

ŠTRUKTÚRA

- valenčná miera: najvzdialenejšia správna miera elektrónov

- organické molekuly: $C, P, H, N, S, F, Cl, Br, I$

• Molekulový graf

V = vrcholy

E = rezy

L = veľkosť elektrónovej páry

$\varphi(V)$ = obsahovanie vrcholu

B = množina obsahovania

• Matrica susednosti

$V_1 \quad V_2 \quad V_3 \quad \dots$

$V_1 \quad 1 \quad 0 \quad 0$

$V_2 \quad 0 \quad 0 \quad 1$

$V_3 \quad 2 \quad 1 \quad 0$

\vdots

\rightarrow jednoducho máme E a L , teda aj topologiu molekuly

• Izoméria

- dve molekuly sú izomérne ak: - ich možno vzájomne transformovať na seba chemickou zmenou

- obsahujú rovnaký počet atómov rovnakej druhej a rovnaký počet valenčných elektrónov

\hookrightarrow celkový počet hmot a súvisí je rovnaký, val' sú podobné

• Izomorfizmus: dva molekulové grafy sú izomorfné ak:

• reprezentujú rovnakú molekulu

• líšia sa iba indexáciou vrcholov

• forma: $V \rightarrow V'$

\hookrightarrow na daných molekul rovnaké väzby a smery a obsahovanie

- VP úplný

- hrubé formy (as!)

- backtracking (n! ale väčšinou kľúč)

- delenie do tried: obsahovanie atómov, stupen' vrcholov, ...

- normované grafy ($O(n \cdot n \cdot \log n)$)

• Perimetry graf: ak sa dá normálne nakresliť: hrubé dva obklopené mas 1 spoločný bod

1. číselné charakteristiky

2. normovaný graf

3. izomorfizmus grafu (normovaný \rightarrow výsledkový)

• Automorfizmus: symetria, ktorá nemení matricu susednosti

• Chemická vzdialenosť: číslo charakterizujúce rozdiel medzi štruktúrami izomérnych mol.

- keďže val. el. treba premieňať, aby sme z n' dostali n

- min $\|A - P^T A P\| \rightarrow$ Kamingova norma: $\sum |a_{ii} - a'_{ii}|$

\rightarrow VP úplný

• Hamiltonské indexování: - počet indexování: $\frac{|AUTOMORF|}{n!}$

- pro grafy G, G' Hamiltonsky indexování platí:

$$A = A' \Leftrightarrow G \text{ je izomorfní } G'$$

- kruhová síť (n')
- mengerský algoritmus (n^2) \rightarrow všechny vrcholy indexují cyklus
- Steiner - mengerský algoritmus (n^2) \rightarrow nejvýše 2 vrcholy indexují

CYKLY

- staví nám obecný graf $(V, E, M = n)$

• Množina soukromých cyklů - množina soukromých cyklů (kombinací soukromých cyklů)

FSR

$$|FSR| = n = M - n + 1$$

\rightarrow vyhledání soukromých cyklů \rightarrow každý soukromý cyklus

- 1 soukromý cyklus = 1 cyklus

- vyhledání cyklů $O(n^2)$, dle daných cyklů $O(n^2)$

• Množina soukromých cyklů: 1. rozdělit FSR na disjunktí soukromých cyklů

SAR

2. pro každý soukromý cyklus XOR a pro každou soukromou

do množiny FSR

$$- O(n^2)$$

• Množina soukromých soukromých cyklů

SSSR

1. soukromý cyklus

2. odstranění soukromých cyklů (soukromý 2)

\downarrow
soukromý soukromý soukromý

\hookrightarrow HR graf

• HR graf: $\left\{ \begin{array}{l} \text{soukromý cyklus: 1 nebo 2 soukromé} \\ \text{soukromý cyklus: 3 a více soukromých} \end{array} \right.$


- cyklus je soukromý, nekombinací SAR

KARTÉZSKÉ SÚRADICE

$$- \text{délka vektoru: } \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$$

- soukromý vektor: R

$$- \text{soukromý uhol: } \cos(\alpha) = \frac{R_1 \cdot R_2}{|R_1| |R_2|}$$

- soukromý uhol: 

$$- \text{soukromý uhol: } (A_1, A_2), (A_3, A_4)$$

- 3D - 6 soukromých

INTERNÉ SÚRADICE

D: soukromost C, D ; soukromý uhol B, C, D ; soukromý uhol A, B, C, D

- soukromý uhol sú dĺžky vektoru, menia sa len soukromé uhol

- soukromý soukromý soukromý

MOLEKULOVÁ MECHANIKA I.

- potenciální E_{pot} : čím menší, tým molekula stabilnější
- nejvíce nestabilnější konformační molekuly
- model atomu: částice skládá se z jádra a elektronů
 - jádro: modelováno jako gravitační síla
- programy: AMBER, CHARM, MacroModel

- potenciální funkce: - na základě Newtonovy mechaniky

- součet vázaných a nevázaných interakcí

→ pruhové, ohybové, rotační, deformace, rotační

→ van der Waals, elektrostatické

→ harmonické, kubické a kvadratické potenciály

- hlavní atomový typ na isle permutací: - chemické prvky atomů
 - rotační permutace
 - konformace

• PES: graf potenciální funkce $R^n \rightarrow R^{n+1}$

- křivky rovnováhy pro více molekul, možná permutace hypotézy

MOLEKULOVÁ MECHANIKA II.

- gradient: vektor všech parciálních derivací
- stacionární body v PES: - gradient je nulový vektor

[minima a maxima
sedlové body]

- Hessián: matice všech druhých parciálních derivací

[min: vlastné hodnoty +
max: vlastné hodnoty -
sedlový bod]

- metody najdení minima: - první krok

- simplexová (vytvření simplex a transformací se směrem minimalizovat)

- nejvícejší spád

- konjugovaných gradientů

- Newton - method (chucká der., Taylor)

- Quasi-Newton: (aproximace inverzní Hessiánu)

- globální minimum: systematické vyhledávání, MD, genetické algoritmy, Markov Chain, ...

KVANTOVÁ MECHANIKA

- Ψ : vlnová funkce

- Ψ^2 : pravděpodobnost nálezku mikročástečky na daných souřadnicích v čase

- kvantová Schrödingerova rovnice: $H\Psi = E\Psi$

↓
Hamiltonián → energie systému

- měření je dvojí (Ψ, E)

- atomový orbitál: oblast nejpravděpodobnějšího nálezku elektronu v atomu

- kvantová Ψ obsahuje 3 celé kvantová čísla → kvantová čísla

• hlavní kvantové číslo n : energie AO

$n = 0, 1, 2, \dots$

• vedlejší kvantové číslo l : tvar AO

$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

• magnetické kvantové číslo m_l : orientace AO

$m_l = -l, \dots, l$

• spinové číslo m_s : $-1/2, 1/2$

- vrstva: $(n=1, K), (n=2, L), (n=3, M), \dots$

- orbitál: $(l=0, s), (l=1, p), (l=2, d), (l=3, f)$

- molekulový orbitál (MO): - nepřesně řečeno z Schrödingerovy rovnice

- pomocí Ψ AO → MO-LCAO

MO⁺: vázající orbitál

MO^{*}: antivázající orbitál

• Slater determinant: - výpočet vlnové funkce n -částicového systému

$$\Psi(s_1, s_2, \dots, s_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(s_1) & \psi_{k_2}(s_1) & \dots & \psi_{k_n}(s_1) \\ \psi_{k_1}(s_2) & \psi_{k_2}(s_2) & \dots & \psi_{k_n}(s_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{k_1}(s_n) & \psi_{k_2}(s_n) & \dots & \psi_{k_n}(s_n) \end{vmatrix}$$

- model nezávislých částic: $T_e + V_{ee} + V_{en}$

- výpočet fyz. vlastností, studium reakcí

• ab initio

• semiempirické (molekulová data z experimentu)

MOLEKULOVÁ DYNAMIKA

- nejedná se lok. a glob. minimum

- simulace MD: souřadnice molekul v určité době

- trajektorie MD: sled směrnic

metoda menší oblasti: všechny nárazy dokonale promítné

metoda oddělené zóny:

kontinuální pot. energie: síly se mění, ale se posouvají částice nahoru

krátký rozdíl: mnoho malých kroků & h
rozdíl - krok