnog prostora, njezino prenošenje pomoću molekularnog grafa ili strukturne formule u ravninu \mathbb{R}^2 ne mora nužno generirati planaran graf. Međutim, zahtjevi da crtež molekularnog grafa i strukturna formula molekule moraju biti što vjerodostojniji prikaz stvarnog rasporeda atoma u trodimenzionalnom prostoru, rezultiraju nastojanjem minimizacije broja sjecišta (vidi definiciju 1.4.24) bridova prilikom njihovog grafičkog prikazivanja. Dakle, kad god je to moguće, strukturna formula molekule, odnosno kemijskog spoja te crtež molekularnog grafa moraju biti ulaganja u ravninu \mathbb{R}^2 .*

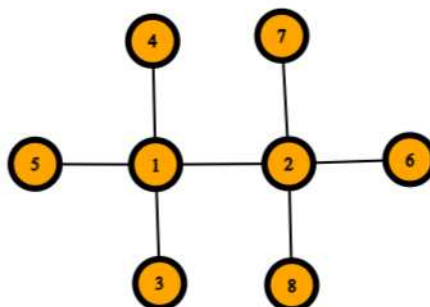
Napomena 2.2.4. *Direktno iz definicija molekularnog grafa, kemijske formule kemijskog spoja, valencije atoma te definicije 1.1.7 stupnja vrha grafa, zaključujemo da će pojmovi valencije atoma u kemijskom spoju i stupnja vrha u pripadnom molekularnom grafu, odnosno strukturnoj formuli, biti ekvivalentni.*

Primjer 2.2.5. *Promotrimo različite kemijske formule te strukturni graf etana, kemijskog spoja iz skupine alkana, odnosno ugljikovodika, prikazane u tablici 2.1. Primijetimo da empirijska formula etana prenosi informaciju o omjeru broja atoma vodika i ugljika koje on sadržava, dok molekulska formula daje informaciju o ukupnom broju svakog od navedenih atoma u jednoj molekuli etana. Strukturna formula najbogatija je informacijama, budući da, osim podataka sadržanih u empirijskoj i molekulskoj formuli etana, vjerodostojno prenosi i prostorni raspored atoma ugljika i vodika u promatranom kemijskom spoju, kao i prirodu njihova povezivanja kemijskim vezama. Nadalje, iz strukturne formule također zaključujemo da su u molekuli etana atomi vodika jednovalentni, dok su atomi ugljika četverovalentni.*

| Empirijska formula | Molekulska formula |
|--------------------|------------------------|
| CH_3 | C_2H_6 |



Tablica 2.1: Formule etana



Slika 2.3: Molekularni graf etana

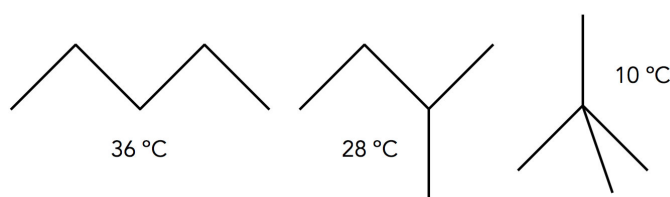
Molekularni su grafovi, osim za prikazivanje struktura kemijskih spojeva, veoma bitni za opisivanje i vizualizaciju kemijskih reakcija u kojima ti spojevi sudjeluju. Pomoću molekularnih grafova promatramo kako se strukture molekula koje sudjeluju u kemijskoj reakciji mijenjaju te formiraju nove kemijske spojeve, odnosno produkte promatrane kemijske reakcije.

Napomena 2.2.6. *Kemijska reakcija jest proces u kojem dolazi do preobrazbe kemijskih tvari koje nazivamo reaktantima, u nove tvari koje nazivamo produktima. Stvaranje tvari novih kemijskih svojstava prouzrokovano je pucanjem, preslagivanjem i ponovnim stvaranjem kemijskih veza unutar reaktanata te između njih. Dakle, svi atomi koji u kemijsku reakciju ulaze u strukturama reaktanata, u jednakoj će se brojnosti zadržati i u strukturama produkata, ali će na drugačiji način biti povezani u nove kemijske spojeve.*

Budući da reaktante i produkte kemijskih reakcija možemo reprezentirati molekularnim grafovima, sam proces kemijske reakcije ima smisla prikazati transformacijama molekularnih grafova reaktanata do molekularnih grafova produkata.

Napomena 2.2.7. *Kako bismo pojednostavili molekularne grafove ugljikovodika, često prilikom njihovog kreiranja i crtanja u ravnini \mathbb{R}^2 izostavljamo atome vodika i njihove veze. Takav graf naziva se **ugljični kostur** ili skraćeno kostur ugljikovodika. Budući da je vodik u svakom kemijskom spoju jednovalentan, njegovi će atomi u molekularnim grafovima ugljikovodika biti ekvivalentni vrhovima stupnja jedan, odnosno listovima. Upravo zbog toga i zbog činjenice da su atomi ugljika u molekulama ugljikovodika uvijek četverovalentni, izostavljanje atoma vodika znatno pojednostavljuje molekularni graf, bez gubitka na in-*

formativnosti njegove strukture. Primjer takvih grafova za ugljikovodik pentan s molekulskom formulom C_5H_{12} prikazan je na slici 2.4. Primijetimo da postoji više mogućih struktura ovoga kemijskog spoja, pri čemu se svaka od njih poprima na određenoj vrijednosti temperature okoline u kojoj se spoj nalazi. Dodatno pojednostavljenje grafičkog prikaza kostura ugljikovodika postignuto je izostavljanjem posebnog isticanja vrhova označenim čvorovima. Umjesto toga, vrhove lako prepoznamo u sjecištima bridova kostura.



Slika 2.4: Kosturi pentana

Napomena 2.2.8. Molekulski grafovi kemijskih spojeva uvijek su povezani.

2.3 Opća formula alkana i alkena

Alkani su aciklički zasićeni ugljikovodici u kojima su atomi povezani jednostrukim kovalentnim vezama. Molekule alkana imaju maksimalan broj vodikovih atoma vezanih na ugljikove atome pa ih nazivamo zasićenima. Budući da ovi kemijski spojevi sadrže samo atome kemijskih elemenata vodika i ugljika, broj atoma jednoga elementa, uz činjenicu da su svi atomi međusobno povezani jednostrukim vezama pri čemu su atomi ugljika međusobno aciklički povezani u duguljaste ili razgranate lance, jedinstveno će određivati broj atoma drugoga elementa. U kemiji je uobičajeno specificirati pojedine alkane navođenjem broja atoma ugljika koji molekula alkana sadrži. Broj atoma vodika zatim jednostavno određujemo općom formulom za molekulsku formulu alkana, koju ćemo izvesti u ovome potpoglavlju.

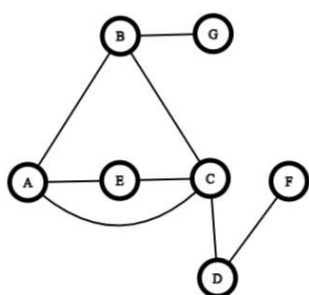
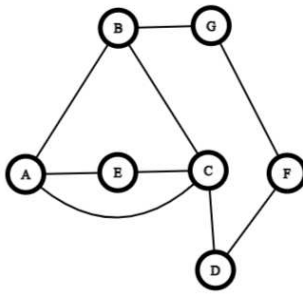
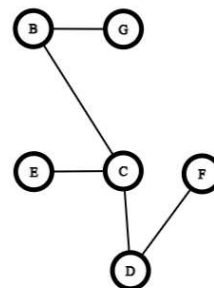
Napomena 2.3.1. Budući da su atomi vodika u svakom kemijskom spoju jednovalentni, oni će u molekulskim grafovima alkana biti reprezentirani listovima. S druge strane, ugljik je u svakom alkanu četverovalentan pa će u molekulskim grafovima alkana biti predstavljen vrhovima stupnja četiri.

Napomena 2.3.2. Budući da su alkani aciklički ugljikovodici te da je molekularni graf svakog kemijskog spoja povezan, zaključujemo da će molekularni grafovi alkana poprimati strukturu stabla. Sada na strukturne grafove alkana možemo primijeniti sve poznate rezultate o stablima dokazane u poglavlju 1.

Napomena 2.3.3. Neka je $G = (V(G), E(G))$ razapinjući podgraf potpunoga grafa K_n . Često se javlja potreba da u graf G „ubacimo” vrhove ili bridove, ili ih pak iz njega „izbacimo”. Da bismo omogućili takve modifikacije grafa G , uvodimo sljedeće oznake:

- Za brid $e \in E(G)$ grafa G definiramo graf $G' = G - e = (V(G), E(G) \setminus \{e\})$.
- Za brid $e \in E(K_n) \setminus E(G)$ potpunog grafa K_n definiramo $G' = G + e = (V(G), E(G) \cup \{e\})$.
- Za vrh $v \in V(G)$ grafa G definiramo $G' = G - v$ kao graf $(V(G'), E(G'))$ sa skupom vrhova $V(G') = V(G) \setminus \{v\}$ te skupom bridova $E(G') = E(G) \setminus \{\{v, u\} : u \in V(G)\}$.

Primijetimo da oduzimanje vrha iz grafa rezultira gubitkom vrha te svih bridova koji ga sadrže, dok oduzimanje brida iz grafa ne uzrokuje oduzimanje vrhova koje on povezuje. Slike 2.5, 2.6 i 2.7 prikazuju primjer grafa G te grafova dobivenih dodavanjem brida $\{F, G\}$ u graf G i uklanjanjem vrha A iz grafa G .


 Slika 2.5: Graf G

 Slika 2.6: Graf $G + \{F, G\}$

 Slika 2.7: Graf $G - A$

Teorem 2.3.4. Povezani graf reda n je stablo ako i samo ako je veličine $n - 1$.

Dokaz. Neka je $G = (V(G), E(G))$ povezan graf reda n , odnosno vrijedi $|V(G)| = n$.

Pretpostavimo za početak da je graf G stablo, te dokažimo da tada G sadrži $n - 1$ bridova. Ovu tvrdnju dokazat ćemo matematičkom indukcijom po redu n grafa G .

BAZA: Za $n = 1$ i stablo $G = (\{v_1\}, E(G))$ tvrdnja očito vrijedi.

PRETPOSTAVKA: Pretpostavimo da za neki prirodan broj $n \in \mathbb{N}$ vrijedi da je svako stablo reda n , veličine $n - 1$.

KORAK: Neka je $G = (V(G), E(G))$ stablo reda $n + 1$. Zbog rezultata leme 1.4.6 dokazane u prethodnom poglavlju, znamo da tada stablo G sadrži barem jedan list. Označimo taj list

sa l_1 . Primijetimo da je sada graf $G - l_1$ također stablo, reda n . Po pretpostavci sada vrijedi da $G - l_1$ ima $n - 1$ bridova. Budući da je vrh l_1 list u grafu G , zaključujemo da je stablo G upravo veličine n .

Pretpostavimo sada da je graf G veličine $n - 1$ te dokažimo da slijedi da je tada G stablo. Pretpostavimo suprotno, G nije stablo. Budući da znamo da je G povezan graf, zaključujemo da G mora sadržavati ciklus. Neka je $e_1 \in E(G)$ brid sadržan u tome ciklusu. Izbacivanjem tog brida iz grafa G ne gubimo svojstvo povezanosti te ćemo stoga dalje promatrati graf $G - e_1$. Ponavljanjem ovog postupka dok god promatrani graf sadrži cikluse, nakon $r \in \mathbb{N}_0$ iteracija dobivamo stablo $T = (V(T), E(T))$ veličine $n - 1 - r$. Međutim, dokazali smo da tada novodobiveno stablo T mora biti veličine $n - 1$ pa vrijedi $n - 1 - r = n - 1$. Stoga zaključujemo $r = 0$, odnosno početni graf nije sadržavao cikluse. Dakle, graf G je stablo. \square

Sada smo pripremili sve potrebne informacije i rezultate za izvod opće molekulske formule alkana.

Izvod opće molekulske formule alkana

Budući da su alkani kemijski spojevi iz skupine ugljikovodika, opća molekulska formula proizvoljnog alkana bit će oblika



za neke $m, n \in \mathbb{N}$. Neka je A proizvoljni alkan s kemijskom formulom tog oblika, a $M = (V(M), E(M))$ njegov molekularni graf. U tom je slučaju ukupni broj atoma ugljika i vodika u A jednak $n + m$, odnosno

$$|V(M)| = m + n. \quad (2.1)$$

Sada zbog rezultata, prethodno opisanog u napomeni 2.3.2, znamo da će molekularni graf $M = (V(M), E(M))$ alkana A poprimati strukturu stabla. Tada iz teorema 2.3.4 zaključujemo da će ukupan broj bridova u strukturnom grafu alkana molekulske formule C_nH_m iznositi $n + m - 1$, odnosno

$$|E(M)| = m + n - 1. \quad (2.2)$$

Prethodno smo u teoremu 1.1.10 dokazali da je za proizvoljan graf suma stupnjeva svih njegovih vrhova jednaka dvostrukom broju njegovih bridova. Zaključujemo stoga da će za molekularni graf alkana molekulske formule C_nH_m vrijediti:

$$\sum_{v \in V(M)} d(v) = 2 \cdot |E(M)| = 2 \cdot (m + n - 1). \quad (2.3)$$

Međutim, budući da je ugljik u svim kemijskim spojevima četverovalentan, zaključujemo da će u molekularnom grafu proizvoljnog alkana vrhovi ekvivalentni atomima ugljika imati

stupanj četiri. Analogno zaključujemo da će svi vrhovi koji u strukturnom grafu reprezentiraju atome vodika biti stupnja jedan. Budući da promatramo strukturni graf alkana molekulske formule C_nH_m , koji u sebi sadrži n atoma ugljika te m atoma vodika, dolazimo do zaključka da za sumu stupnjeva vrhova grafa M vrijedi:

$$\sum_{v \in V(M)} d(v) = n \cdot 4 + m \cdot 1 = 4n + m. \quad (2.4)$$

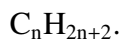
Sada kombinacijom jednačbi (2.3) i (2.4) dobivamo niz međusobno ekvivalentnih jednačbi:

$$2 \cdot (m + n - 1) = 4n + m \quad (2.5)$$

$$2m + 2n - 2 = 4n + m \quad (2.6)$$

$$m = 2n + 2. \quad (2.7)$$

Konačno, zaključujemo da je **opća molekulska formula alkana** za prirodan broj $n \in \mathbb{N}$ oblika



Izvod opće molekulske formule alkena

Prilikom određivanja opće molekulske formule alkena, provodimo sličan postupak kao i kod izvođenja opće molekulske formule alkana. **Alkeni** su aciklički, nezasićeni ugljikovodici koji u molekuli, pored jednostrukih, imaju i jednu dvostruku kovalentnu vezu. Dvostruka kovalentna veza stvara se između dvaju atoma ugljika.

Zbog acikličnosti ovih spojeva, kao i kod alkana, zaključujemo da će njihovi molekularni grafovi biti povezani i bez ciklusa. Primijetimo međutim, kao što je opisano u napomeni 2.2.2, molekularni grafovi alkena zapravo će poprimiti strukturu multigrafa, zbog prisutstva višestruke kemijske veze među atomima iz ove skupine ugljikovodika. Stoga, za razliku od strukturnih grafova alkana, strukturni grafovi alkena neće biti stabla. Usprkos tome, određivanje opće molekulske formule alkena neće biti znatno kompliciranije od izvoda koji smo upravo napravili za molekulsku formulu alkana.

Neka je A proizvoljni alken s kemijskom formulom C_nH_m , a $M = (V(M), E(M))$ njegov molekularni (multi)graf. Neka je $e = \{u, v\} \in E(M)$ brid grafa M koji se u multiskupu $E(M)$ pojavljuje dva puta. Primijetimo da je tada graf $M - e$, koji dobijemo izbacivanjem jednog ponavljanja dvostrukog brida $e \in E(M)$ iz multigrafa M , stablo reda $n+m$, veličine $n+m-1$. Sada po teoremu 1.1.10 vrijedi

$$\sum_{v \in V(M-e)} d(v) = 2 \cdot |E(M - e)| = 2 \cdot (m + n - 1). \quad (2.8)$$

Primijetimo da će svi vrhovi grafa $M - e$, koji predstavljaju atome vodika biti stupnja jedan. S druge strane, vrhovi multigrafa M koji predstavljaju ugljik stupnja su četiri. Međutim, uklanjanjem brida e iz multigrafa M , za jedan smo smanjili stupanj dvama vrhovima koji predstavljaju atome ugljika. Zaključujemo da će svi vrhovi grafa $M - e$ koji predstavljaju atome ugljika biti stupnja četiri, osim vrhova spojenih bridom e , koji će biti stupnja tri. Dakle, vrijedi:

$$\sum_{v \in V(M-e)} d(v) = (n-2) \cdot 4 + 2 \cdot 3 + m \cdot 1 = 4n + m - 2. \quad (2.9)$$

Sada kombinacijom jednačbi (2.8) i (2.9) dobivamo niz međusobno ekvivalentnih jednačbi:

$$2 \cdot (m + n - 1) = 4n + m - 2 \quad (2.10)$$

$$2m + 2n - 2 = 4n + m - 2 \quad (2.11)$$

$$m = 2n. \quad (2.12)$$

Konačno, zaključujemo da je **opća molekulska formula alkena** za prirodan broj $n \in \mathbb{N}$ oblika



Poglavlje 3

Topološki indeksi

3.1 Motivacija i osnovni pojmovi

Jedna od najznačajnijih primjena kemijske teorije grafova zasigurno je pridruživanje numeričkih vrijednosti strukturama raznih kemijskih spojeva, u svrhu preciznog predviđanja njihovih kemijskih svojstava. Dokazano je da osobine kemijskog spoja ne ovise samo o vrsti atoma koji ga formiraju te vezama kojima su oni spojeni, već i o njihovom prostornom razmještaju unutar molekula, odnosno fizičkoj strukturi kemijskog spoja. Stoga ćemo prije spomenute brojevnne vrijednosti zapravo izvoditi iz molekularnih grafova kemijskih spojeva. Fundamentalni primjer takve brojevnne vrijednosti je Wienerov indeks, koji računamo sumiranjem duljina najkraćeg puta između svakog neuređenog para vrhova ugljičnog kostura (vidi napomenu 2.2.7) proizvoljnog kemijskog spoja iz skupine ugljikovodika. Harry Wiener, austrijsko–američki kemičar i fizičar, 1947. godine iznosi tvrdnju da se temperatura vrelišta alkana može precizno predvidjeti korištenjem formule koja, između ostalih vrijednosti, u sebi sadrži i Wienerov indeks.

Princip invarijantnosti grafa zasniva se na pronalaženju svojstava koja se u promatranome grafu ne mijenjaju, čak i nakon što na njemu izvršimo konačan broj dopuštenih transformacija. Stoga je grafovna invarijanta preslikavanje koje proizvoljnom grafu, te svim grafovima dobivenima primjenom konačnog broja transformacija iz zadanog skupa dopuštenih transformacija na početni graf, pridružuje jednaku brojčanu vrijednost. Česti primjer dopuštene transformacije grafa, nakon čijeg djelovanja na graf želimo zadržati grafu originalno pridruženo svojstvo ili vrijednost, su izomorfna preslikavanja grafa.

Važna zadaća kemijske teorije grafova jest pronaći upotrebljive grafovne invarijante za molekularne grafove, koje omogućuju predviđanje i analizu kemijskih svojstava kemijskog spoja predstavljenoga promatranim grafom. U kemijskoj teoriji grafova, takve se invarijante nazivaju (**topološki**) **indeksi** te očekujemo da će prilikom pridruživanja topološkog indeksa molekularnom grafu, upravo oblik molekule biti najvrjedniji izvor informacija o

promatranom kemijskom spoju. Topološki indeks s velikom snagom razlikovanja kemijskim će spojevima različitih kemijskih struktura pridruživati različite brojevne vrijednosti. Primijetimo da je proizvoljnome grafu željene brojevne vrijednosti moguće pridružiti na izrazito mnogo načina. Međutim, u ovome ćemo poglavlju promatrati topološke indekse koji molekularnim grafovima pridružuju numeričku vrijednost zasnovanu na udaljenostima raznih vrhova (vidi definiciju 3.1.2) u molekularnom grafu te indekse koji su utemeljeni na stupnjevima vrhova molekularnog grafa.

Primijetimo da klasa svih grafova nije skup. Međutim, njen kvocijentni skup \mathcal{G} po relaciji izomorfnosti grafova prebrojiv je skup. Isto naravno vrijedi i za njegov podskup \mathcal{G}_{pov} klasa izomorfnosti povezanih grafova. Zato pojam grafovne invarijante možemo precizno definirati na sljedeći način.

Definicija 3.1.1. *Grafovna invarijanta ili topološki indeks je funkcija $F : \mathcal{G} \rightarrow \mathbb{R}$ ili $F : \mathcal{G}_{pov} \rightarrow \mathbb{R}$. Za grafovnu invarijantu F i graf G , uvedimo oznaku*

$$F(G) = F(\langle G \rangle),$$

gdje je $\langle G \rangle$ klasa izomorfnosti grafova kojoj graf G pripada.

Definicija 3.1.2. *Neka je $G = (V(G), E(G))$ graf te $u, v \in V(G)$ njegovi vrhovi. Udaljenost vrhova u i v u grafu G jest funkcija $d : V(G) \times V(G) \rightarrow \mathbb{N}_0$ dana formulom:*

$$d(u, v) := \text{duljina najkraćeg puta od vrha } u \text{ do vrha } v \text{ u grafu } G.$$

Napomena 3.1.3. *Ukoliko je $G = (V(G), E(G))$ neusmjereni graf, utoliko za svaka dva vrha $u, v \in V(G)$ grafa G vrijedi $d(u, v) = d(v, u)$.*

Mnogi topološki indeksi posjeduju svojstvo monotonosti koje uvodimo u definiciji 3.1.4.

Definicija 3.1.4. *Za svaki $n \in \mathbb{N}_0$ označimo s \mathcal{G}_n skup svih razapinjućih podgrafova potpunoga grafa K_n . Grafovna invarijanta $F : \mathcal{G} \rightarrow \mathbb{R}$ je:*

- *rastuća* ako za sve $n \in \mathbb{N}_0$ i $G = (V(G), E(G)) \in \mathcal{G}_n$ vrijedi jedna od sljedećih međusobno ekvivalentnih tvrdnji:
 - $F(G) > F(G - e)$, za svaki brid $e \in E(G)$ grafa G koji nije nulgraf.
 - $F(G + e) > F(G)$, za svaki brid $e \in E(K_n) \setminus E(G)$ dodan u nepotpuni graf G .
- *padajuća* ako za sve $n \in \mathbb{N}_0$ i $G = (V(G), E(G)) \in \mathcal{G}_n$ vrijedi jedna od sljedećih međusobno ekvivalentnih tvrdnji:
 - $F(G) < F(G - e)$, za svaki brid $e \in E(G)$ grafa G koji nije nulgraf.
 - $F(G + e) < F(G)$, za svaki brid $e \in E(K_n) \setminus E(G)$ dodan u nepotpuni graf G .

Pojam rastuće odnosno padajuće grafovne invarijante $F : \mathcal{G}_{pov} \rightarrow \mathbb{R}$ definiramo analogno, podrazumijevajući pritom da su grafovi G , $G - e$ i $G + e$ u gornjim tvrdnjama povezani. Napokon, kažemo da je grafovna invarijanta F **monotona** ako je rastuća ili padajuća.

Propozicija 3.1.5. *Neka je F grafovna invarijanta. Ako je F rastuća, tada za sve jednostavne grafove $G = (V(G), E(G))$ reda n vrijedi:*

$$F(N_n) \leq F(G) \leq F(K_n).$$

Ako je pak F padajuća, za sve jednostavne grafove $G = (V(G), E(G))$ reda n vrijedi:

$$F(N_n) \geq F(G) \geq F(K_n).$$

Dokaz. Dokažimo iskazane nejednakosti za rastuću grafičku invarijantu F . Neka je $G = (V(G), E(G))$ graf reda n veličine $0 < m < \binom{n}{2}$. Pretpostavimo, dakle, da graf G nije izomorfan s nulgrafom ni potpunim grafom reda n . U suprotnom bi, zbog invarijantnosti preslikavanja F s obzirom na izomorfizam, vrijedila odgovarajuća jednakost iz propozicije. Nadalje, neka je $N_n = (V(N_n), E(N_n))$ nulgraf, a $K_n = (V(K_n), E(K_n))$ potpuni graf reda n . Pretpostavimo da vrijedi $V(G) = V(N_n) = V(K_n)$. U suprotnom, jednostavno je konstruirati izomorfizam koji će vrhove svih triju grafova preslikati u isti skup vrhova te pritom očuvati incidentnost s odgovarajućim bridovima. Budući da je F invarijantna na izomorfna preslikavanja grafova, ovakav postupak neće utjecati na njezine vrijednosti. Primijetimo sada, ako je graf G veličine m , tada izbacivanjem bridova iz G u m koraka možemo doći do nulgrafa N_n . S druge strane, potrebno je dodati $\binom{n}{2} - m$ bridova u graf G kako bismo dobili potpuni graf K_n . Označimo s $E(G) = \{e_1, \dots, e_m\}$ skup bridova koje izbacujemo iz grafa G da bismo došli do nulgrafa N_n , te s $E(K_n) \setminus E(G) = \{f_1, \dots, f_{\binom{n}{2}-m}\}$ skup bridova koje u njega dodajemo kako bismo došli do potpunoga grafa K_n . Definiramo grafove $G_0 = H_0 = G$, a potom za $k = 1, \dots, m$ i $j = 1, \dots, \binom{n}{2} - m$:

$$G_k = G_{k-1} - e_k \tag{3.1}$$

$$H_j = H_{j-1} + f_j. \tag{3.2}$$

Primijetimo da vrijedi $N_n = G_m$ te $K_n = H_{\binom{n}{2}-m}$. Nadalje, budući da je F rastuća grafovna invarijanta, zaključujemo da za $k = 1, \dots, m$ i $j = 1, \dots, \binom{n}{2} - m$ vrijedi:

$$F(G_k) < F(G_{k-1}) \tag{3.3}$$

$$F(H_j) > F(H_{j-1}). \tag{3.4}$$

Iz tranzitivnosti relacija $< i >$, sada slijedi $F(N_n) = F(G_m) < F(G_0) = F(G)$, kao i $F(K_n) = F(H_{\binom{n}{2}-m}) > F(H_0) = F(G)$. Analogan dokaz provodi se i za padajuću grafičku invarijantu F . \square

Napomena 3.1.6. Iz dokaza propozicije 3.1.5 zaključujemo da je slika skupa (klasa izomorfnosti) svih jednostavnih grafova fiksnog reda po rastućoj ili padajućoj grafovnoj invarijanti, obostrano omeđena njenim vrijednostima za nulgraf te potpuni graf toga reda. Također, zaključujemo da pojam monotonosti grafovne invarijante možemo proširiti na sljedeći način:

Ako je $G = (V(G), E(G))$ jednostavan graf te $G_1 = (V(G), E(G_1))$ jednostavan graf dobiven dodavanjem konačnog broja bridova u graf G , a $G_2 = (V(G), E(G_2))$ jednostavan graf dobiven izbacivanjem konačnog broja bridova iz grafa G , tada iz tranzitivnosti relacija $< i >$ slijedi:

- Ako je F rastuća grafovna invarijanta, vrijedi $F(G) \leq F(G_1)$ i $F(G) \geq F(G_2)$.
- Ako je F padajuća grafovna invarijanta, vrijedi $F(G) \geq F(G_1)$ i $F(G) \leq F(G_2)$.

Propozicija 3.1.7. Neka je F grafovna invarijanta te $n \in \mathbb{N}$ proizvoljan prirodan broj. Tada postoji stablo $T = (V(T), E(T))$ reda n takvo da vrijedi:

- Ako je F rastuća, za svaki povezan jednostavan graf $G = (V(G), E(G))$ reda n vrijedi

$$F(T) \leq F(G).$$

- Ako je F padajuća, za svaki povezan jednostavan graf $G = (V(G), E(G))$ reda n vrijedi

$$F(T) \geq F(G).$$

Dokaz. Dokaz ove propozicije slijedi direktno iz tvrdnje i dokaza korolara 1.4.12 te definicije 3.1.4. □

Krenimo sada s promatranjem nekoliko konkretnih, najpoznatijih te najkorištenijih topoloških indeksa, kao već prije spomenutog Wienerovog te Randićevog indeksa.

3.2 Wienerov indeks

Wienerov je indeks, kao što smo prethodno spomenuli, 1947. godine definirao austrijsko-američki znanstvenik, Harry Wiener. Ova se grafovna invarijanta molekularnog grafa kemijskog spoja smatra najstarijim topološkim indeksom. Wienerov indeks ključan je za kvantifikaciju strukturalnih informacija o molekuli sumirajući najkraće puteve između svih neuređenih parova vrhova molekularnog grafa. Budući da je Wienerov indeks dokazano u korelaciji s raznim fizičko-kemijskim osobinama molekula, poput točke vrenja, stabilnosti i biološke aktivnosti, njegova upotreba u kemiji i biologiji pomaže u boljem razumijevanju i predviđanju svojstava molekula. Wienerov indeks uglavnom promatramo za kemijske

spojeve čiji molekularni grafovi imaju strukturu stabla, međutim moguće ga je računati i za proizvoljni molekularni graf.

Definicija 3.2.1. Neka je $G = (V(G), E(G))$ povezan graf. **Wienerov indeks** grafa G , u oznaci $W(G)$, definiran je formulom:

$$W(G) = \sum_{\{u,v\} \subseteq V(G)} d(u, v),$$

gdje je $d: V(G) \times V(G) \rightarrow \mathbb{N}_0$ funkcija udaljenosti vrhova grafa G uvedena u definiciji 3.1.2.

Prije daljnjeg razmatranja ovog topološkog indeksa, uvodimo nekoliko pojmova koji će pojednostaviti nadolazeća razmišljanja. Za početak definiramo matrice reprezentacije grafova koje će uvelike olakšati algebarske izračune s njima pružajući kompaktan i pregledan zapis njihove strukture i osobina.

Definicija 3.2.2. Neka je $G = (V(G), E(G))$ graf reda $n \in \mathbb{N}$ te $V(G) = \{v_1, \dots, v_n\}$. Sada definiramo **matricu susjedstva** grafa G kao kvadratnu matricu $A(G)$ reda n , tako da vrijedi $A(G) = [a_{ij}]$ pri čemu je za $i, j \in \{1, \dots, n\}$, element u i -tome retku te j -tome stupcu matrice definiran na sljedeći način:

$$a_{ij} := \begin{cases} 1, & \text{ako postoji brid } e = \{v_i, v_j\} \in E(G) \text{ u } G \text{ koji povezuje } v_i \text{ i } v_j \\ 0, & \text{inače} \end{cases}. \quad (3.5)$$

Definicija 3.2.3. Neka je $G = (V(G), E(G))$ graf reda $n \in \mathbb{N}$ te $V(G) = \{v_1, \dots, v_n\}$. Sada definiramo **matricu udaljenosti** grafa G kao kvadratnu matricu $D(G)$ reda n , tako da vrijedi $D(G) = [d_{ij}]$ pri čemu je za $i, j \in \{1, \dots, n\}$, element u i -tome retku i j -tome stupcu matrice definiran na sljedeći način:

$$d_{ij} := d(v_i, v_j), \quad (3.6)$$

pri čemu je $d: V(G) \times V(G) \rightarrow \mathbb{N}_0$ funkcija udaljenosti vrhova grafa G uvedena u definiciji 3.1.2.

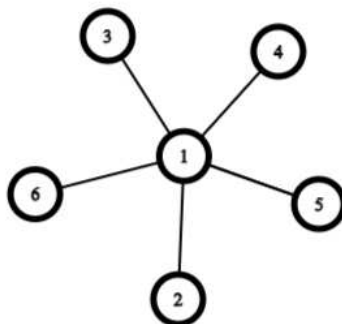
Napomena 3.2.4. Primijetimo da su matrica susjedstva i matrica udaljenosti proizvoljnog neusmjerenog grafa $G = (V(G), E(G))$ simetrične matrice. Dodatno, dijagonale matrice udaljenosti i matrice susjedstva proizvoljnog grafa ispunjene su nulama.

Teorem 3.2.5. Matrice susjedstva izomorfnih grafova jednake su do na permutaciju redaka ili stupaca.

Sada definiramo posebnu vrstu grafa, koji ima specifičnu strukturu stabla te se pokazao kao veoma bitan pojam prilikom računanja raznih topoloških indeksa molekularnih grafova kemijskih spojeva.

Definicija 3.2.6. *Zvijezda reda $n \in \mathbb{N}$ je graf $S_n = (V(S_n), E(S_n))$ sa sljedećim svojstvima:*

- *Postoji tzv. centralni vrh $c_0 \in V(S_n)$ grafa S_n , koji je susjedan svim ostalim vrhovima grafa S_n .*
- *Preostalih $n - 1$ vrhova grafa S_n su listovi.*



Slika 3.1: Zvijezda S_6

Primjer 3.2.7. *Promotrimo graf S_6 na slici 3.1, odnosno zvijezdu reda 6. Vidimo da je graf S_6 definiran skupovima:*

$$V(S_6) = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$$

$$E(S_6) = \{\{1, 2\}, \{1, 3\}, \{1, 4\}, \{1, 5\}, \{1, 6\}\}.$$

Budući da su svi bridovi grafa S_6 oblika $\{1, v\}$, pri čemu je $v \in V(S_6)$, zaključujemo da je vrh $1 \in V(S_6)$ centralni vrh promatrane zvijezde. Za prikazani ćemo graf kreirati matricu susjedstva $A(S_6)$ te matricu udaljenosti $D(S_6)$. Naglasimo da pretpostavljamo da je $v_i = i$, za $i = 1, \dots, 6$.

$$D(S_6) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 2 & 2 & 2 & 2 \\ 1 & 2 & 0 & 2 & 2 & 2 \\ 1 & 2 & 2 & 0 & 2 & 2 \\ 1 & 2 & 2 & 2 & 0 & 2 \\ 1 & 2 & 2 & 2 & 2 & 0 \end{bmatrix} \quad A(S_6) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Općenito, za matricu udaljenosti $D(S_n)$ zvijezde $S_n = (V(S_n), E(S_n))$ reda n , sa skupom vrhova $V(S_n) = \{v_1, \dots, v_n\}$ i centralnim vrhom $c = v_k \in V(S_n)$ za neki $k = 1, \dots, n$, vrijedi:

- $d_{kj} = d_{jk} = 1$, za svaki $j = 1, \dots, n$ takav da vrijedi $j \neq k$.
- $d_{ij} = d_{ji} = 2$, za sve $i, j = 1, \dots, n$ takve da vrijedi $i, j \neq k$ te $i \neq j$.
- $d_{jj} = 0$, za $j = 1, \dots, n$.

Izračunajmo sada pripadnu vrijednost Wienerovog indeksa za graf S_6 . Budući da je Wienerov indeks definiran kao suma udaljenosti između svih neuređenih parova vrhova promatranoga grafa, njegovu vrijednost jednostavno možemo izračunati sumirajući sve elemente matrice udaljenosti $D(S_6)$ te ih potom dijeleći s dva. Tada vrijedi

$$W(S_6) = \frac{1}{2} \cdot (1 \cdot 10 + 2 \cdot 20) = 25.$$

Teorem 3.2.8. Među svim stablima $T = (V(T), E(T))$ reda n , vrijednost Wienerovog indeksa minimalna je za zvijezdu $S_n = (V(S_n), E(S_n))$ reda n .

Dokaz. Neka je $T = (V(T), E(T))$ stablo reda $n \in \mathbb{N}$. Znamo da je njegov Wienerov indeks $W(T)$ suma oblika:

$$W(T) = \sum_{\{u,v\} \subseteq V(T)} d(u,v).$$

Budući da je T stablo, iz tvrdnje teorema 2.3.4 znamo da ono sadrži $n - 1$ bridova. Zbog toga će točno $n - 1$ članova prethodne sume imati udaljenost jednaku jedan. Ostali članovi sume oblika $d(u, v)$ sa $u \neq v$ iznositi će barem dva. Kada je graf T zvijezda, svi takvi članovi sume iznositi će točno dva. Stoga zaključujemo da Wienerov indeks na skupu stabala reda n za $n \in \mathbb{N}$, svoj minimum uistinu postiže za zvijezdu S_n . \square

Napomena 3.2.9. Budući da je Wienerov indeks definiran kao suma najkraćih puteva između svih neuređenih parova vrhova povezanoga grafa, dodavanje brida u jednostavan, nepotpun i povezan graf nužno smanjuje vrijednost Wienerovog indeksa. Naime, ako je u povezan, jednostavan, nepotpun graf $G = (V(G), E(G))$ dodan brid $e = \{u, v\} \notin E(G)$, takav da vrijedi $u, v \in V(G)$ te $u \neq v$, tada duljina najkraćeg puta između u i v u grafu $G + e$ iznosi jedan. Budući da je graf G povezan, u njemu postoji put između u i v , ali iz činjenice da G ne sadrži brid $e = \{u, v\}$, slijedi da je duljina toga puta sigurno strogo veća od jedan. Stoga će odgovarajući sumand u sumi $W(G + e)$ biti strogo manji nego taj isti pribrojnik u sumi $W(G)$. Ostali pribrojnici ne moraju se mijenjati, ali, ako se mijenjaju, tada se njihova vrijednost nužno smanjuje. To proizlazi iz činjenice da dodavanje brida u povezan, nepotpun graf ne može povećati duljinu najkraćeg puta između dvaju vrhova, nego je samo umanjiti. Dakle, za grafove G i $G + e$ sigurno vrijedi $W(G) > W(G + e)$. Stoga je Wienerov indeks, po definiciji 3.1.4, padajuća grafovna invarijanta.

3.3 Randićev indeks

Milan Randić hrvatski je i američki znanstvenik te jedan od vodećih stručnjaka u području računalne kemije. Nakon što je 1953. godine na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu diplomirao fiziku, sedam godina kasnije na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu utemeljio je skupinu za teorijsku kemiju te se prvi u Hrvatskoj počeo baviti teorijskom kemijom. U području kemijske teorije grafova njegov je najvažniji rezultat razvoj indeksa povezanosti, koji se pokazao kao najmoćniji numerički indeks u modeliranju kvantitativnih odnosa strukture i svojstava molekula, te je naišao na veliku primjenu u ekologiji te medicinskoj i farmaceutskoj kemiji. Indeks povezanosti, koji je otkrio 1975. godine, u stručnoj je literaturi poznatiji pod nazivom Randićev indeks.

Za razliku od Wienerovog indeksa, koji je temeljen na udaljenostima vrhova unutar grafa, Randićev indeks bazira se na stupnjevima vrhova molekularnog grafa.

Definicija 3.3.1. *Neka je $G = (V(G), E(G))$ graf. **Randićeov indeks** grafa G , u oznaci $R(G)$, definiran je na sljedeći način:*

$$R(G) = \sum_{\{u,v\} \in E(G)} (d(u) \cdot d(v))^{-1/2}.$$

*Općenitije, za $\alpha \in \mathbb{R}_{\neq 0}$ definiramo **generalizirani Randićev indeks** $R_\alpha(G)$ grafa G , na sljedeći način:*

$$R_\alpha(G) = \sum_{\{u,v\} \in E(G)} (d(u) \cdot d(v))^\alpha.$$

Napomena 3.3.2. *Primijetimo da, za razliku od Wienerovog indeksa, nije toliko jednostavno procijeniti monotonost Randićevog indeksa. Razlog tome je što dodavanje brida u graf rezultira pojavom novog sumanda u sumi iz definicije 3.3.1 Randićevog indeksa, ali i smanjivanjem vrijednosti sumanada koji su izračunati pomoću stupnjeva vrhova susjednih onima koje smo upravo povezali novonastalim bridom. Stoga će promjena ukupne sume ovisiti o tome je li novododani sumand veći od negativne promjene koja se dogodila u svim pribrojnicima dobivenima pomoću stupnjeva vrhova susjednih novopovezanim vrhovima u grafu. U sljedećem ćemo primjeru 3.3.3 štoviše dokazati da Randićev indeks nije monotona grafovna invarijanta. S druge strane, lako je vidjeti da će generalizirani Randićev indeks biti rastuća invarijanta, za svaki $\alpha > 0$.*

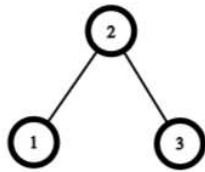
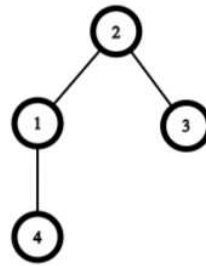
Primjer 3.3.3. Promotrimo grafove na slikama 3.2 i 3.3 te izračunajmo njihove Randićeve indekse. Imamo

$$\begin{aligned} R(G_1) &= (d(1) \cdot d(2))^{-1/2} + (d(2) \cdot d(3))^{-1/2} \\ &= (1 \cdot 2)^{-1/2} + (2 \cdot 1)^{-1/2} = \sqrt{2} \approx 1.414, \\ R(G_2) &= (d(1) \cdot d(2))^{-1/2} + (d(2) \cdot d(3))^{-1/2} + (d(1) \cdot d(4))^{-1/2} \\ &= (2 \cdot 2)^{-1/2} + (2 \cdot 1)^{-1/2} + (2 \cdot 1)^{-1/2} = \frac{4 + \sqrt{2}}{2\sqrt{2}} \approx 1.914. \end{aligned}$$

Izračunajmo sada Randićeve indekse grafova $G_1 + \{1, 3\}$ te $G_2 + \{4, 2\}$. Imamo

$$\begin{aligned} R(G_1 + \{1, 3\}) &= (d(1) \cdot d(2))^{-1/2} + (d(2) \cdot d(3))^{-1/2} + (d(1) \cdot d(3))^{-1/2} \\ &= (2 \cdot 2)^{-1/2} + (2 \cdot 2)^{-1/2} + (2 \cdot 2)^{-1/2} = \frac{3}{2} = 1.5, \\ R(G_2 + \{4, 2\}) &= (d(1) \cdot d(2))^{-1/2} + (d(2) \cdot d(3))^{-1/2} + (d(1) \cdot d(4))^{-1/2} + (d(2) \cdot d(4))^{-1/2} \\ &= (2 \cdot 3)^{-1/2} + (3 \cdot 1)^{-1/2} + (2 \cdot 2)^{-1/2} + (3 \cdot 2)^{-1/2} \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{2} + \frac{2}{\sqrt{6}} \approx 1.894. \end{aligned}$$

Zaključujemo da se vrijednost Randićevog indeksa dodavanjem brida $\{1, 3\}$ u graf G_1 povećala, dok je dodavanje brida $\{2, 4\}$ u graf G_2 rezultiralo smanjivanjem njegove vrijednosti. Na ovaj način dokazali da Randićev indeks nije monotona grafovna invarijanta.


 Slika 3.2: Graf G_1

 Slika 3.3: Graf G_2

Primjer 3.3.4. Neka je $n \in \mathbb{N}$ prirodan broj te N_n nulgraf reda n , a K_n potpuni graf reda n . Tada za svaki realan broj $\alpha > 0$ vrijedi:

$$R_\alpha(N_n) = \sum_{\{u,v\} \in \emptyset} (d(u) \cdot d(v))^\alpha = 0 \quad (3.7)$$

$$R_\alpha(K_n) = \sum_{\{u,v\} \in E(K_n)} ((n-1) \cdot (n-1))^\alpha \quad (3.8)$$

$$= \binom{n}{2} \cdot (n-1)^{2\alpha} = \frac{n}{2} \cdot (n-1)^{2\alpha+1}. \quad (3.9)$$

Korištenjem propozicije 3.1.5, zaključujemo da je za $\alpha > 0$ i $n \in \mathbb{N}$, vrijednost Randićevog indeksa svakog jednostavnog grafa reda n unutar segmenta $[0, \frac{n}{2} \cdot (n-1)^{2\alpha+1}]$.

Napomena 3.3.5. Često prilikom računanja Randićevog indeksa molekularnog grafa $M = (V(M), E(M))$ nekog kemijskog spoja iz skupine ugljikovodika, račun provodimo za ugljični kostur promatranog spoja, izostavljajući pritom iz molekularnog grafa vrhove koji reprezentiraju atome vodika.

Napomena 3.3.6. Definicija Randićeva indeksa prirodno se poopćuje na multigrafove.

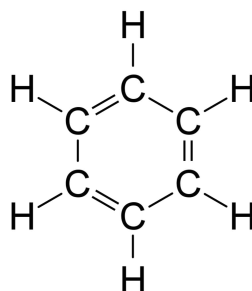
Primjer 3.3.7. Izračunajmo Randićev indeks molekularnog grafa benzena, ugljikovodika sa molekulskom formulom C_6H_6 . Kao što vidimo na slici 3.4, benzen je sastavljen od ugljikovog prstena sa šest atoma, od kojih su neki povezani dvostrukim vezama. Zbog toga će molekularni graf benzena zapravo biti multigraf. Označimo ga sa $M = (V(M), E(M))$. Ukupan broj dvostrukih veza u strukturi benzena jednak je tri. Budući da je ugljik u svim alkanima četverovalentan, a vodik jednovalentan, nije teško izračunati vrijednost Randićevog indeksa za ovaj kemijski spoj. Broj bridova u grafu M bit će $\frac{1}{2} \cdot (6 \cdot 4 + 6 \cdot 1) = 15$. Pritom šest bridova reprezentira veze između atoma vodika i ugljika, dok ostali predstavljaju veze između dvaju atoma ugljika. Kao što smo već naveli u napomeni 3.3.5, račun provodimo samo za ugljični kostur benzena, zanemarujući pritom šest bridova koji reprezentiraju veze između atoma ugljika i atoma vodika, što potom rezultira smanjivanjem stupnja svih vrhova koji reprezentiraju ugljikove atome za jedan. Imamo

$$R(M) = \sum_{\{u,v\} \in E(M)} (d(u) \cdot d(v))^{-1/2} \quad (3.10)$$

$$= 9 \cdot (3 \cdot 3)^{-1/2} = 3. \quad (3.11)$$

Teorem 3.3.8. Neka je $G = (V(G), E(G))$ povezan graf reda $n \in \mathbb{N}$. Tada Randićev indeks grafa G zadovoljava sljedeću jednakost:

$$R(G) = \frac{n}{2} - \frac{1}{2} \sum_{\{u,v\} \in E(G)} \left(\frac{1}{\sqrt{d(u)}} - \frac{1}{\sqrt{d(v)}} \right)^2.$$

Slika 3.4: Strukturna formula benzena, C_6H_6

Dokaz. Dokaz ovoga teorema moguće je pronaći u znanstvenom članku [14]. □

Sljedeći korolari direktna su posljedica teorema 3.3.8.

Korolar 3.3.9. *Neka je $G = (V(G), E(G))$ povezan graf reda $n \in \mathbb{N}$. Tada za njegov Randićev indeks vrijedi:*

$$R(G) \leq \frac{n}{2}.$$

Korolar 3.3.10. *Neka je $G = (V(G), E(G))$ povezan graf reda $n \in \mathbb{N}$. Tada vrijedi $R(G) = \frac{n}{2}$ ako i samo ako je graf G regularan.*

Korolar 3.3.10 iskazuje veoma važno obilježje Randićevog indeksa. Naime, u slučaju regularnog grafa, odnosno grafa u kojemu su svi vrhovi istoga stupnja, kao što je primjerice potpuni graf, Randićev indeks postaje u potpunosti onemogućen u enkapsulaciji strukture grafa. Stoga je upotreba ovoga indeksa ograničena na molekularne grafove u kojima će vrhovi biti različitih stupnjeva. Molekularni grafovi alkana poprimaju strukturu stabla te su se pokazali kao konstrukcija koja najbolje zadovoljava prethodno opisani uvjet.

Definicija 3.3.11. *Neka je $P_n = (V(P_n), E(P_n))$ stablo reda $n \in \mathbb{N}$. Kažemo da je graf P_n put reda n ako, kada sa $V(P) = \{v_1, \dots, v_n\}$ na prikladan način označimo skup njegovih vrhova, vrijedi:*

- $E(P) = \{\{v_i, v_{i+1}\} : i = 1, \dots, n - 1\}$.

Napomena 3.3.12. *Put $P_n = (V(P_n), E(P_n))$ očito sadrži dva lista za svaki prirodan broj $n \in \mathbb{N}$ takav da je $n \geq 2$. Jednostavno je uočiti da su ostali vrhovi takvoga grafa stupnja jednakog dva. Nadalje, svako stablo $T = (V(T), E(T))$ reda $n \in \mathbb{N}$, $n \geq 4$, koje nije put, sadrži barem tri lista. Ta činjenica proizlazi iz jednostavnog opažanja da svako stablo reda barem četiri koje nije put mora imati barem jedan vrh $v \in V(T)$ stupnja većeg od ili jednako tri. Kada bismo krećući iz toga vrha $v \in V(T)$ kreirali tri puta, s međusobno različitim*

početnim bridovima, tako da svaki od tih putova bude maksimalne duljine, završni vrhovi tih putova bili bi tri međusobno različita lista stabla T .

Teorem 3.3.13. *Neka je $n \in \mathbb{N}$, $n \geq 4$ prirodan broj te neka su P_n i S_n put i zvijezda reda n . Tada za svako stablo $T = (V(T), E(T))$ reda n , koje nije zvijezda ni put, vrijedi:*

$$R(P_n) > R(T) > R(S_n).$$

Dokaz. Neka je $T = (V(T), E(T))$ stablo koje zadovoljava uvjete iskaza teorema. U dokazu teorema koristit ćemo jednadžbu iz iskaza teorema 3.3.8. Promatrat ćemo brojeve:

$$X_{\{u,v\}} = \left(\frac{1}{\sqrt{d(u)}} - \frac{1}{\sqrt{d(v)}} \right)^2,$$

pri čemu je $\{u, v\} \in E(T)$. Budući da je T povezan graf reda n , najveća moguća vrijednost broja $X_{\{u,v\}}$ svoj maksimum postiže za $d(u) = 1, d(v) = n - 1$ i obrnuto. Primijetimo da upravo te vrijednosti stupnjeva vrhova dobivamo za svaki brid zvijezde S_n pa, s obzirom da po teoremu 2.3.4 sva stabla reda n imaju isti broj bridova, zvijezda S_n uistinu minimizira vrijednost Randićevog indeksa na skupu svih stabala reda n . S druge strane, jasno je da $X_{\{u,v\}}$ svoj minimum postiže za $d(u) = d(v)$ te tada poprima vrijednost 0. Najmanja moguća vrijednost strogo veća od 0 postiže se za bridove s kojima su incidentni listovi stabla T , odnosno za $d(u) = 1$ te $d(v) = 2$, ili obrnuto, te iznosi $(1 - \frac{1}{\sqrt{2}})^2 \approx 0.09$. Put P_n , za $n \in \mathbb{N}$ te $n \geq 3$, sadrži $n - 3$ bridova koji povezuju vrhove jednakih stupnjeva pa će za njih pripadni $X_{\{u,v\}}$ iznositi 0. Preostala dva brida povezuju listove grafa s vrhovima stupnja dva, za koje pripadni $X_{\{u,v\}}$ poprima iduću najmanju vrijednost, $X_{\{u,v\}} \approx 0.09$. Svako stablo reda $n \geq 4$ koje nije put po napomeni 3.3.12 sadrži barem tri brida incidentna s listovima pa i veći broj ovakvih $X_{\{u,v\}}$. Sada je očito da graf P_n maksimizira vrijednost Randićevog indeksa na skupu svih stabala reda n . \square

Napomena 3.3.14. *Za prirodan broj $n \in \mathbb{N}$ takav da je $n < 4$, put P_n , zvijezda S_n te svako stablo $T = (V(T), E(T))$ reda n su izomorfni grafovi te umjesto stroge nejednakosti iz teorema 3.3.13, vrijede jednakosti*

$$R(P_n) = R(T) = R(S_n).$$

Dokazom teorema 3.3.13 pokazali smo da je Randićev indeks uistinu prikladan pokazatelj za procjenu razgranatosti molekularnog grafa koji poprima strukturu stabla.

3.4 Predviđanje temperature vrelišta alkana

Kao što smo već opisali na početku ovoga poglavlja, topološki indeksi konkretnu primjenu u kemiji pronalaze kod predviđanja i boljeg razumijevanja karakteristika te ponašanja kemijskih spojeva. Jedna od najpoznatijih primjena topoloških indeksa jest predviđanje temperature vrelišta novootkrivenih kemijskih spojeva. U ovome ćemo potpoglavlju pomoću

Randićevog indeksa, opisanog u potpoglavlju 3.3, demonstrirati veoma jednostavan primjer predviđanja temperature vrelišta alkana korištenjem linearne regresije.

Primjer 3.4.1. Neka je $P_n = (V(P_n), E(P_n))$ put reda $n \in \mathbb{N}$ i $V(P_n) = \{v_1, \dots, v_n\}$ kao u definiciji 3.3.11. Tada je matrica udaljenosti $D(P_n)$ očito dana formulom:

$$D(P_n) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 2 & 3 & \cdots & n-3 & n-2 & n-1 \\ 1 & 0 & 1 & 2 & \cdots & n-4 & n-3 & n-2 \\ 2 & 1 & 0 & 1 & \cdots & n-5 & n-4 & n-3 \\ 3 & 2 & 1 & 0 & \cdots & n-6 & n-5 & n-4 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ n-3 & n-4 & n-5 & n-6 & \cdots & 0 & 1 & 2 \\ n-2 & n-3 & n-4 & n-5 & \cdots & 1 & 0 & 1 \\ n-1 & n-2 & n-3 & n-4 & \cdots & 2 & 1 & 0 \end{bmatrix}.$$

Sada Wienerov indeks $W(P_n)$ možemo izračunati sumirajući elemente gornjeg trokuta matrice udaljenosti $D(P_n)$ na sljedeći način:

$$\begin{aligned} W(P_n) &= \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-1-i} j = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=0}^{n-1} (n-i)(n-i-1) \\ &= \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=0}^{n-1} (n^2 - n - 2ni + i^2 + i) \\ &= \frac{1}{2}n^3 - \frac{1}{2}n^2 - n \sum_{i=0}^{n-1} i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{n-1} i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{n-1} i \\ &= \frac{1}{2}n^3 - \frac{1}{2}n^2 - \frac{n^2(n-1)}{2} + \frac{n(n-1)(2n-1)}{12} + \frac{n(n-1)}{4} \\ &= \frac{1}{6}(n^3 - n). \end{aligned}$$

Izračunajmo sada i vrijednost Randićevog indeksa za put P_n . Nije teško vidjeti da će za put P_n broj bridova koji spajaju vrhove stupnja dva, biti jednak $n-3$, dok će ostala dva brida spajati listove sa vrhovima stupnja dva. Zato za put P_n vrijedi sljedeća formula:

$$R(P_n) = \frac{n-3}{2} + \sqrt{2}, \quad \text{za sve } n \in \mathbb{N}, n \geq 3.$$

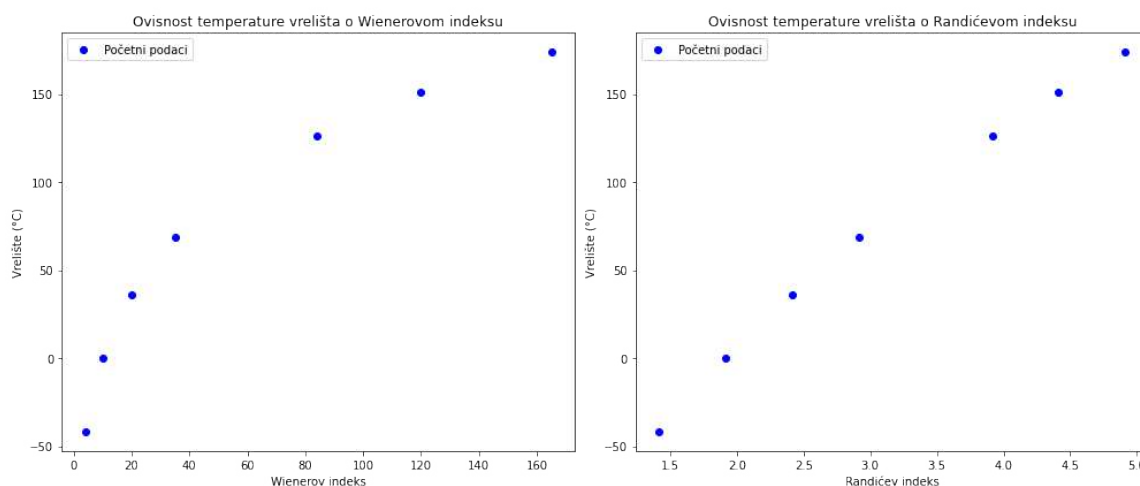
Za $n=1$ očito je $R(P_1) = 0$, dok za $n=2$ vrijedi $R(P_2) = 1$.

Promotrimo sada tablicu 3.1 s poznatim vrelištima nekolicine alkana te, koristeći formule prethodno dobivene u primjeru 3.4.1, za ugljični kostur promatranih alkana posljednja dva stupca tablice ispunimo vrijednostima njihovog Wienerovog i Randićevog indeksa. Obratimo pozornost da se temperatura vrelišta povećava s povećanjem broja ugljikovih atoma u molekuli, što je očekivano budući da se tada povećava i obujam molekule.

| Alkan | Molekulska formula | Vrelište (°C) | $W(G)$ | $R(G)$ |
|---------------|--------------------|---------------|--------|--------|
| Propan | C_3H_8 | -42 | 4.00 | 1.4142 |
| Butan | C_4H_{10} | 0 | 10.00 | 1.9142 |
| Pentan | C_5H_{12} | 36 | 20.00 | 2.4142 |
| Heksan | C_6H_{14} | 69 | 35.00 | 2.9142 |
| Heptan | C_7H_{16} | 98 | 56.00 | 3.4142 |
| Oktan | C_8H_{18} | 126 | 84.00 | 3.9142 |
| Nonan | C_9H_{20} | 151 | 120.00 | 4.4142 |
| Dekan | $C_{10}H_{22}$ | 174 | 165.00 | 4.9142 |

Tablica 3.1: Molekulske formule, vrelišta i indeksi alkana

Sada koristeći računalne pakete koji omogućuju razvijanje modela linearne regresije, uz pomoć početnog skupa podataka kreiramo model zasnovan na vrijednostima iz tablice 3.1 te pokušavamo predvidjeti temperaturu vrelišta heptana, alkana s molekulskom formulom C_7H_{16} . Za početak vizualizirajmo dostupne podatke na slici 3.5.



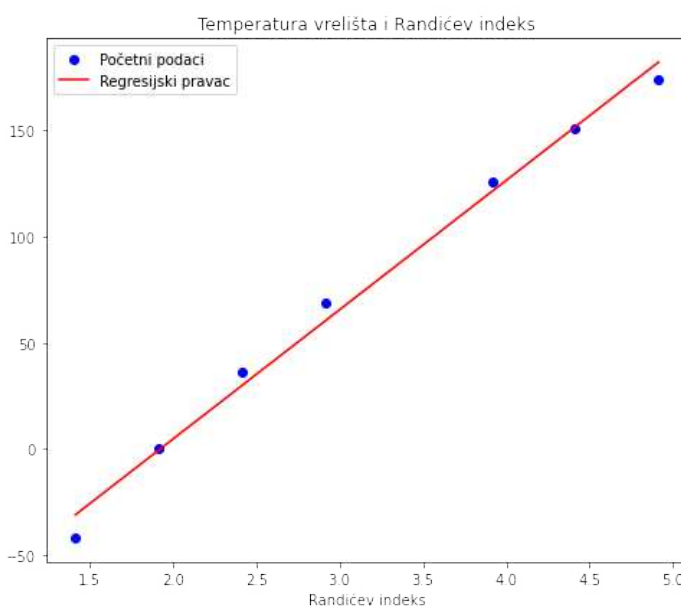
Slika 3.5: Ovisnost temperature vrelišta alkana o Wienerovom i Randićevom indeksu

Grafički prikaz podataka daje naslutiti da vrelište alkana s vrijednostima Randićevog indeksa u neposrednoj okolini te unutar segmenta prikazanog na slici 3.5, u kojemu su

obuhvaćene vrijednosti Randićevog indeksa alkana iz tablice 3.1, ima smisla predviđati regresijskim pravcem. S druge strane, na temelju vizualizacije ovisnosti temperature vrelišta alkana iz tablice 3.1 o Wienerovom indeksu sa slike 3.5, odlučujemo da te podatke nema smisla analizirati na takav način. Stoga nadalje linearnu regresiju provodimo za promatranje ovisnosti temperature vrelišta alkana o njihovoj vrijednosti Randićevog indeksa.

Koristeći pripadne alate, sadržane u programskom paketu Anaconda 2022.05 koji pruža podršku za programiranje u Pythonu, razvijamo model linearne regresije za skup podataka dan u tablici 3.1 te dobivamo sljedeći eksplicitni oblik jednadžbe regresijskog pravca:

$$y = 60.92 \cdot x - 117.17. \quad (3.12)$$



Slika 3.6: Regresijski pravac

Da bismo odredili temperaturu vrelišta heptana predviđenu upravo prikazanim regresijskim pravcem, vidljivim na slici 3.6, izračunajmo vrijednost Wienerovog indeksa njegova ugljičnog kostura. Budući da promatramo acikličke alkane, njihov ugljični kostur poprima strukturu puta te tada po prethodnom primjeru 3.4.1 vrijedi:

$$R(C_7H_{16}) = \frac{n-3}{2} + \sqrt{2} = \frac{7-3}{2} + \sqrt{2} = 2 + \sqrt{2}.$$

Konačno, temperatura vrelišta heptana predviđena dobivenim regresijskim pravcem (3.12)

iznosi

$$\begin{aligned}y &= 60.92 \cdot R(\text{C}_7\text{H}_{16}) - 117.17 \\ &= 60.92 \cdot (2 + \sqrt{2}) - 117.17 \\ &= 90.84\end{aligned}$$

Celzijevih stupnjeva.

Budući da stvarna temperatura vrelišta heptana iznosi 96 °C, promatrajući regresijski pravac na slici 3.6 zadan jednadžbom (3.12) te uzimajući u obzir mali skup podataka korišten za njegovo modeliranje, zaključujemo da je na ovome skupu podataka Randićev indeks zadovoljavajući indikator temperature vrelišta promatranih alkana.

Ovaj, iako veoma jednostavan, primjer odličan je pokazatelj snage praktične primjene matematičkih metoda, posebno metoda teorije grafova, u konkretnim kemijskim izazovima. U njemu se, kao i u samoj kemijskoj teoriji grafova, očituje iznimna snaga i univerzalna primjenjivost ispravnog matematičkog razmišljanja. Zaključujemo stoga da je kemijsku teoriju grafova vrlo bitno i dalje intenzivno proučavati te interdisciplinarno surađivati sa stručnjacima raznih znanstvenih područja u donošenju značajnih i vidljivih promjena u društvu u kojem živimo.

Bibliografija

- [1] G. Alexanderson, *About the cover: Euler and Königsberg's Bridges: A historical view*, Bulletin of the american mathematical society **43** (2006), br. 4, 567–573.
- [2] P. Balister, B. Bollobás i S. Gerke, *The generalized Randić index of trees*, Journal of Graph Theory **56** (2007), br. 4, 270–286.
- [3] L. Bingjun i L. Weijun, *The smallest Randić index for trees*, Proceedings-Mathematical Sciences **123** (2013), 167–175.
- [4] G. Caporossi, I. Gutman, P. Hansen i Lj. Pavlović, *Graphs with maximum connectivity index*, Computational biology and chemistry **27** (2003), br. 1, 85–90.
- [5] J. Dobrowolski, *The structural formula version of graph theory*, MATCH Commun. Math. Comput. Chem **81** (2019), 527–555.
- [6] I. Gutman, *Some less familiar properties of Randić index*, Croatica Chemica Acta **93** (2020), br. 4, 273–278.
- [7] N. Klarić, *Uvod u kemijsku teoriju grafova*, Disertacija, University of Rijeka. Department of Mathematics, 2020.
- [8] T. Kurtoić, *Algebarske metode u teoriji grafova*, Disertacija, University of Zagreb. Faculty of Science. Department of Mathematics, 2022.
- [9] H. Lei, Y. Shi i J. Yue, *A survey on the Wiener polarity index*, MATCH Communications in Mathematical and in Computer Chemistry **86** (2021), br. 2.
- [10] Y. Liang i B. Wu, *General Randić indices of a graph and its line graph*, Open Mathematics **21** (2023), br. 1.
- [11] L. Lovász, *Combinatorial problems and exercises*, sv. 361, American Mathematical Soc., 2007.

- [12] I. Markulov, *Računanje Wienerovog indeksa stabla*, Disertacija, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Mathematics, 2016.
- [13] I. Nakić, *Diskretna matematika*, PMF-Matematički odsjek, Zagreb (2012).
- [14] Lj. Pavlovic i I. Gutman, *Graphs with extremal connectivity index*, Novi Sad J. Math **31** (2001), br. 2, 53–58.
- [15] M. Randić, *On history of the Randić index and emerging hostility toward chemical graph theory*, MATCH Commun. Math. Comput. Chem **59** (2008), br. 1, 5–124.
- [16] N. Raos, *Chemistry in Education: What can be Learned from the Boiling Points of Alkanes?*, *Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske* **65** (2016), br. 3-4, 175–178.
- [17] N. Trinajstić, *Chemical graph theory*, CRC press, 2018.
- [18] S. Wagner i Hua W., *Introduction to chemical graph theory*, Chapman and Hall/CRC, 2018.
- [19] D. B. West i ostali, *Introduction to graph theory*, sv. 2, Prentice hall Upper Saddle River, 2001.

Sažetak

Kemijska teorija grafova specijalizirano je interdisciplinarno područje koje molekularnu strukturu kemijskih spojeva interpretira te analizira pomoću grafova. Kombinirajući elemente matematike i kemije produbljuje se razumijevanje i pronalaze rješenja kompleksnih kemijskih problema primjenjujući glavne rezultate i saznanja obuhvaćena u teoriji grafova, grani diskretne matematike.

Na početku samoga rada preciznim definiranjem osnovnih matematičkih pojmova teorije grafova te dokazivanjem njihovih fundamentalnih svojstava stvaramo temelj za proučavanje kemijskog svijeta iz matematičke perspektive. Prenošnje temeljnih pojmova teorije grafova u kemijsku okolinu veoma je intuitivno te se njime stvara izrazito snažan i široko primjenjiv alat koji potom koristimo u analiziranju struktura te uz strukturu povezanih svojstava kemijskih spojeva.

Kao najjednostavniji primjer konkretne upotrebe matematičkih pojmova i principa teorije grafova u kemijskoj teoriji grafova, navodimo dokazivanje općih molekulskih formula alkana i alkena. Naposljetku, objašnjavamo pojam i upotrebu topološkog indeksa kao brojčane vrijednosti pridružene raznim strukturama kemijskih spojeva u svrhu kvantitativnog opisivanja njihova oblika i pružanja mogućnosti daljnje analize njihovog ponašanja. Posebnu pažnju dajemo proučavanju Wienerovog i Randićevog indeksa, kao jednim od najbitnijih i najčešće upotrebljivanih topoloških indeksa.

Nakon detaljnog proučavanja svih prethodno navedenih tema, uvjeravamo se da je teorija grafova uistinu neizostavan dio kemije koji je snažno utjecao na njezin razvoj. S druge strane, kemijska teorija grafova zasigurno je postala jedna od najbitnijih praktičnih primjena matematičke vještine sadržane u teoriji grafova.

Summary

Chemical graph theory is a specialized interdisciplinary field that interprets and analyzes the molecular structure of chemical compounds using graphs. By combining elements of mathematics and chemistry, it deepens understanding and finds solutions to complex chemical problems by applying the main results and knowledge encompassed in graph theory, a branch of discrete mathematics.

At the beginning of this thesis, by precisely defining the basic mathematical concepts of graph theory and proving their fundamental properties, we create a foundation for studying the chemical world from a mathematical perspective. Transferring the fundamental concepts of graph theory into the chemical environment is very intuitive, creating a powerful and widely applicable tool that we then use to analyze the structures and structure-related properties of chemical compounds.

As the simplest example of the concrete use of mathematical concepts and principles of graph theory in chemical graph theory, we provide the proof of the general molecular formulas of alkanes and alkenes. Finally, we explain the concept and use of the topological index as a numerical value associated with various structures of chemical compounds to quantitatively describe their shape and enable further analysis of their behavior. Special attention is given to the study of the Wiener and Randić indices, as two of the most important and frequently used topological indices.

After a detailed study of all the previously mentioned topics, we are convinced that graph theory is indeed an indispensable part of chemistry that has strongly influenced its development. On the other hand, chemical graph theory has certainly become one of the most important practical applications of the mathematical skills and knowledge contained in graph theory.

Životopis

Rođena sam 1. lipnja 1997. godine u Zagrebu. Pohađala sam Osnovnu školu braće Radić u zagrebačkom naselju Botinec i upravo ondje razvila prve simpatije prema matematici. Imala sam sreću u tom razdoblju svoga odrastanja naići na snažnu podršku i poticaj mnogih učiteljica i profesorica te sam im na tome veoma zahvalna. Nakon završene osnovne škole, upisujem Prvu gimnaziju u Zagrebu. Ondje sam uz odlične nastavnike i divne školske kolege produbila svoja akademska i životna znanja te naposljetku prepoznala želju za daljnjim proučavanjem matematike. Svoje školovanje odlučila sam nastaviti na Prirodoslovno–matematičkom fakultetu u Zagrebu te sam potom upisala preddiplomski studij Matematike. Za vrijeme preddiplomskog studija prvi put dolazim u doticaj s računarstvom te se nakon nekoliko godina opredjeljujem za diplomski studij Računarstva i matematike.