

結び目理論に基づくHückel芳香族環と Möbius芳香族環の類似性に関する研究

大前 貴之

山口県立大学附属地域共生センター

Knot Theoretical Studies about Similarities of Hückel Rings and Möbius Rings

Takayuki OHMAE

YPU Center for Cooperative Community Development

要旨

結び目理論を用いて、Hückel環とMöbius環の類似性について検討した。この結果、N個の原子から成るMöbius環に対応する結び目が(N-2)個の原子から成るHückel環に対応する結び目と同一であり、これによって両者の電子配置と化学的性質の類似性が直感的に示唆されることを示した。

キーワード：Hückel環、Möbius環、結び目、ライデマイスター移動

Abstract

Using a knot theory, we examined similarities of Hückel rings and Möbius rings. As a result, a knot corresponding to a N-membered Möbius ring was same as a knot corresponding to a (N-2)-membered Hückel ring. It was suggested that there was a similarity between a N-membered Möbius ring and a (N-2)-membered Hückel ring about an electron configuration and a chemical property.

Keywords: Hückel ring, Möbius ring, Knot, Reidemeister moves

1. はじめに

符号付きグラフの結び目への翻訳法 [1a] を利用することで、共役系を結び目理論的観点から再分類することが可能であることなどを、前報 [2] で報告した。本報では、共役系の物性を研究する際に特に有用であると考えられる結び目理論の直感的性質が遺憾なく発揮される例として、Hückel芳香族環とMöbius芳香族環の電子物性の類似性 [3-5] について考察する。

2. 本論

前報では、Möbius環のような捻れた構造を持つ系を考察の対象に含めなかったため、結び目に翻訳する符号付きグラフを共役系の幾何学的構造すな

わち原子の隣接関係に対応づけた。しかしながら、分子軌道法の観点から考えれば、隣接関係を表す符号付きグラフはHückelハミルトニアンをグラフ表示したものと考えられ、このことは捻れない共役系のHückelハミルトニアンHと原子又は基底関数の隣接関係を表す隣接行列Aとの間に次式が成り立つことから明らかであろう。

$$H = \alpha I + \beta A, \quad (1)$$

ただし式1で、Iは単位行列を表し、 α と β はそれぞれクーロン積分と共鳴積分を表す。

共役電子の分布する分子骨格中の原子の隣接関係が同一であるとみなされるHückel環とMöbius環を

区別するために、以下の議論では符号付きグラフをHückelハミルトニアン A のグラフ表示すなわち基底関数の隣接関係のグラフ表示と考えることとする。ただし、前報における議論と矛盾をきたさないようにするために、負の量である β を以下の議論でも単位とする。すなわち、

$$\beta = 1. \quad (2)$$

2-1. Hückel環とMöbius環のHückelハミルトニアン A の結び目への翻訳

それぞれ N 個の原子からなるHückel環とMöbius環のHückelハミルトニアンはそれぞれ式3aと式3bで与えられる。ここで、Möbius環においては系の捻れによって、ハミルトニアン A の $(1,N)$ 要素と $(N,1)$ 要素の符号がHückel環の場合とは逆転している事に注意しよう。

Hückel環

$$H^{\text{Hückel}} = \begin{bmatrix} \alpha & 1 & 0 & \dots & 0 & 1 \\ 1 & \alpha & 1 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \alpha & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha & 1 \\ 1 & 0 & 0 & \dots & 1 & \alpha \end{bmatrix}. \quad (3a)$$

Möbius環

$$H^{\text{Möbius}} = \begin{bmatrix} \alpha & 1 & 0 & \dots & 0 & -1 \\ 1 & \alpha & 1 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \alpha & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha & 1 \\ -1 & 0 & 0 & \dots & 1 & \alpha \end{bmatrix}. \quad (3b)$$

式3のハミルトニアン A を結び目に翻訳するために式1を用いて隣接行列を一般化し、基底関数間の隣接関係を表すものとしよう。こうして得られた式4の隣接行列のゼロと異なる要素を辺に、また各要素の符号をそれぞれの辺の符号とすることで、Hückel環とMöbius環に対応する符号付きグラフが図1に示したように得られるので、これに対して前報で用いた翻訳法を適用すると、Hückel環とMöbius環に対応する結び目を求めることができる。

Hückel環

$$A^{\text{Hückel}} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & \dots & 1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (4a)$$

Möbius環

$$A^{\text{Möbius}} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 1 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & \dots & 1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (4b)$$

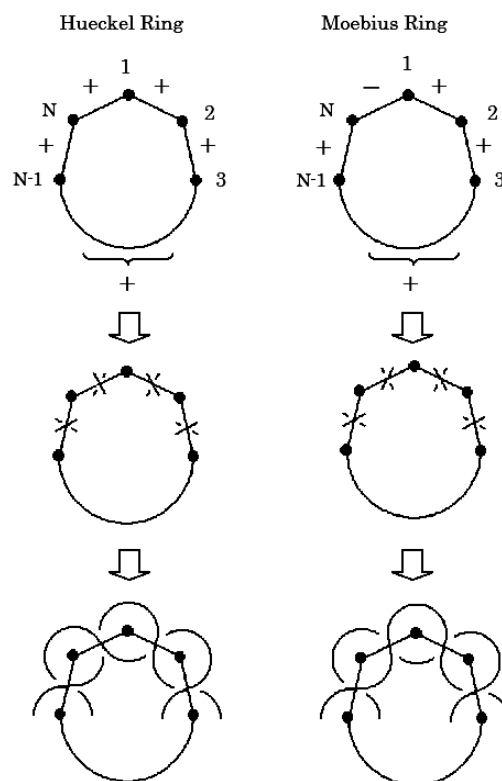


図1. 符号付きグラフから結び目への翻訳手順。

2-2. Möbius環に対応する結び目の変形

図1で得た結び目に対して前報と同様にtypeIIとtypeIIIのライデマイスター移動[1b]を許容すると、図2に示したように N 個の頂点から成るMöbius環を翻訳した結び目が $(N-2)$ 個の頂点から成るHückel環に対応する結び目と同一であることを示すことができる。

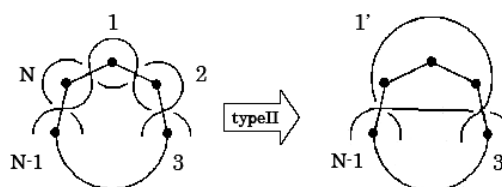


図2. ライデマイスター移動による結び目の変形。

すなわちこれは、両者が結び目を共有する一種の異性体の関係にあることを意味していると考えられ、 N 個の原子から成るMöbius環と $(N-2)$ 個の原子から成るHückel環の物性に何らかの類似性が存在することが予想できる。ここで、結び目への翻訳に用いたグラフがHückelハミルトニアンと等価であることを考慮すると、この類似性は分子軌道又は電子配置に関係するものであることが予想されるので、それぞれの系の中性状態の電子配置を図3によって検討した。

Hueckel Ring	Moebius Ring
N=3	N=5
N=4	N=6
N=5	N=7
N=6	N=8

図3. Hückel環とMöbius環の電子配置.

Hueckel Ring	Moebius Ring
N=2m-2	N=2m
N=2m-1=2n+1-2	N=2m+1

図4. Hückel環とMöbius環のエネルギースペクトル.

図3と図4に示したHückel環とMöbius環の分子軌道の縮退度から明らかなように、 $N=3,4$ を例外として、 N 個の原子から成るMöbius環のHOMOの電子配置は $(N-2)$ 個の原子から成るHückel環のそれと一致する。従って、両者の化学的性質のうちフロンティア電子によって強く支配される化学反応性等の性質の類似が期待される。この結論は、前述の小林とKimらの研究結果と矛盾しない。

3. おわりに

結び目に翻訳する符号付きグラフをHückel近似下のハミルトニアンをグラフ表示したものとみなすことによって、前報の結論と矛盾することなくMöbius環に対応する結び目が得られることを示した。また、 N 個の原子から成るMöbius環に対応する結び目が $(N-2)$ 個の原子から成るHückel環に対応する結び目と同一であり、これによって両者の電子配置と化学的性質の類似性が直感的に示唆されることを示した。

なお本報では結び目理論の持つ直感的性質が化学的研究に有用であることを示すために、手作業で容易に扱うことのできる単環を取り上げたが、より複雑なMöbius系に対してここで示したような議論を展開するためには、各typeのライデマイスター移動を外部条件として選択することが可能な結び目処理のコンピュータソフトウェアの開発が必要であると考えられる。

参考文献

- [1] C. C. アダムス, 金信泰造 (訳), 結び目の数学, 培風館 (1998), a : 51; b : 12.
- [2] 大前貴之, 山口県立大学学術情報, 第4号 (共通教育機構紀要, 通巻2号), 1 (2011).
- [3] J. Sankar, S. Mori, S. Saito, H. Rath, M. Suzuki, Y. Inokuma, H. Shinokubo, K. S. Kim, Z. S. Yoon, J.-Y. Shin, J. M. Lim, Y. Matsuzaki, O. Matsushita, A. Muranaka, N. Kobayashi, D. Kim, A. Osuka, J. Am. Chem. Soc., 130, 13568 (2008).
- [4] K. S. Kim, Z. S. Yoon, A. B. Ricks, J.-Y. Shin, S. Mori, J. Sankar, S. Saito, Y. M. Jung, M.R. Wasielewski, A. Osuka, D. Kim, J. Phys. Chem. A, 113, 4498 (2009).
- [5] A. Muranaka, O. Matsushita, K. Yoshida, S. Mori, M. Suzuki, T. Furuyama, M. Uchiyama, A. Osuka, N. Kobayashi, Chem. Eur.J., 15, 3744 (2009).

