

数理化学の探検－化学の中の数学の世界

細矢治夫

お茶の水女子大学 名誉教授

数学月間懇話会
2012年7月22日（日）

東大駒場キャンパス

カントの暴言

1786年「自然科学の形而上学的原理」

化学は自然科学から切り離して考えるべし。
数学の入り込む度合いが少ないから。

化学への偏見

数学者

化学者自身

mathphobia

文部科学省

ジャーナリズム

chemophobia

高校の「化学」が困っていること

pH（溶液の水素イオン濃度）を定義してはいけない

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$$

常用対数は高校数学ではアドバンストコース

対数表は数学IIの教科書の巻末にあるが、

実質的な対数計算はやっていない

旧学習指導要領には、

「対数計算には踏み込まないこと」

cf. スコットランドのネピア（17世紀の初頭）

ネピアは何故対数を考えだしたか？

膨大な掛け算や割り算の作業に苦しむ

天文学者を助けようとして、対数を考えた。

ネピアの対数表は未完に終わったが、

ケプラーは独自に対数表を作り直して

「ケプラーの第3法則」を発見することができた。

$$T^2 \propto R^3$$

その後直ぐに英国では、

常用対数表が完成、 計算尺が考案され普及し始めた。

対数、特に「常用対数」は実用数学の有用な道具である。

数理化 (mathematical chemistry) の思い出

1969年 (昭和44年) 4月 お茶の水女子大学理学部化学科
助教授 六無斎

1970年 4月 分子構造総合討論会
トポロジカルインデックス

1971年 9月 Topological index. A newly proposed quantity
characterizing the topological nature of structural isomers of
saturated hydrocarbons.

in Bulletin of the Chemical Society of Japan, **44** (1971) 2332.

分子グラフ

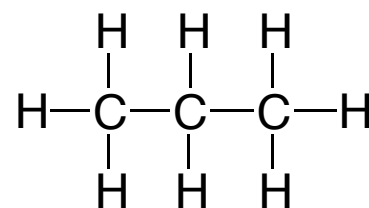
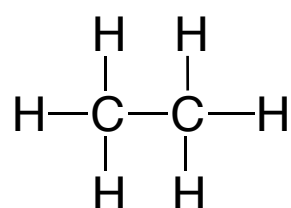
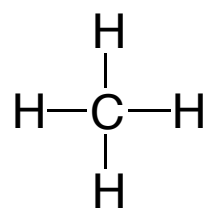
飽和炭化水素 (saturated hydrocarbon)

アルカン (alkane)

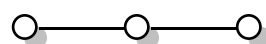
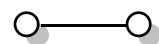
メタン、エタン、プロパン、

CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8

分子式



構造式



分子グラフ

経路グラフ

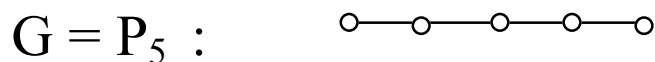
Definition

Z Hosoya (1971)

Non-adjacent number: $p(G, k)$ 非隣接数

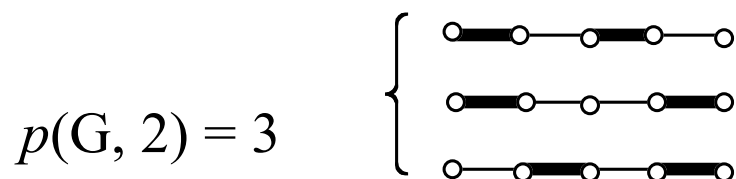
The number of ways for choosing k disjoint edges from G .

Topological Index Z : Total sum of $p(G, k)$



$p(G, 0) = 1$ (by def.)

$p(G, 1) = 4$ (number of edges)



$$P_G(x) = \begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -x \end{vmatrix} = x^5 - 4x^3 + 3x$$

$$Z_G = \sum_{k=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} p(G, k)$$

$$Q_G(x) = \sum_{k=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} p(G, k) x^k$$

$Q_G(x) = 1 + 4x + 3x^2$

$Z_G = 1 + 4 + 3 = 8$

$P_G(x) = x^5 - 4x^3 + 3x$

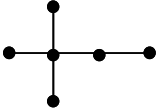
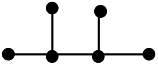

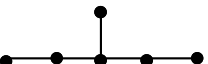
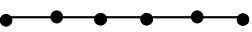
$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \end{vmatrix} = 8$$

Z_G of path graphs are Fibonacci numbers





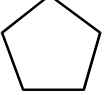
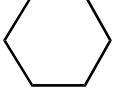
N	G	$p(G, k)$					Z_G
		$k = 0$	1	2	3	4	
1	•						1
2	—	1					2
3	∧	1	2				3
4	∧∨	1	3	1			5
5	∧∧∨	1	4	3			8
6	∧∧∧∨	1	5	6	1		13
7	∧∧∧∧∨	1	6	10	4		21
8	∧∧∧∧∧∨	1	7	15	10	1	34

Fibonacci numbers

Hexane isomers, Z -index, and boiling point




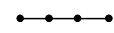
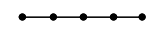



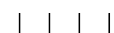




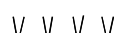









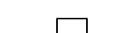
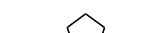



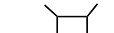
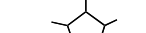




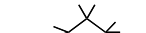





	$p(G,k)$				Z_G	b.p. ($^{\circ}\text{C}$)
$k =$	0	1	2	3		
	1	5	3	0	9	49.7
	1	5	4	0	10	57.9
	1	5	5	0	11	60.2
	1	5	5	1	12	63.5
	1	5	6	1	13	68.7

Topological indices of cycle graphs are Lucas numbers

n	G	$p(G,k)$				Z_G
		$k=0$	1	2	3	
1		1				1
2		1	2			3
3		1	3			4
4		1	4	2		7
5		1	5	5		11
6		1	6	9	2	18

Lucas number

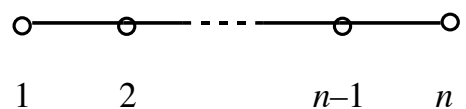
Various series of graphs and their Topological Indices

n	1	2	3	4	5				
S_n						F_n	Fibonacci	} path comb caterpillars	
U_n						P_n	Pell		
V_n						v_n			
W_n						w_n			
C_n						L_n	Lucas		} cycle gears
CU_n						Q_n	Pell-Lucas		
CV_n						x_n			
CW_n						y_n			

Caterpillar graph = Path graph + {Star graphs}

毛虫グラフ = 経路グラフ + 星グラフ

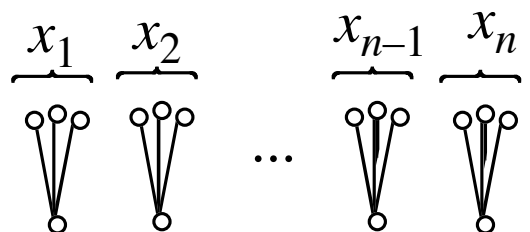
Path graph



P_n

+

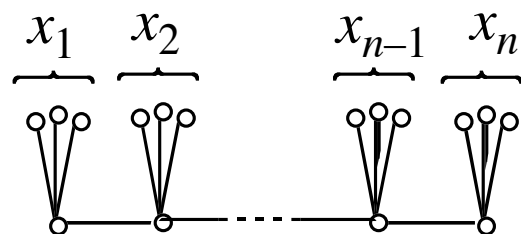
Star graph



$S_n(x_1, x_2, \dots, x_n)$

||

Caterpillar graph



$C_n(x_1, x_2, \dots, x_n)$

連分数、連分多項式、毛虫グラフ、TopIx
continuant, caterpillar, topological index

- L. Euler (1762)
全ての連分数は二つの連分多項式 (continuant) の比で表される。
- H. Hosoya (2007)
全てのcontinuant は毛虫グラフのTopIx で表される。
全ての連分数は二つの毛虫グラフのTopIx の比で表される。

連分数についてのおさらい

全ての有理数は有限連分数で表される 互いに素 (coprime)

例) $1027/712$

$$\frac{1027}{712} = 1 + \frac{1}{2 + \frac{1}{3 + \frac{1}{1 + \frac{1}{5 + \frac{1}{3 + \frac{1}{4}}}}}}$$

Residue の尻尾は必ず > 1

その作り方

$$\frac{p}{q} = \frac{1027}{712} = 1 + \frac{315}{712}, \quad \frac{712}{315} = 2 + \frac{82}{315}, \quad \frac{315}{82} = 3 + \frac{69}{82}, \quad \frac{82}{69} = 1 + \frac{13}{69}, \quad \frac{69}{13} = 5 + \frac{4}{13}, \quad \frac{13}{4} = 3 + \frac{1}{4}, \quad \frac{4}{1} = 4 + 0.$$

オイラーは continuant (連分多項式) を考えた

Eulerの continuant (連分多項式) $K_n(x_1, x_2, \dots, x_n)$

$$K_0() = 1$$

$$K_1(x_1) = x_1$$

$$K_2(x_1, x_2) = x_1 x_2 + 1$$

$$K_n(x_1, x_2, \dots, x_n) = x_n K_{n-1}(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) + K_{n-2}(x_1, x_2, \dots, x_{n-2})$$

cf. 高木貞治「初等整数論講義」

Graham, Knuth, Patashnik "Concrete Mathematics"

有澤 誠 他訳：「コンピュータの数学」共立

ここで、

$$K_n(x_1, x_2, \dots, x_n) = K_n(x_n, x_{n-1}, \dots, x_1) \quad (\text{reversible})$$

$$K_n(x_1, x_2, \dots, x_n) = x_1 K_{n-1}(x_2, x_3, \dots, x_n) + K_{n-2}(x_3, x_4, \dots, x_n) \quad (\text{reversible})$$

$$K_n(x_1, x_2, \dots, x_n) = \begin{vmatrix} x_1 & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & x_2 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -1 & x_3 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & -1 & x_{n-1} & 1 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & -1 & x_n \end{vmatrix} \quad (\text{determinant})$$

等の性質が分かっている。

しかし、計算を簡略化するような試みは殆どなされていない。

任意の有理数は二つの continuant の比で表される

i) $Q_N > 1$ の時

$$Q_N = \frac{K_{N+1}(a_0, a_1, \dots, a_N)}{K_{N+1}(a_1, a_2, \dots, a_N)},$$

これが continuant の御利益

ii) $Q_N < 1$ の時

$$Q_N = \frac{K_{N-1}(a_2, a_3, \dots, a_N)}{K_{N+1}(a_1, a_2, \dots, a_N)}.$$

だが、計算は頭から尻尾まで
順繰りにやるだけ

今の例では、

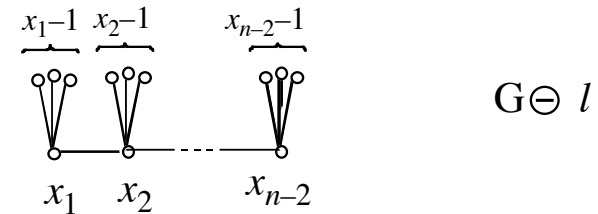
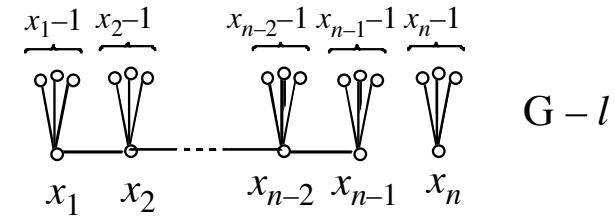
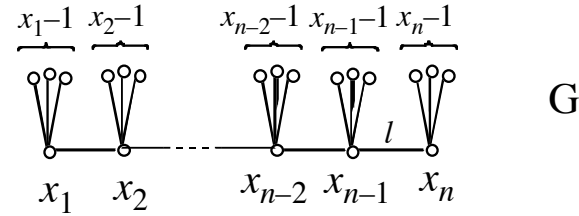
$$\frac{1027}{712} = \frac{K_7(1, 2, 3, 1, 5, 3, 4)}{K_6(2, 3, 1, 5, 3, 4)}$$

Continuant と毛虫グラフの Z は 数学的に等価 Hosoya (2007)

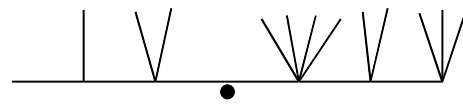
$$\begin{aligned} \bullet Z(G_n) &= Z(G - l) + Z(G \ominus l) \\ &= x_n Z(G_{n-1}) \\ &\quad + Z(G_{n-2}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bullet K_n(x_1, x_2, \dots, x_n) &= \\ &= x_n K_{n-1}(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) \\ &\quad + K_{n-2}(x_1, x_2, \dots, x_{n-2}) \end{aligned}$$

今の例では、 $\frac{1027}{712} = \frac{K_7(1,2,3,1,5,3,4)}{K_6(2,3,1,5,3,4)}$

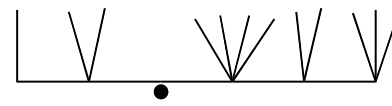


1 2 3 1 5 3 4



$Z=1027$

2 3 1 5 3 4



$Z=712$

トポロジカルインデックス (TopIx) Z を使えば

連分数も continuant も容易に計算できる

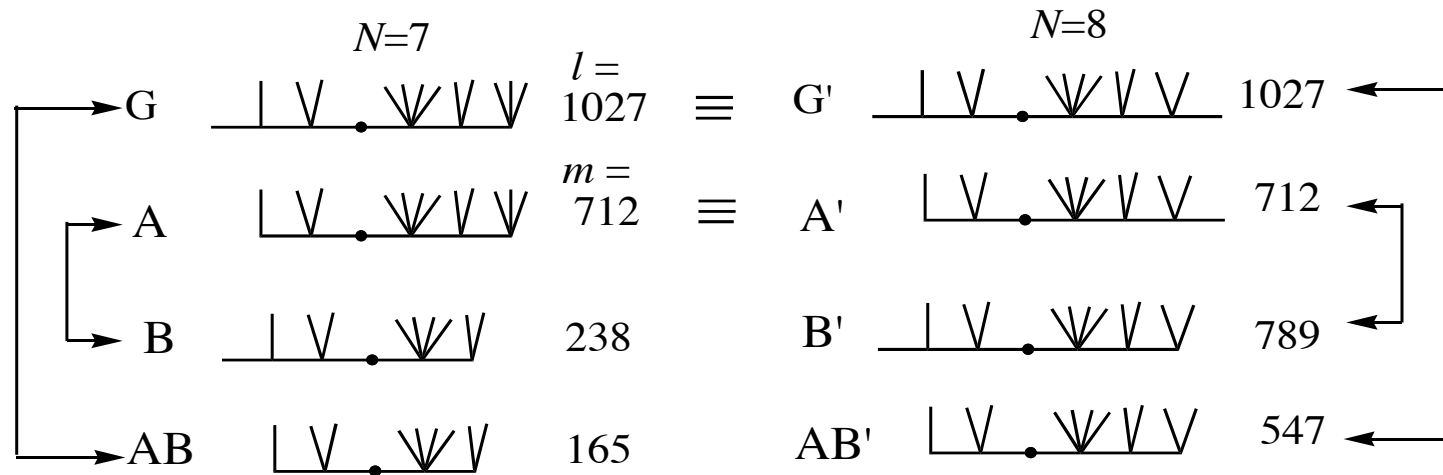
1, 2, 3, 1, 5, 3, 4

$$\begin{aligned}
 \text{Diagram 1} &= \text{Diagram 2} \times \text{Diagram 3} \\
 &+ \text{Diagram 4} \times \text{Diagram 5} \\
 &= 13 \times 69 + 10 \times 13 = 1027
 \end{aligned}$$

$$\text{Diagram 2} = \text{Diagram 6} \times \text{Diagram 7} + \text{Diagram 8} \times \text{Diagram 9} = 3 \times 4 + 1 \times 1 = 13$$

一方、連分数は途中で分断できない (一方通行)

先ほどの毛虫グラフを例にとると



Cassini's identity

$$\begin{aligned} Z(G) Z(AB) - Z(A) Z(B) \\ &= 1027 \times 165 - 712 \times 238 \\ &= -1 = (-1)^7 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Z(G') Z(AB') - Z(A') Z(B') \\ &= 1027 \times 547 - 712 \times 789 \\ &= 1 = (-1)^8 \end{aligned}$$

両辺に右の式を加えると $1027 \times 712 t - 712 \times 1027 t = 0$

$$1027 (165 + 712 t) - 712 (238 + 1027 t) = -1 \quad 1027 (547 + 712 t) - 712 (789 + 1027 t) = 1$$

が得られる。即ち、これは

$$lX - mY = -1$$

$$lX - mY = 1$$

の解の一般式である。 $1027X - 712Y = \pm 1$

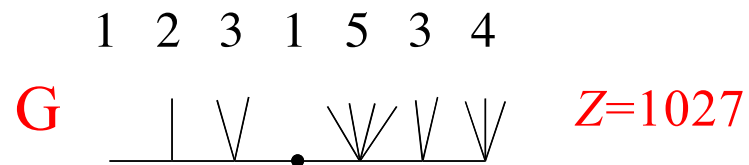
Diophantus の不定方程式 (1次) の解法

- $lx + my = \pm 1$ が与えられたら、 l/m の連分数表現を求める。
 割算を地道に繰り返すことも一法。
 しかし、ユークリッドの互除法も使える。1027と712は既約。

$$1027X - 712Y = \pm 1$$




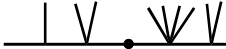






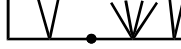
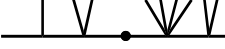
	j	r_j	a_j	r_{j+1}	r_{j+2}	
$r_0 = a_0 r_1 + r_2$	0	$1027 = 1 \times 712 + 315$				$r_0 = p, r_1 = q$
$r_1 = a_1 r_2 + r_3$	1	$712 = 2 \times 315 + 82$				$\frac{1027}{712} = 1 + \frac{1}{2 + \frac{1}{3 + \frac{1}{1 + \frac{1}{5 + \frac{1}{3 + \frac{1}{4}}}}}}$
$r_2 = a_2 r_3 + r_4$	2	$315 = 3 \times 82 + 69$				
\vdots	3	$82 = 1 \times 69 + 13$				
\vdots	4	$69 = 5 \times 13 + 4$				
\vdots	5	$13 = 3 \times 4 + 1$				
$r_N = a_N r_{N+1}$	$6(N)$	$4 = 4 \times 1$				

その剰余を使って
 毛虫グラフGを描く。



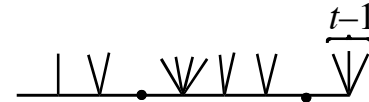
さて、その得られた解の図形的意味は

Solutions of $1027X - 712Y = 1$

	t	X	Y
AB	-1		
A	(	
AB'	0		
	1		
	2		
	3		

$X = 547 + 712t$

$Y = 789 + 1027t$



ディオファントスの不定方程式の解は、
 全て l と m の毛虫グラフから派生する。

Topological Index Z が関係する初等数学、整数論の諸問題
matching, non-adjacent number $p(G, k)$
operator technique, 大型漸化式

- フィボナッチ数 $f_n = f_{n-1} + f_{n-2}$ 経路グラフ
- ルカ数 $L_n = L_{n-1} + L_{n-2}$ 単環グラフ
- 一般フィボナッチ数
- ペル数 $B_n = 2B_{n-1} + B_{n-2}$
- パスカルの三角形 図形的意味
- ルカの三角形 図形的意味
- ピタゴラスの三角形
- 平方根の有理数近似
- ヘロンの三角形
- ペル方程式 最速解法
- 連分多項式 (Euler の continuant) 最速解法
- 毛虫グラフ (symmetrical caterpillar, SymCat)
- 連分数 漸化式の発見
- ディオファントスの不定方程式 (1次) 解の図形的意味
- マルコフ数

G. ポリアの数え上げ多項式

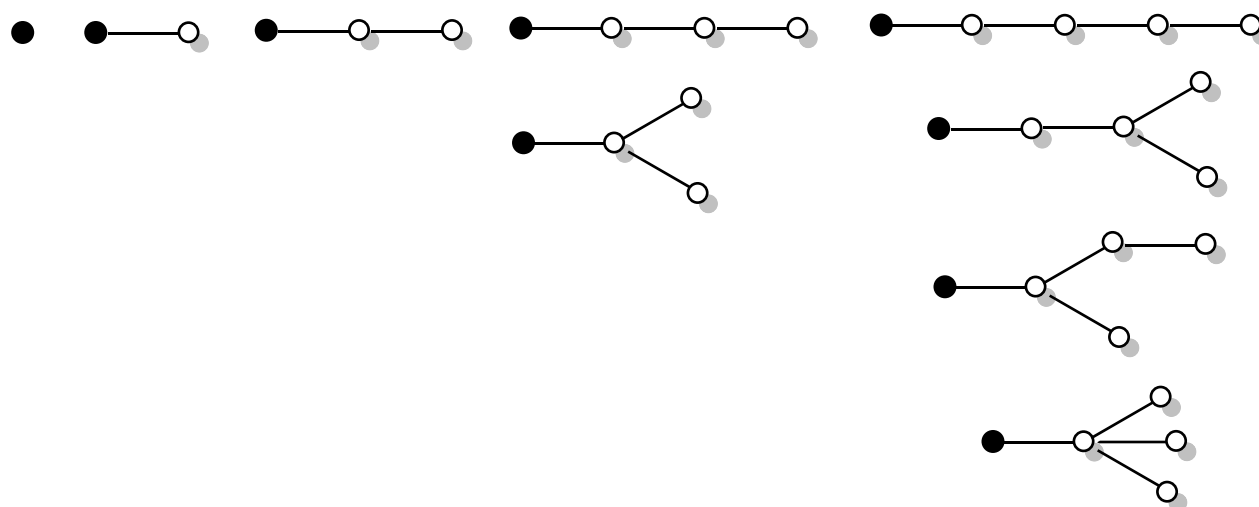
1938 G. Pólya Kombinatorische Anzahlbestimmungen für Gruppen, Graphen und chemische Verbindungen, *Acta Math.*, **68**, 145-254.

$A(x) = A_0 + A_1 x + A_2 x^2 + \dots$. アルキルラジカル異性体の数

$$\begin{aligned} A(x) &= 1 + x Z(S_3; A(x)) \\ &= 1 + x /6 [A^3(x) + 3A(x) A(x^2) + 2A(x^3)] \\ &= 1 + x + x^2 + 2x^3 + 4x^4 + 8x^5 + 17x^6 + \dots \end{aligned}$$

$C_nH_{2n+1}OH$ (飽和 1 価のアルコール, アルキルラジカル) の
 異性体の数え上げ多項式 (ポリア)

$$A(x) = 1 + x + x^2 + 2x^3 + 4x^4 + 8x^5 + \dots$$



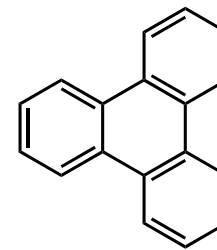
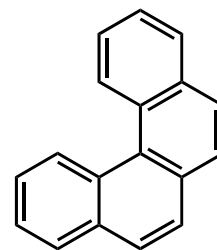
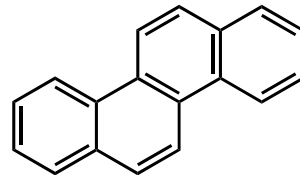
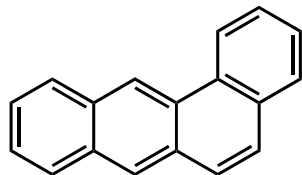
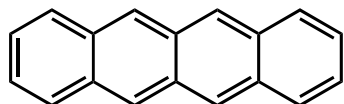
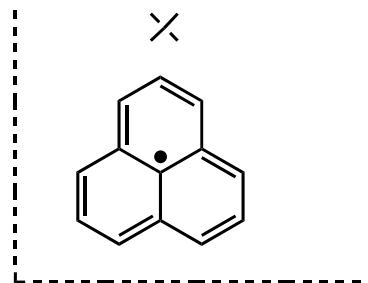
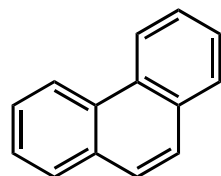
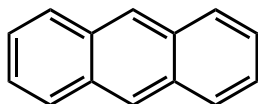
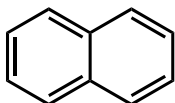
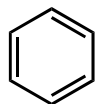
アルカンの数え上げ多項式

N=1
 N=2
 N=3
 N=4
 N=5
 N=6
 N=7
 N=8
 N=9

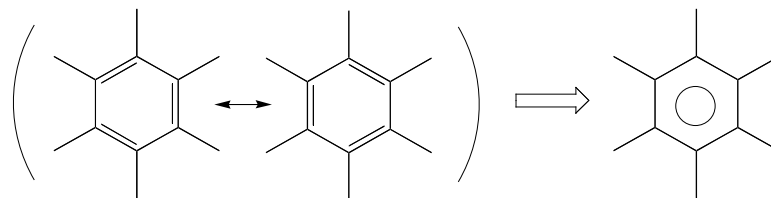
Counting polynomial

$$C(x) = 1 + x + x^2 + x^3 + 2x^4 + 3x^5 + 5x^6 + 9x^7 + 18x^8 + 35x^9 + 75x^{10} + 159x^{11} + 355x^{12} + \dots$$

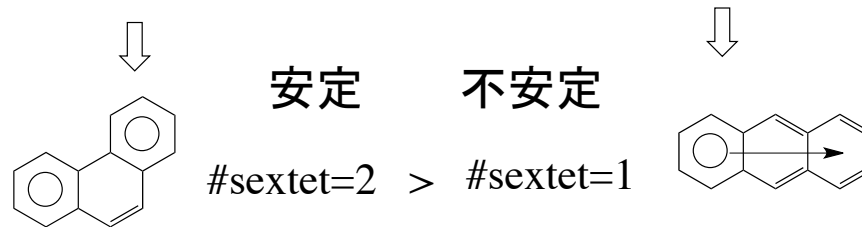
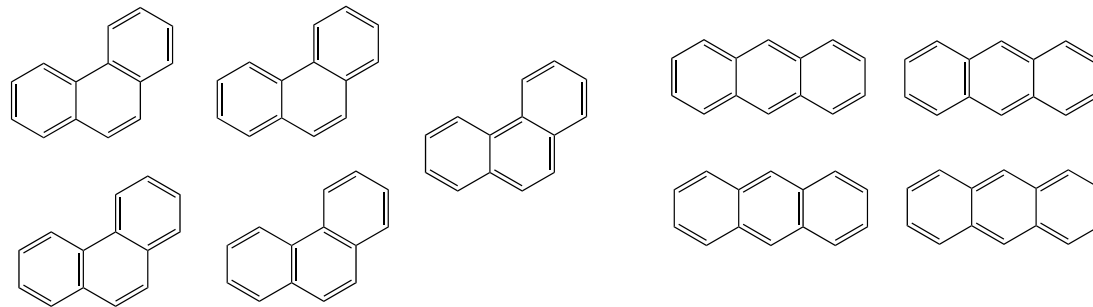
芳香族炭化水素, hexagonal animal, polyhex



aromatic sextet E. Clar



$$K=5 > K=4$$



最大マッチング (maximum matching)
ケクレ数 (Kekulé number)

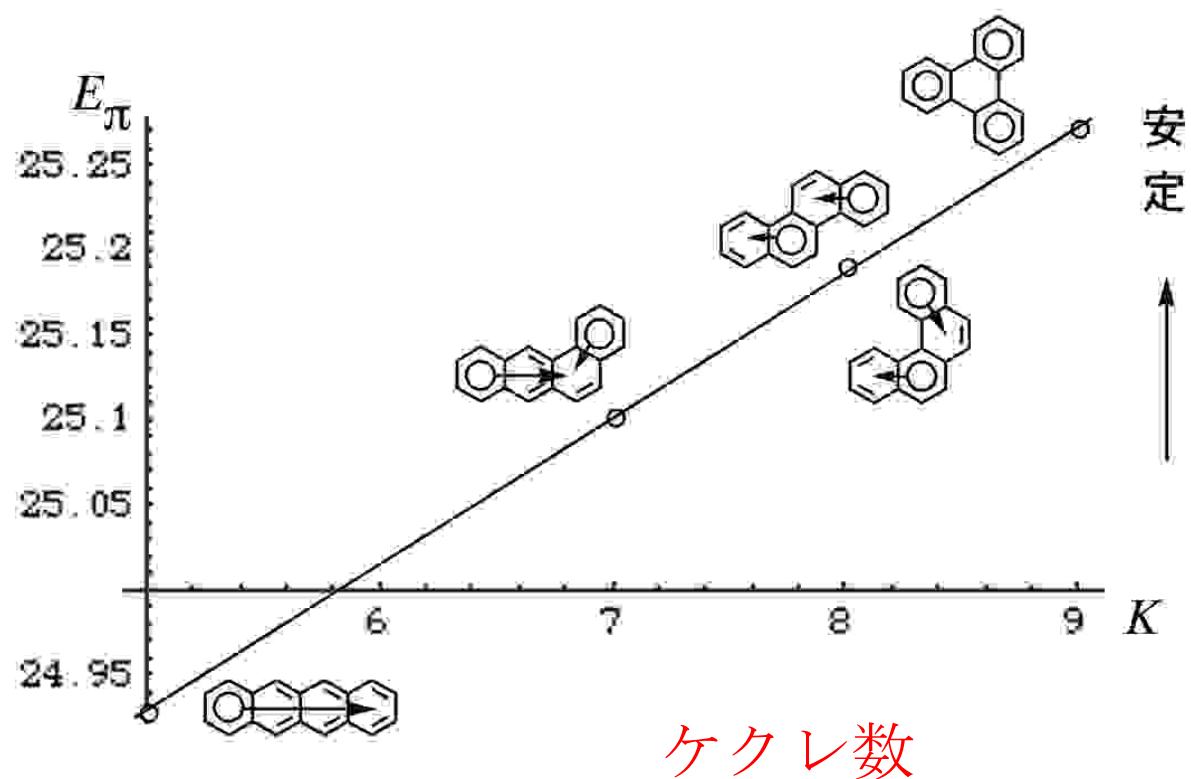
ポリアセンのケクレ構造数

	n	1	2	3	4	n
	$I(n)$	2	3	4	5	$n+1$
	$W(n)$	2	3	5	8	F_{n+1}

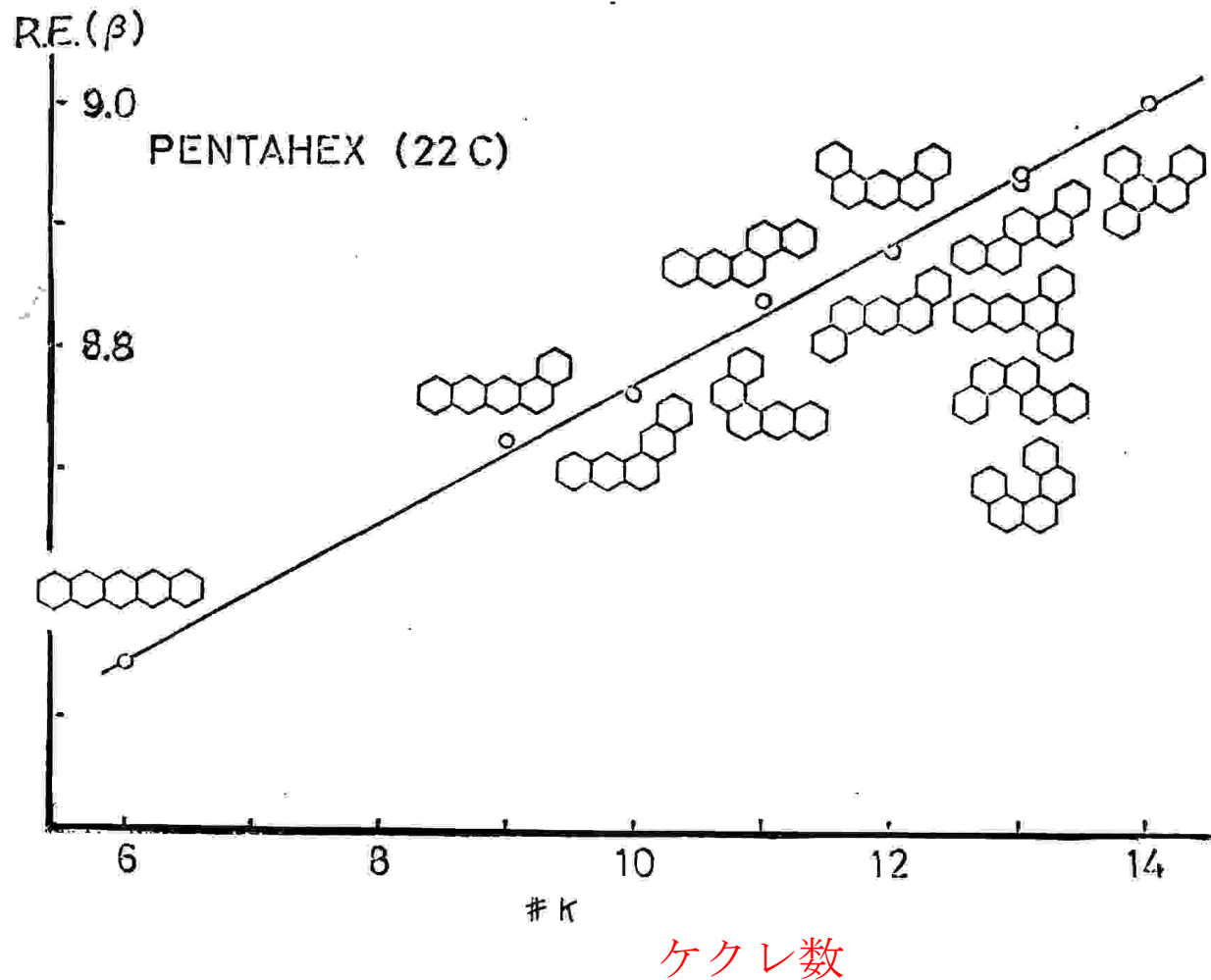
フィボナッチ数

テトラヘックスの安定性の構造依存性

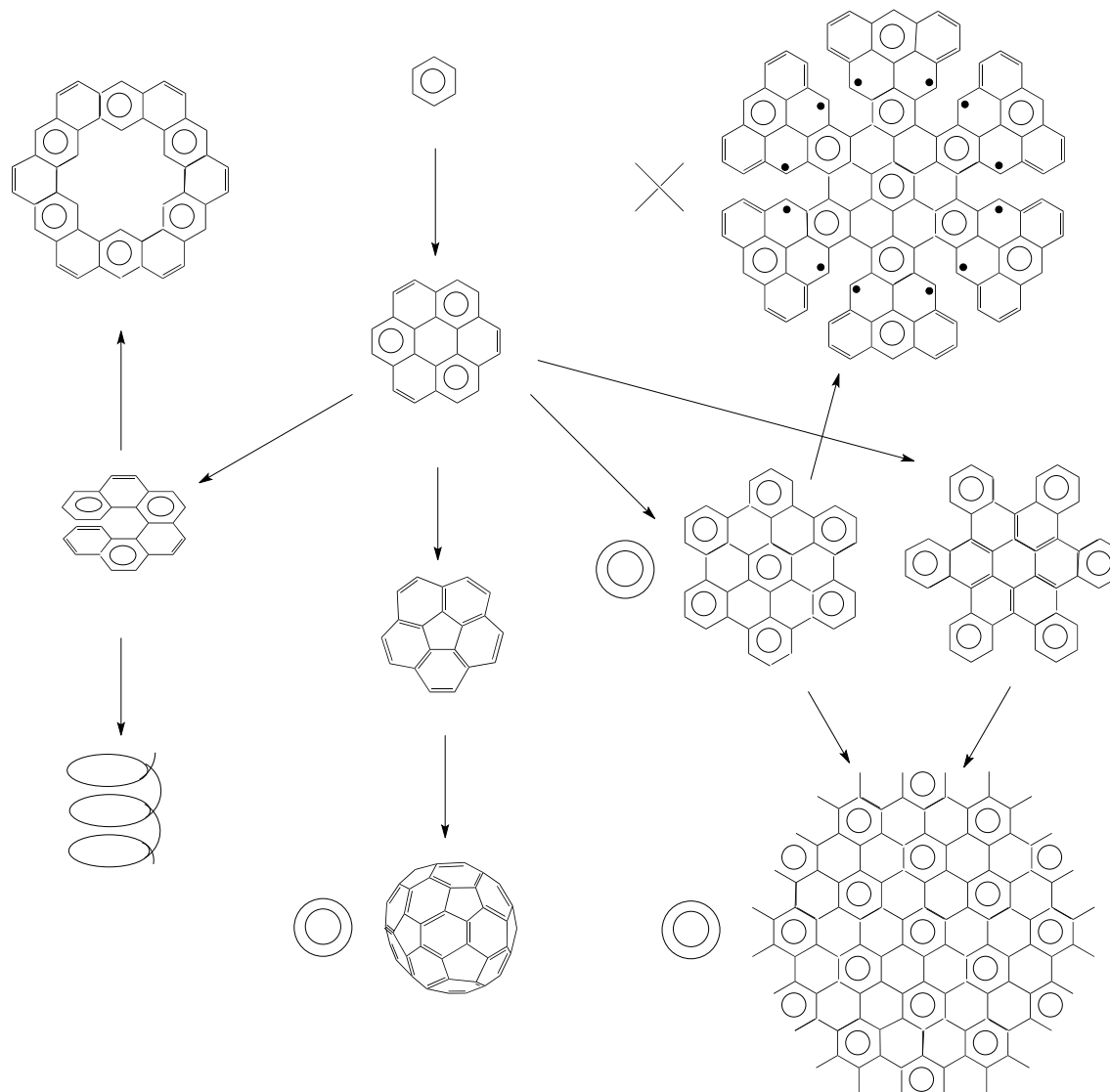
キンクと枝分かれで安定化



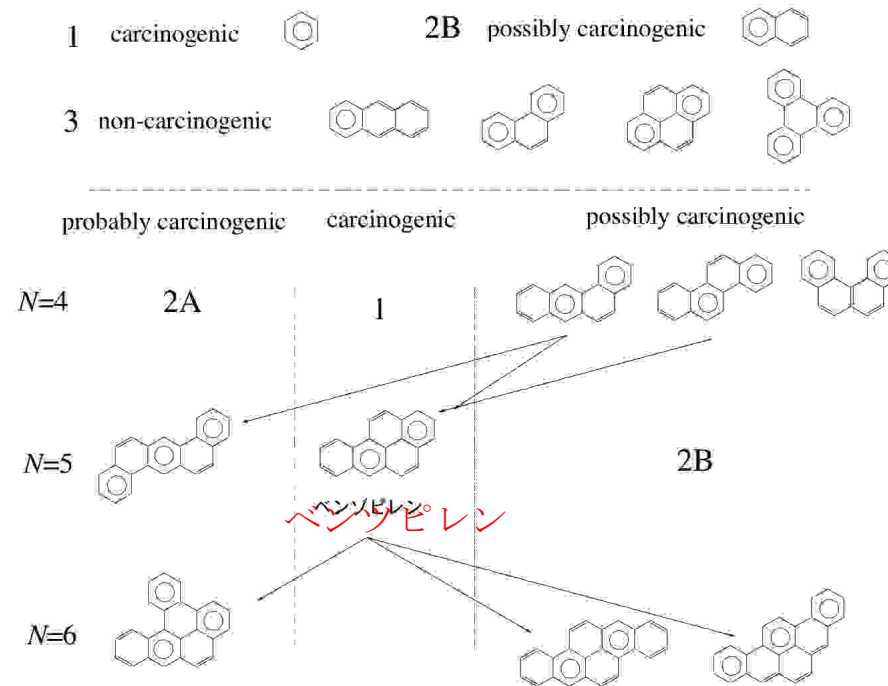
ペンタヘックスの安定性の構造依存性



芳香族炭化水素の大家族



発がん性縮合多環芳香族炭化水素 (PAH)



- (1) 人体への発がん性がある (2A) 恐らくある
 (2B) まだわからないが可能性がある (3) 非発がん性

化学と数学のインタープレイの歴史

- 1786年 I. カント 「自然科学の形而上学的原理」
- 1874年 A. ケイリー 「On the mathematical theory of isomers」
- 1936年 G. ポリア 「数え上げ多項式, cycle index」
- この頃 量子力学の分子への応用 点群の指標表
- 1971年 H. 細矢 「トポロジカルインデックス」
- 1975年 MATCH 刊行
International Society for Mathematical Chemistry
- 1978年 J. Mathematical Chemistry 刊行
- ~1980年代 フラーレンの化学

フラーレンの化学

- 1970 大沢、 C_{60} の予言
- 1975 クロト一等、質量分析計で C_{60} の発見 (?)
- 1932 飯島、電子顕微鏡ですす中の C_{60} を観察
- 1990 クレッチマーとハフマン、 C_{60} の大量合成
- 1991 飯島、カーボンナノチューブの発見
- 1996 クロト一、スモーリー、カール、ノーベル
化学賞

多面体の数理 数学者 vs 化学者

数学者は多面体に興味がない

多面体のデータベースがなかった

フラーレンの数理はほとんど化学者が開拓した

数学者は点群を知らない

多面体の対称性に対する有用な数学は

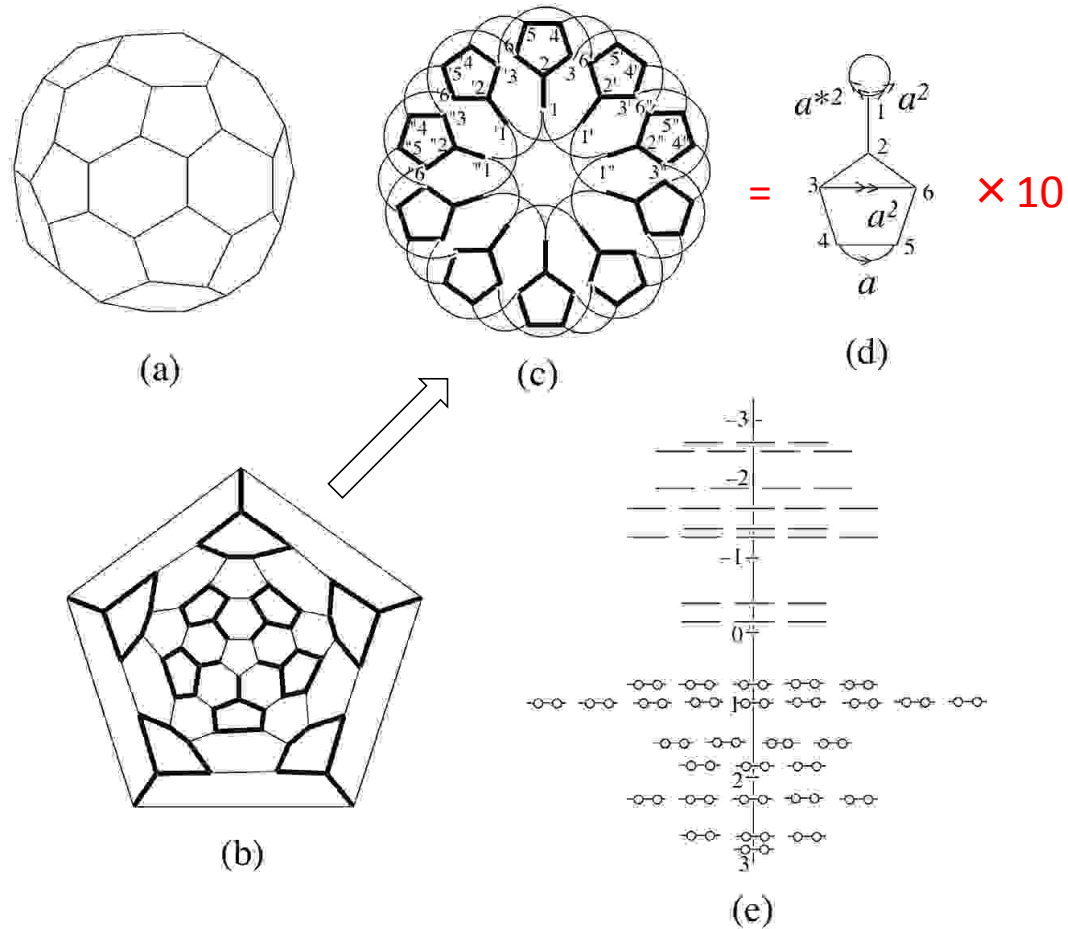
全て物理学者と化学者が築き上げた

点群の指標表 (**character table**) は

量子力学とともに作り上げられた

(因数分解を見通しよく、効率的に)

C_{60} フラーレンの高い対称性



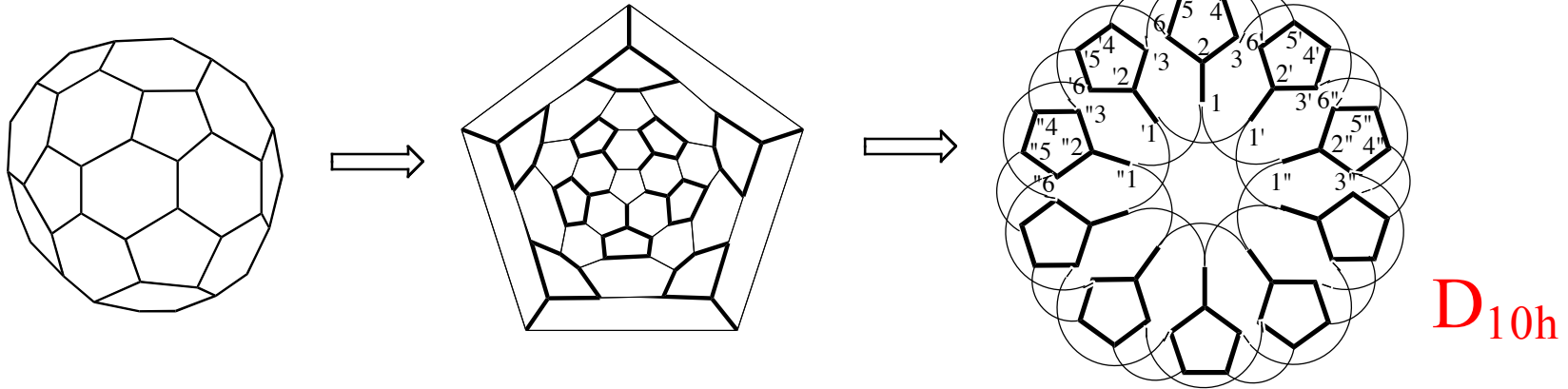
topological symmetry

60×60 の行列式が $10 (6 \times 6)$ に因数分解

Fig. 5

Topological symmetry とは何か (C₆₀を例に)

因数分解 !!

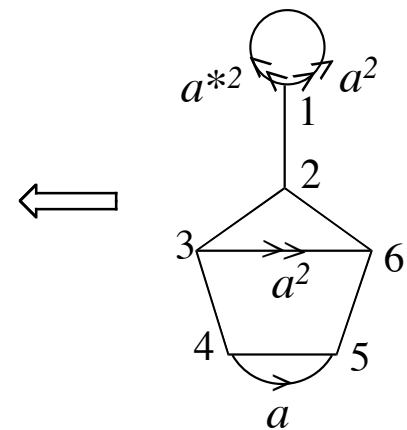


透視図

シュレーゲル図

topological symmetry

$$P_G(k, x) = \begin{vmatrix} a^2 + a^{*2} - x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -x & 1 + a^* & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 + a & -x & 1 \\ 0 & 1 & a^2 & 0 & 1 & -x \end{vmatrix}$$

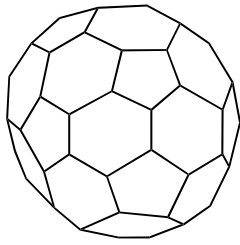


cyclic monomer

$$a = \exp(k\pi i / 5), \quad k = 1, 2, \dots, 5$$

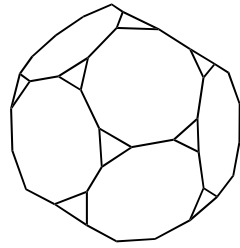
60次 → 6次

化学的に存在の可能性のある球状多面体



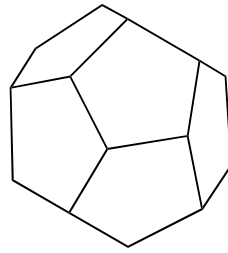
truncated
icosahedron

$$5 \cdot 6^2$$



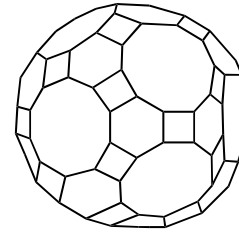
truncated
dodecahedron

$$3 \cdot 10^2$$



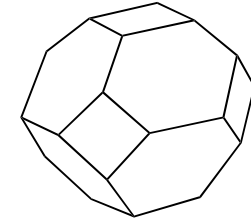
regular
dodecahedron

$$5^3$$



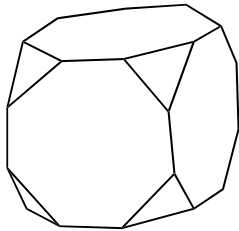
truncated
icosidodecahedron

$$4 \cdot 6 \cdot 10$$



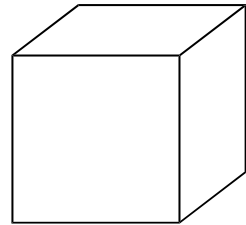
truncated
octahedron

$$4 \cdot 6^2$$



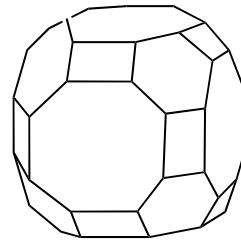
truncated
cube

$$3 \cdot 8^2$$



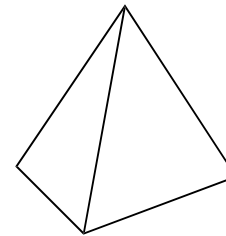
cube

$$4^3$$



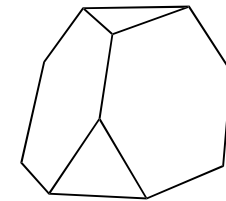
truncated
cuboctahedron

$$4 \cdot 6 \cdot 8$$



regular
tetrahedron

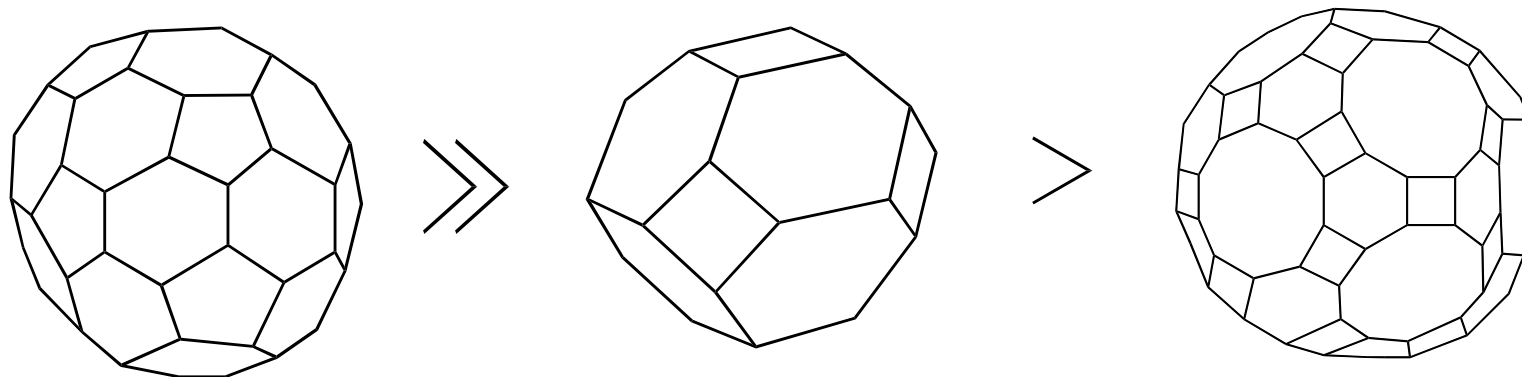
$$3^3$$



truncated
tetrahedron

$$3 \cdot 6^2$$

Top 3 stable networks



Truncated icosahedron


Truncated icosidodecahedron

Truncated octahedron

exceedingly high stability
is established

□ destabilization is not so effective

σ -skeletal torsion is expected to be large

high  ratio

点群 I_h の指標表

表1 点群 I_h の指標表

I_h	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	i	$12S_{10}$	$12S_{10}^5$	$20S_6$	15σ	HMO
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
T_{1g}	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	-1	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	-1	1
T_{2g}	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	-1	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	-1	1
G_g	4	-1	-1	1	0	4	-1	-1	1	0	2
H_g	5	0	0	-1	1	5	0	0	-1	1	3
A_u	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	0
T_{1u}	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	-1	-3	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	1	2
T_{2u}	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	-1	-3	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	1	2
G_u	4	-1	-1	1	0	-4	1	1	-1	0	2
H_u	5	0	0	-1	1	-5	0	0	1	-1	2
Γ	60	0	0	0	0	0	0	0	0	4	

HMO 欄の重みを各指標にかけて全部の既約表現について加えると Γ の行の数値が得られる。

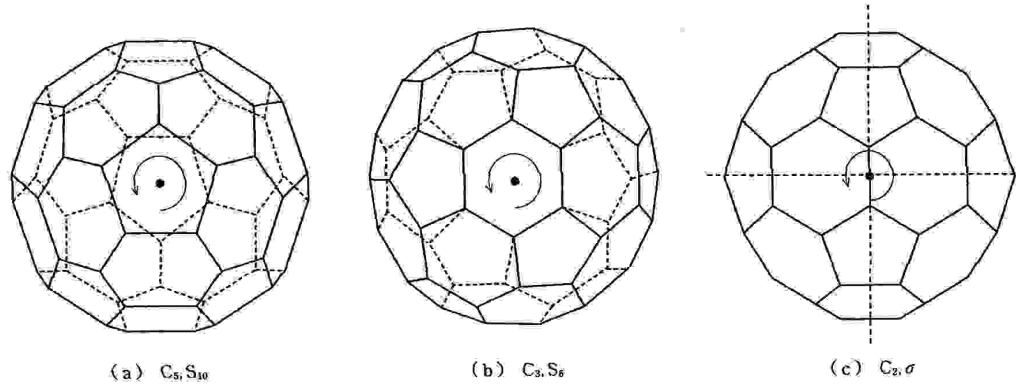


図1 角切り20面体の対称操作

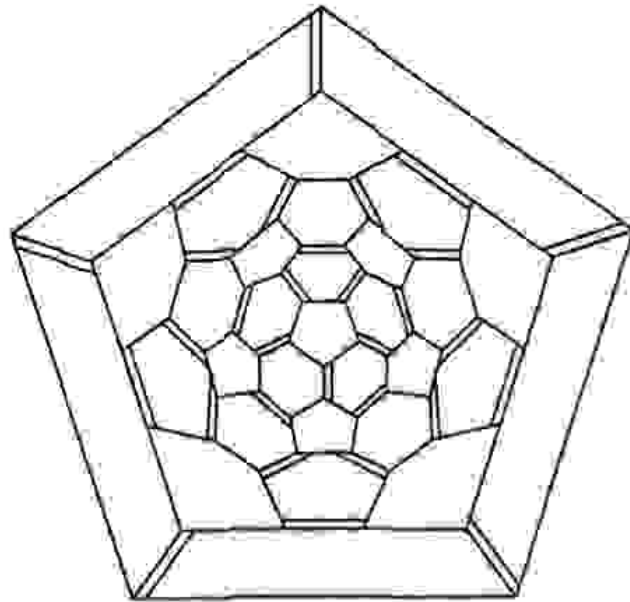
C_5, S_{10}

C_3, S_6

C_2, σ

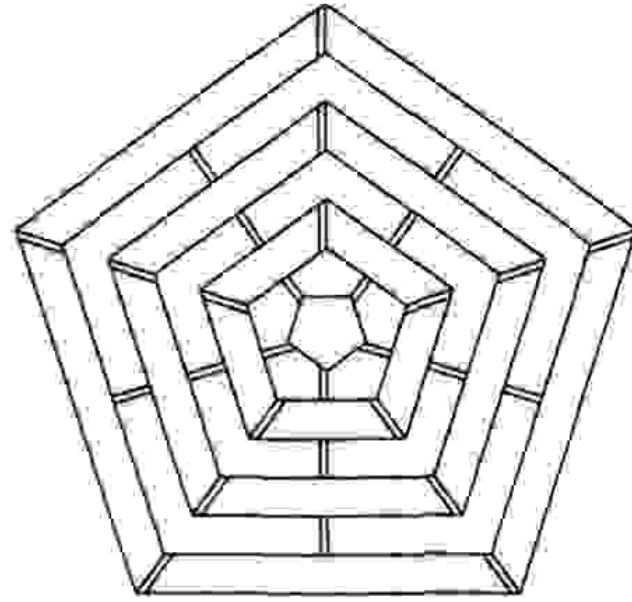
C_{60} フラーレンの異性体 (2/1812)

及び 完全マッチングの例



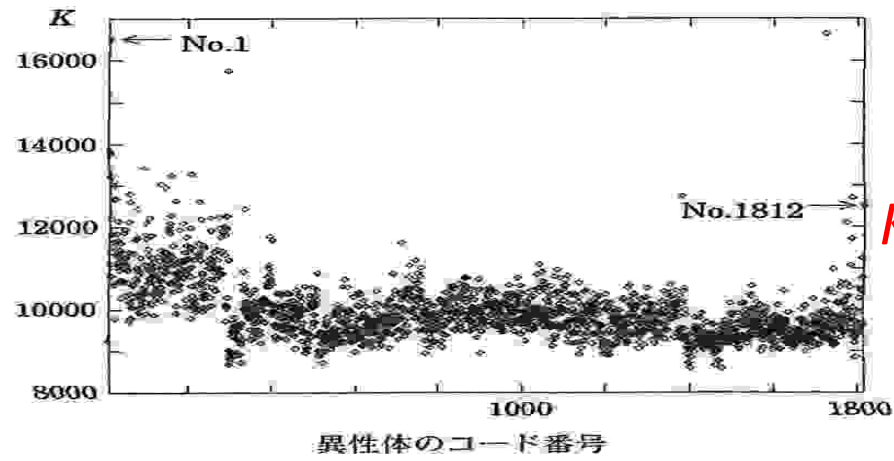
No.1812

$K = 12500$



No.1

$K > 16000$



$$K = 12500 = 2^2 \cdot 5^5$$

図 3

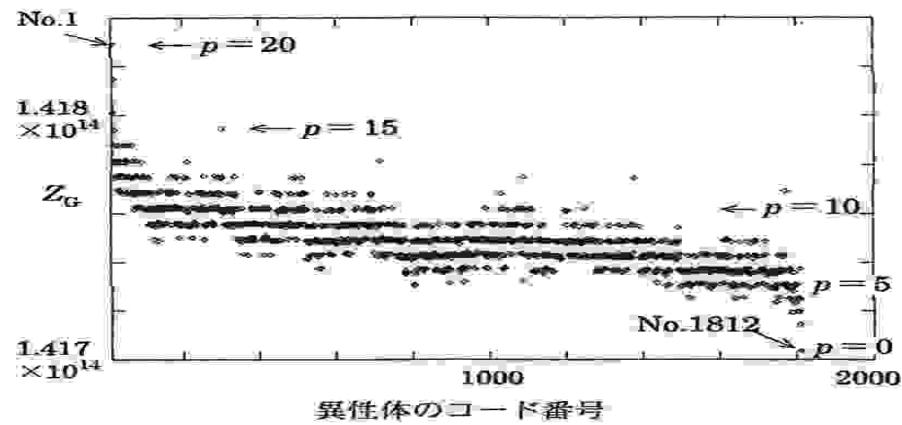


図 4