

数学と化学の学際共同研究と福井プロジェクト IV

有本 茂^{1*} 福田信幸^{2*} 廣木一 亮^{3*} 森島 績^{4*} 村上達也^{5*} 成木勇夫^{6*}

斎藤恭司^{7*} 竹内 茂^{8*} Keith F. Taylor^{9*} 横谷正明^{10*} Peter Zizler^{11*}

Mathematics and Chemistry

Interdisciplinary Joint Research and the Fukui Project IV

Shigeru ARIMOTO, Nobuyuki FUKUDA, Kazuaki HIROKI, Isao MORISHIMA, Tatsuya MURAKAMI
Isao NARUKI, Kyoji SAITO, Shigeru TAKEUCHI
Keith F. TAYLOR, Masaaki YOKOTANI and Peter ZIZLER

This is the fourth part of the series of articles that records and further develops essentials of the Mathematics and Chemistry Interdisciplinary Symposium 2013 Tsuyama, whose main themes were symmetry, periodicity, and repetition. The symposium was held on April 5th and 6th in Tsuyama city, Okayama, Japan, in conjunction with the Fukui Project and was devoted to the memory of the late Professor Kenichi Fukui (1981 Nobel Prize) who initiated the project. The present series also provides challenging cross-disciplinary problems which are directly related to the Fukui conjecture and to recent carbon nanotube research. Most of these problems are formulated using mathematical language of unique factorization domain (UFD) and related notions, which are not well known among chemists despite the importance of these notions in elucidating additivity and high-speed asymptotic phenomena in molecules having many repeating identical moieties.

Key Words: the Fukui conjecture, Memoir of Prof. K. Fukui, Unique factorization domain (UFD), Carbon nanotube, Polyacetylene

1. 緒 言

平成 25 年、4 月 5 日（金）、4 月 6 日（土）、津山高専において、「数学と化学の学際シンポジウム・2013・津山」と称する集会が開かれた。本論文シリーズは、この学際シンポジウムで発表された学術的内容を記録し¹⁾³⁾さらに発展させると共に、福井予想及び最近のカーボンナノチューブ研究と関連し、

数学と化学の学際領域において重要性をもつ概念「一意分解整域 (UFD)」と周辺をその定式化の中にもつ学際的基本問題を提起するものである。

上記学際シンポジウムは故福井謙一博士（1981 年ノーベル化学賞）がカナダを本拠地として 1992 年開始した、国際的・学際的・世代交流的共同研究「福井プロジェクト」のグループ及び、津山市、津山市教育委員会の後援で、最近の福井予想証明とナノサイエンスに係る成果を記念する集会であった。第 4 部～8 部の本論文シリーズにおいては、新しく、森島績京都大学名誉教授（京大付置福井謙一記念研究センター初代センター長）が参加し「私と福井謙一先生— 回想録—」を執筆担当する。またカナダで福井プロジェクトに貢献した Dalhousie University, Keith F. Taylor 教授（Canadian Mathematical Society 前会長）と Mount Royal University, Peter Zizler 教授も新しく参加し、福井プロジェクト国際メンバーによる最近の論文 4)-12)との連携に協力することになった。

原稿受付 平成 26 年 8 月 28 日

1*, 3*, 10* 一般科目 2* 一般科目非常勤講師

4* 京都大学名誉教授

5* 京都大学 物質-細胞統合システム拠点 (iCeMS)

6* 立命館大学 理工学部・数学物理学系・数理科学科

7* 東京大学 カブリ数物連携宇宙研究機構

8* 岐阜大学 教育学部・数学科

9* Dept. of Math. and Stat., Dalhousie University, Canada

11* Dept. of Math., Phys., and Eng., Mount Royal University, Canada

上記シンポジウムでは数学と諸科学の交流の歴史、また最近のカーボンナノチューブ、ポリアセチレン学際研究を顧み、現在化学者にとって疎遠であるが今後重要性が増すと考えられる楕円関数、複素解析等の数学分野に関連した講演がなされた。

これらの講演の本質的部分を記録し、さらに補足発展させた本論文シリーズは New Frontier Project と称する福井プロジェクトの新しい局面展開に呼応するものである。「福井予想と New Frontier Project」に関連して本論文シリーズを補完する最近の論文 13) と上述の論文 4)-12) を読者は是非参照されたい。

2. 私と福井謙一先生 - 回想録 - I

京都大学名誉教授 森島 績

はじめに： 本プロジェクト主催者の有本君からわが師である福井謙一先生を語る小文を書いて欲しいとの依頼を受けた。丁度「私の研究遍歴」を執筆中であつたので、その初めの部分である福井研究室での学生時代、福井研究室から米澤先生が独立して研究室を担当され私がスタッフとなった頃のことを福井先生と関連づけて手直しし、さらに福井先生の念願であつた分子工学専攻設立の経緯、福井先生のノーベル賞受賞を機に設立された(財)基礎化学研究所ならびに福井先生亡き後、この研究所を京大に移管し京大付置福井謙一記念研究センターとして新たに発足させ、その初代センター長として務めた経緯を付け加えて有本君の依頼に応えたい。

1 京都大学工学部燃料化学科入学から福井謙一研究室での学生時代

私は 1959 年(昭和 34 年)京大工学部化学系 4 学科のうち燃料化学科に入学した。当時は石油化学、合成繊維など化学工業が花形産業であつた。他 3 学科(工業化学科、繊維化学科(後の高分子化学科)、化学機械工学科(後の化学工学科))ではなく燃料化学科を選んだのは、2 才年上の兄の友人の京大生(工業化学科)に著名な福井謙一教授が居られる燃料化学科を勧められたこと、灘高の化学の先生に化学を研究するなら京大工学部化学系学科に志願することを勧められたことがきっかけであつた。当時学部は 1、2 回生の教養課程と 3、4 回生の専門課程に別れており、1 回生は宇治分校(現在は宇治キャンパスとして多くの研究所がある)で、2 回生は時計台のある吉田本部キャンパスと通りを隔てた三高時代の校舎の残っていた教養部キャンパスで学んだ。1 回生は必須科目でカリキュラムがぎっしり詰まっていた。授業は午前 8 時始まりで、1 時限目は大抵数学や物理学、ドイツ語などでサボることの

できない科目ばかりであつた。入学時のガイダンスで主任教授をされておられた福井先生は、燃料化学科の新入生に数学、物理学、語学をしっかりと勉強しておくようにと強調された。化学の勉強には特に触れられなかった。物理学の一般化には数学が、化学の一般化には物理学が、生物学の一般化には化学が重要であるとも言われた。当時工学部の教養課程には 10 クラスあり、私は T10 クラスに所属していた。今でもこのクラス会が数年おきに開催されている。電気、電子、機械、数理工学など数学を得意とする有志が「スミルノフの数学教程」を征服する会を立ち上げ、私もそれに参加した。全巻制覇はならなかったが。授業では教科書は用いられず、その時の 5~6 冊のノートは今でも書棚の手の届くところにある。今でも役に立つからだ。

2 回生になると選択科目が増えまた時間の余裕もできてきたので興味本位と上述の福井先生のご教示もあってフランス語とロシア語を必須語学(英語、ドイツ語)以外に履修した。フランス語は後年 1979 年南仏の片田舎で開催された国際学会への道中で少しは役立った。一昨年秋パリに家内と娘一家宅に一ヶ月居候し片田舎を旅行した際には私のフランス語はすっかり錆び付いて使い物にならなかった。フランス語特有の数の表現だけは覚えていたが。2 回生の授業で特に印象深かったのは必須科目の力学演習である。専門課程の助手の先生方が毎週多くの宿題を課して不意打ちに黒板で解答させられるという厳しいものであつた。このノートもその後ずいぶん役立った。

専門課程の 3 回生になると勉強の方は俄然忙しくなった。厳しい学生実験に加えて福井先生の熱力学の講義は精緻を極め難しかった。米澤先生(当時は助教授)の物理化学演習は内容として電磁気学を易しく解説したもので私の好きな科目であつた。種本は岩波の物理学全集の中の小谷正雄著「電磁気学」であることを嗅ぎつけこの本も自ら勉強した。工業数学は他学科生と共に授業を受けた。内容はかなり高度でフーリエ変換、ラプラス変換などを含み、後々役立った。物理化学、有機化学、高分子化学、無機化学、工業化学概論、などの講義はあまり面白くなかった。荒木源太郎先生の原子核物理学概論は面白く、後に量子力学の勉強に役立った。当時は良い教科書が少なく大抵はノート講義が中心であつた。学生、院生時代の授業のノートは教養部時代も含めて今も手元にあるが、後に教官となって授業を受け持った時に随分参考にさせてもらった。4 回生になった時には当然福井謙一教授の研究室を選んだ。研究室は本部キャンパスの正門を入ってすぐ左側の赤レンガの建物(現在は留学生会館などが入っている)の 1 階にあつた。5 人が配属されたが卒業論文研究は全員実験研究をテーマとするように言われた。3 回生の時に月刊誌「化学」に福井研究室共同執筆の「量子化学入門」が連載されており毎月購入して独力でこ

れをむさぼり読んでいた。習うより慣れろ式の筆致で書かれていた。Hückel 分子軌道法で有機化学反応や構造の諸特性が理論的計算により見事に説明されていることに感動すら覚えた。したがって卒論テーマも量子化学に関するものと思っていた。しかし先生は、学生は実験を通して化学のカンを身につけるべきだとの信念を持っておられた。各 4 回生は先輩の院生の指導のもとに多様な実験研究に従事した。私は博士課程院生の米田さん（博士号取得後合成化学科の助手、助教授を経て大阪府立大の教授になられたが 50 代半ばで亡くなられた）にハロゲン化アルキルの求核的置換反応の溶媒効果、特に非プロトン性極性溶媒（DMF, DMSO：これらは当時初めて市販された）が優れているのかを実験並びにその理由を調べよというテーマをあたえられた。当時、IR や紫外・可視分光器すらなかった実験室で電気伝導度測定によって多くの溶媒の R^+ , X^- への分極解離能を定量化し、これが反応速度（これも自ら測った）と相関することを見出し、溶媒の誘電率とは相関しなかった。更に溶媒分子の相互分極率（ πrs ）を多くの π 共役系アミド分子を自ら合成して Hückel 分子軌道法で手回し計算機で計算し、自ら測った求核的置換反応速度と相関することを見出した。福井先生には関心を持ってもらえなかったが、私自身が発想したこの卒論研究は翌年 3 月の日本化学会年会で発表し、日本化学会誌に論文として発表された。米田さんは私が勝手に自分のアイデアで研究するのを目のあたりにして以後は自分で研究をやれと突き放された。私はこのテーマから離れたかったので内心喜んだが、次のテーマさがしには苦しんだ。福井先生に相談しても好きなことをやれとしか言われなかった。研究室では当時輪読会と称して Eyring の「量子化学」、Van Vleck の「物質の磁性電気物性」、ランブルックの「統計力学」の勉強会が博士学位取得直後の諸熊圭治博士（2012 年度文化功労賞を受賞）の指導のもとで（有志のみ）行われ、4 回生にも各章ごとに解説を課せられた。また、「量子化学入門」がまだ連載中でもあり丁度 d 電子状態のところであったので 4 回生の私にいきなり Moffat のフェロセンの電子状態に関する論文を勉強して皆の前で解説せよと助手になっておられた諸熊博士に言いつけられた。これには群論を勉強し分子軌道法への適用を身につけねばならない。必死に勉強した。これは後々に鉄ポルフィリン錯体ならびにヘム蛋白質の研究に役立った。

これら輪読会、雑誌会以外にも Recent Topics と称する研究会があった。スタッフ（福井教授、米澤助教授、加藤助手、諸熊助手）、シニア院生、学内外の他分野の先生などが色々な話題についてのセミナーである。分からないまま聞き流すだけでもサイエンスの面白さだけは受け止めることができエキサイティングであった。修士課程での講義には「量子化学」はなく、

福井先生の「統計熱力学」という難しい講義があった。殆んど理解出来なかったが後にノートを読み返してみると極めて精緻な内容で難しい数式の導出も完璧であった。このノートも後々役立った。福井先生に量子力学はどのように勉強されたかを訊いたところ、湯川秀樹先生の「量子力学序説」を勉強したといわれ、私も今出川通の古本屋で入手して勉強した。

話は遡るが 1962 年夏、4 回生の半ばごろ京都会館で原子、分子の理論化学国際会議京都会議（本会議はこれに先立って日光で催された）が福井研究室の世話で開催され、スタッフ、学生全員がお世話することとなった。私は受付の役を割当てられた。世界一流の研究者例えば分子軌道法の創始者 R. S. Mulliken（後にノーベル賞受賞）、電子間反発項を考慮した π 電子系分子軌道法の開拓者 R. G. Parr、NMR のスピン結合定数を量子力学を用いて定式化した M. Karplus（蛋白質のダイナミックスの理論計算法の開発で 2013 年度ノーベル賞受賞）、同化学シフトを定式化した J. A. Pople（後に *ab initio* 分子軌道計算法の開発でノーベル賞受賞）、原子・分子スペクトルの精密解析でノーベル賞を受賞した Herzberg、生物量子化学者 B. Pullman、東京大学の小谷正雄、長倉三郎先生などなど論文や著書で知っていた著名な方々のお顔を知って感激した。会議後私はパリ大学教授 Pullman ご夫妻の京都観光案内役を買って出た。片言のフランス語は通じず下手な英語で説明した。



写真 1. 学部卒業証書を手にした福井研究室配属学生。右から 3 人が筆者

大学院修士課程に入ると一人にほっておかれた私は研究テーマの模索に苦しみ続けた。諸熊先生と同室だったこともあり思い余って同先生に相談した。米澤先生は今パリの Pullman 教授のもとに留学されておられるが、NMR に興味を持っておられるので Pople 他著

「High Resolution NMR」を勉強しておいたらどうかと示唆してくださった。早速その本の海賊版（正規輸入版は極めて高価であった）を購入して猛勉強した。実

験、理論両面から化学者向けに書かれており面白かった。これをきっかけに私はNMRを本格的に自力で勉強した。NMRには電磁気学、統計力学、量子力学が全て詰め込まれていた。これらの再勉強は必須であった。理論式の導出だけで14冊のノートになり、今も残っている。福井先生にNMRを用いた研究をやりたいと申し出たところ、「単なる化学物質の分析手段としてではなく本質に迫る研究手法としてならやっても良い。しかし装置はない。どうするのだ？」と訊かれた。



写真 2. 福井研の研究室旅行で鳥取砂丘へ。福井先生の後ろで横を向いているのが筆者。修士課程1回生

大阪の塩野義製薬研究所、鎌倉の東レ基礎研究所には米国バリアン社製の高性能NMRがあり、東レでは福井研2年先輩の斉藤肇さんがNMR研究をされているのでこれらの装置を借りてやりたいと返答すると、先生は名刺に私を紹介した添え書きをして持って行って頼み込んで下さいと言われた。始めは塩野義研究所のNMR装置を使わせてもらった。限られた時間しか使えないため良く準備した測定計画、先方に対する礼儀作法、さらには先方のデータに対する理論的解釈を提供してgive and takeの関係や信頼関係を築くことが重要であることを身を以て学んだ。鎌倉にあった東レ基礎研究所の斉藤先輩にも随分御世話になった。限られた時間内にとったデータを舐めるように検討して最大の情報を取得することも身についた。テーマはプロトンNMRでDMFの自己会合状態、DMFによる溶質分子の分極状態など4回生の卒論に関係する課題や水素結合、電荷移動相互作用などについてプロトンNMRを用いて電子状態の観点から研究した。M2になって福井先生にNMR装置を導入して欲しいと申し出たところ、科研費機関研究申請書を書きなさいと言われた。修士の院生が研究費の最も高い科研費申請書を書くなど今では考えられないだろう。勿論先生と帰国された米澤先生に修正していただき、先生の知名度もあって採択された。1千万円以上だったと思う。京大で初めての高分解能NMR

が導入されるのだと感激した。私は米国Varian社製NMRの購入を希望していたがこの額ではプロトン専用機A60しか買えず、止むを得ず日本電子社にC-13 NMRも測定できる特注の60MHz NMRを注文した。当時はパルス・フーリエ変換(FT) NMRは無いいわゆるCW

(Continuous Wave)型NMRである。これで天然存在比1.1%のC-13核のNMR測定は極めて困難でドラム型計算機で積算してもノイズの中にシグナルらしきものが得られるという状態であった。しかも磁場の安定性は悪く、東京都昭島市の日本電子の工場に足繁く通い設計段階から厳しく注文を付けた。C-13 NMRにこだわったのは、福井研究室では飽和炭化水素の分子軌道計算が加藤博史先生、米澤先生によって盛んに行われていたこと、NMRの先進国である米国でも不飽和炭化水素のみのC-13 NMRがPaul Lauterber(後にMRIの原理の案出でノーベル賞受賞)によって発表され始めていたためである。京大特注NMRは特大の筐体と磁場安定化装置並びに初めてのinternal lock systemを備えていた。設置場所は赤レンガの建物内ではなく、新築間もない4号館の地階の一室を借りた。電磁石の設置については、当時今出川通を走っていた市電のスパークによるノイズの混入と磁場の不安定化を避けるように設置された。市電の影響を突き止めるために私自身が1週間にわたって昼夜を問わずに測定した。プロピレンオキサイドの60MHzプロトンNMRスペクトルは数十本のピークから成り、1回5分のスキャンを1週間連続して積算するのである。全てのピークが重なるまで磁石の位置、電源の安定化装置、スペクトロメーターの調整を行った。これもC-13 NMR測定のためには必要であった。この装置設置にさきがけ、福井先生は私にNMR恒温・恒湿室の設計をせよと言われた。これは業者が行なうのが常識であったが3回生で学んだ化学工学概論をベースに熱収支計算をせよというのだ。当時のNMRの電気回路は大部分が真空管を使用しており、一部のみがトランジスタ回路であった。日本電子株式会社技術部の人に教えてもらいながら設計書を福井先生に持って行った。先生は計算尺で大略計算し私の計算の誤りを指摘した。「森島君、僕は化学工学で学位をとったんだよ」と言われ驚いた。NMR室は結局専門業者によって設計施工されたことは言うまでもない。装置が稼働したのは1965年であった。

私は福井研究室の修士課程時代に東レから奨学金をもらっていた。M2の11月に就職か博士課程への進学か迷っていた。東レに博士課程での奨学金を引き続きいただけるか訊いたところ、修了後就職をするなら出す、という返答だった。私はいまからそんな約束はできない、と答え博士課程での奨学金は見事断られた。あの大東レが小さく感じられた。育英会の奨学金で博士課程進学を決意した。

私は修士課程において実験はNMR装置を借りながら

前述の分子間相互作用研究とその発展として常磁性金属錯体（2 価の Ni や Co アセチルアセトナート）とピリジンやアミン類、イミド類などの配位子分子との相互作用の研究を始めていた。速い交換系のもとで配位子分子の常磁性 NMR シフト（Fermi の核スピン-電子スピンコンタクト相互作用による）を測定し配位子分子にどのように不対電子密度（符号も含めて）が分布するのかを調べる研究である。後に大流行したランタニド系錯体をシフト試薬として用いる研究の先駆けとなった。一方、炭化水素の炭素と水素の NMR 化学シフト、間接スピン結合定数（J）を Hückel 分子軌道法を用いて計算する研究を始めた。理論式そのものは Pople, Karplus, MaConell らが量子力学的に導出したものを用いた。分子軌道計算も単純 Hückel 法から R. Hoffmann の開発した拡張 Hückel 法が諸熊先生によって可能となっていた。

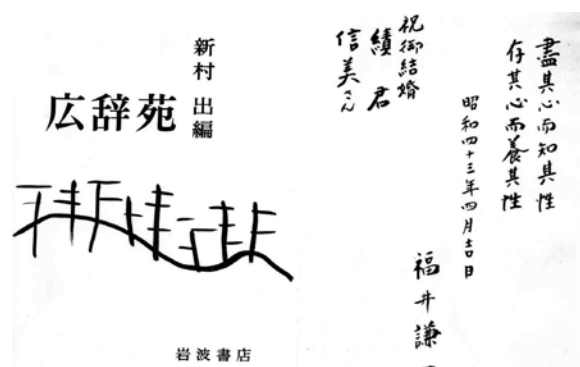


写真 3. 私の結婚式に主賓として福井先生ご夫妻にご出席いただき、その際に頂いた広辞苑の裏表紙にお祝いのお言葉を書いて頂いたもの。漢文は「心を尽くせば、それ、本質を知る」、「心あらばそれ心の働きが養われる」の意

ここで謹厳で近寄りがたい福井先生の意外な側面のエピソードを三つほど述べておこう。その一つは昼頃になると何処かに外出されたことが度々あった。秘書の方に聞いてもわからないと言う。問い詰めるとゴルフの打ちっ放しに行っておられるとのことだった。この間を利用して私は先生の書棚の本を探索した。その中で膨れあがった本を見るとわら半紙に数式の導出がぎっしり書き込まれていた。また、多くのファイルの背表紙に研究室所属の学生の名前が書いてあった。私のものもあった。私は無視されていないのだと嬉しくなった。二つ目は、修士課程修了間直に福井研究室 M2 全員を祇園の先生の馴染みのお茶屋に招待して下さり、お酒をふるまわれ一人一人に色紙に異なった外国語で文言を書いてくださった。ラテン語で書いてもらった者もいた。ドイツ語、漢文も含まれていた。その三つ目は私の結婚式に主賓として出席して下さいようお願いに先生のお宅を訪れたときのことだ。イギリス

の高級スピーカーメーカーであるタンノイ社の最高級のオートグラフが高級真空管アンプとともに目についた。学生時代からオーディオファンである私の垂涎の装置だ。奥様の話によると先生はよくハイドンの弦楽四重奏曲のレコードを楽譜を見ながら聴いておられるとのことであった。先生が身近に感じられた。福井先生はこのことは他人に話された事はなかった。

当時、分子科学夏の学校若手の会が催されており、M2 の時に京大が当番校になった。私と同級生の川村君、理学部化学教室の二人ほどで世話をすることになった。私が一計を案じてテーマを「化学反応理論と分子分光学ならびに磁気共鳴学」とし、最も基本的な原著論文を解説するもので、これらの分野に疎い研究室からの参加者に割り当てた。例えば振動分光学を専門とする東大理学部化学教室島内研究室には磁気共鳴学（NMR, ESR）を、東大物性研の長倉研には電子スピンの理論的導出、電子、核スピンの緩和の理論、福井研究室のわれわれは振動分光学の理論、福井先生のフロンティア軌道理論は大阪大学に、と言った具合であった。福井先生の幅広い知識に接して考えついた前例のない企画であった。夏休みのさなか信州の涼しい志賀高原の丸池で催された。私は毎年参加し、多くの友人をつくった。

2 米澤研究室発足、博士課程 1 回生を中退して助手に

1965 年 4 月に米沢先生が教授に昇任され、福井研究室の第 4 講座を担当された。当時福井先生は第 2 講座（高圧ポリエチレンの研究をされていた児玉教授が住友化学に転出されてから教え子の福井先生が担当されていた）も兼任されていたが、それまでの第 4 講座のスタッフ、学生を全て米澤先生に託され、ご自身お一



写真 4. 諸熊博士のハーバード大留学の壮行会。左から米澤、福井、諸熊、加藤先生

人第 2 講座の専任教授になられた。当然博士課程 1 回生の私は米澤研究室の学生となった。加藤先生は米澤研究室の助教授に、福井研究室で助手になられた諸熊先生はすでにハーバード大学 Karplus 先生のところに

留学されておられたが助手の籍は米澤研究室であった。アメリカに残る覚悟を決められた諸熊先生は京大を辞職され、11月に後任として博士課程1回生半ばの私が選ばれた。博士課程中退で助手になることのハンディーは博士号取得に課程博士より1年遅らすという不文律であった。勿論種々の雑務をこなさねばならないことは言うまでもない。経済的には安定するというメリットはあるが。私は学位取得後の留学が遅れてしまうという不安があった。多少躊躇ののち助手就任を受諾した。この年の夏、東京で第一回国際NMR会議が開催され、米澤先生とD1の私が出席した。学会への申し込みは修士論文発表会の頃で福井先生に促されてのことだった。私の学会出席経費は福井先生が負担してくださった。米澤先生は私の行ったC-13 NMRの理論計算の成果を発表された。東京会議の後に大阪でも小規模の国際会議が大阪大学の先生のお世話で催され私も口頭発表することとなった。著名なSlichter教授ら十数名の外国人研究者の前でビシクロ系炭化水素のプロトン、C-13化学シフト、スピン結合定数の σ 分子軌道法を用いた計算の研究成果を緊張して発表した。院生が発表したのは私一人であった。物理学者であるSlichter教授はF₂のフッ素の化学シフトの理論計算で著名な論文を発表しておられ私も勉強していた。同教授からはげましの言葉をいただき感激した。

米澤研になって、米澤先生は研究の方針として理論と実験の融合を重視すると私に言われた。福井研究室ではこれらが乖離していたからだ。私は既にそのような方向で研究を進めていたので大いに賛同した。

私と同期の川村君はESRを用いてフリーラジカルの研究をしていた。当時理学部化学教室にはアメリカ留学帰りの出口先生がESR研究をされておりESR勉強会が毎週行われていた。川村君と私はこれに参加した。電子スピンの磁気共鳴であるESRと核スピンの磁気共鳴であるNMRとは理論的には共通点もあり、ここで電子スピンの緩和機構の理論を勉強した。私は電子スピンの緩和時間が短い系ではNMRスペクトルがあまりブロード化しないことを利用して常磁性分子のNMR研究ができると考えたのだ。ESRでは得られない情報が得られるのだ。安定ラジカルや常磁性金属錯体を含む溶液のNMR研究を本格的に続けようと決意した。先行研究はあったが、前述のようにこれらをシフト試薬的に用いて（このほうが極めて大きなシフトしたシグナルの帰属が簡単である）これらと相互作用する分子への電子スピン分布をNMR常磁性シフトから調べる研究は皆無であった。自分の60MHzプロトンNMR装置を用いて精力的に常磁性NMRシフトの実験をしたのは、イミド系分子、さらにピペリジンなどの環状飽和アミン類で窒素孤立電子対がアキシアルとエクアトリアル位置の平衡のどちら側に偏っているのか、あるいは半々の平衡にあるのかをNi(acac)₂による常磁性シフトとMO

によるスピン密度計算によって説明した研究である。日本化学会欧文誌に投稿したところ、審査員の一人からMO計算による説明を省けばアクセプトするという。私は頭にきてそのままアメリカ化学会誌(JACS)に投稿したところすべての審査員が褒めてくれて無修正でアクセプトされた。この件以来日本の論文誌に投稿したことはない。アメリカでは有機化学者でも分子軌道法、福井先生のフロンティア軌道理論すら習得し講義に取り入れているのを後に知った。

(第V部に続く。)

3. Challenging Cross-disciplinary Problems Related to the Fukui Conjecture and to the Chemistry of Carbon Nanotubes I

Shigeru Arimoto, Nobuyuki Fukuda, Masaaki Yokotani and Peter Zizler

In this section, let $\mathbb{Z}^+$ and $\mathbb{R}$ denote respectively the set of all positive integers and real numbers. In what follows, we retain the notation given in the “Nanotube Series, parts I ~ III” published in the Journal of Mathematical Chemistry⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾. The reader is referred to refs. 15)-23) and references therein for the science and technology of carbon nanotubes.

Recall that in ref. 3) we formulated the following Problem AI using Propositions AI and AII with Note AI:

Problem AI. Is it possible to prove the following proposition via the Weierstrass Preparation Theorem or other methods?

Proposition AI. Let ε be a fixed positive real number. Let $I = [-\varepsilon, 1+\varepsilon]$. Let $p \in C^\omega(I)[\lambda]$ be a monic polynomial of degree $q \in \mathbb{Z}^+$ given by

$$p = \lambda^q + c_1 \lambda^{q-1} + \dots + c_q. \quad (1)$$

Suppose that for any $\theta \in I$, the polynomial

$$\text{Ev}_\theta(p) = \lambda^q + c_1(\theta) \lambda^{q-1} + \dots + c_q(\theta) \quad (2)$$

over the field $\mathbb{R}$ has q real roots. Define the mapping $f: I \rightarrow \mathbb{R}[\lambda]$ by

$$f(\theta) = \text{Ev}_\theta(p), \quad (3)$$

and let $r_j(f(\theta))$ denote the j th root of $f(\theta)$ counted with multiplicity, arranged in the increasing order, where $j \in \{1, \dots, q\}$. Let φ be a real-analytic function defined on $\mathbb{R}$. Let

$$E_N = \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^q \varphi\left(r_j\left(f\left(\frac{k}{N}\right)\right)\right). \quad (4)$$

Then, there exist real numbers $\alpha(\varphi), \beta(\varphi) \in \mathbb{R}$ such that

$$E_N = \alpha(\varphi)N + \beta(\varphi) + o(1) \quad (5)$$

as $N \rightarrow \infty$.

Note AI. The following proposition, which is easily established via Taylor's theorem, is fundamental in investigating Proposition AI.

Proposition AII. Let $I = [0, 1]$. Let $C^1(I)$ denote the set of all continuously differentiable functions (C^1 functions) defined on I . Let $g \in C^1(I)$. For each $N \in \mathbb{Z}^+$, let

$$E_N = \sum_{k=1}^N g\left(\frac{k}{N}\right). \quad (6)$$

Then, there exist real numbers $\alpha, \beta \in \mathbb{R}$ such that

$$E_N = \alpha N + \beta + o(1) \quad (7)$$

as $N \rightarrow \infty$.

We formulate a new problem by changing the underlined part in the above Proposition AI. Our new challenging problem is:

Problem BI. Let ξ be any positive real number and let η be any real number, and let $\varphi_{\xi, \eta}: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ be a function defined by $\varphi_{\xi, \eta}(x) = |x - \eta|^\xi$. Recall the Practical Asymptotic Linearity Theorem (PALT)¹⁴⁾, and check if the following Proposition BI is true, and then investigate the asymptotic speed of E_N .

Proposition BI. Let ε be a fixed positive real number. Let $I = [-\varepsilon, 1+\varepsilon]$. Let $p \in C^0(I)[\lambda]$ be a monic polynomial of degree $q \in \mathbb{Z}^+$ given by

$$p = \lambda^q + c_1 \lambda^{q-1} + \dots + c_q. \quad (8)$$

Suppose that for any $\theta \in I$, the polynomial

$$\text{Ev}_\theta(p) = \lambda^q + c_1(\theta) \lambda^{q-1} + \dots + c_q(\theta) \quad (9)$$

over the field $\mathbb{R}$ has q real roots. Define the mapping $f: I \rightarrow \mathbb{R}[\lambda]$ by

$$f(\theta) = \text{Ev}_\theta(p), \quad (10)$$

and let $r_j(f(\theta))$ denote the j th root of $f(\theta)$ counted with multiplicity, arranged in the increasing order, where $j \in \{1, \dots, q\}$. Let $\varphi = \varphi_{\xi, \eta}$, where $\varphi_{\xi, \eta}$ is defined in Problem BI. Let

$$E_N = \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^q \varphi\left(r_j\left(f\left(\frac{k}{N}\right)\right)\right). \quad (11)$$

Then, there exist real numbers $\alpha(\varphi), \beta(\varphi) \in \mathbb{R}$ such that

$$E_N = \alpha(\varphi)N + \beta(\varphi) + o(1) \quad (12)$$

as $N \rightarrow \infty$.

By Theorem 2 in 9), we know that the following Proposition BII is true. (We remark that Theorem 2 was derived from the

Asymptotic Linearity Theorem.)

Proposition BII. Let $I = [0, 1]$. Let $AC(I)$ denote the set of all absolutely continuously functions defined on I . Let $g \in AC(I)$. For each $N \in \mathbb{Z}^+$, let

$$E_N = \sum_{k=1}^N g\left(\frac{k}{N}\right). \quad (13)$$

Then, there exist real numbers $\alpha, \beta \in \mathbb{R}$ such that

$$E_N = \alpha N + \beta + o(1) \quad (14)$$

as $N \rightarrow \infty$.

Our next challenging problem is:

Problem BII. Let $P(I)$ denote the set of all polynomial functions with real coefficients defined on I . Is it possible to prove the above Proposition BII using the same closure extension procedure from P to AC as we did in the proof of the Asymptotic Linearity Theorem?

References

- 1) S. Arimoto, N. Fukuda, K. Hiroki, T. Murakami, I. Naruki, K. Saito, S. Takeuchi, and M. Yokotani, "Mathematics and Chemistry Interdisciplinary Joint Research and the Fukui Project I", Bulletin of Tsuyama National College of Technology, **55** (2013) 25-30.
- 2) S. Arimoto, N. Fukuda, K. Hiroki, T. Murakami, I. Naruki, K. Saito, S. Takeuchi, and M. Yokotani, "Mathematics and Chemistry Interdisciplinary Joint Research and the Fukui Project II", Bulletin of Tsuyama National College of Technology, **55** (2013) 31-35.
- 3) S. Arimoto, N. Fukuda, K. Hiroki, T. Murakami, I. Naruki, K. Saito, S. Takeuchi, and M. Yokotani, "Mathematics and Chemistry Interdisciplinary Joint Research and the Fukui Project III", Bulletin of Tsuyama National College of Technology, **55** (2013) 37-43.
- 4) S. Arimoto, Repeat space theory applied to carbon nanotubes and related molecular networks. I, J. Math. Chem. **41** (2007) 231.
- 5) S. Arimoto, Repeat space theory applied to carbon nanotubes and related molecular networks. II, J. Math. Chem. **43** (2008) 658.
- 6) S. Arimoto, M. Spivakovsky, M. Amini, E. Yoshida, M. Yokotani, T. Yamabe, Repeat space theory applied to carbon nanotubes and related molecular networks. III, J. Math. Chem. **50** (2012) 2606-2622.
- 7) S. Arimoto, M. Amini, M. Spivakovsky, J. LeBlanc, K.F. Taylor, T. Yamabe, Repeat space theory applied to carbon nanotubes and Matrix Art, Bulletin of Tsuyama National College of Technology, **54** (2012) 31-38.
- 8) S. Arimoto, Fundamental notions for the second generation Fukui project and a prototypal problem of the normed repeat space and its super spaces, J. Math. Chem. **49** (2011) 880-893.
- 9) S. Arimoto, The Second Generation Fukui Project and a New Application of the Asymptotic Linearity Theorem, Bulletin of

- Tsuyama National College of Technology, **52** (2010) 49-56.
- 10) S. Arimoto, M. Spivakovsky, E. Yoshida, K.F. Taylor, and P.G. Mezey, Proof of the Fukui conjecture via resolution of singularities and related methods. V, J. Math. Chem. **49** (2011) 1700-1712.
- 11) S. Arimoto, Tsuyama-castle Function and Matrix Art, Bulletin of Tsuyama National College of Technology, **53E** (2011) 1-5.
- 12) S. Arimoto, Multidimensional Magic Mountains and Matrix Art for the Generalized Repeat Space Theory, J. Math. Chem. **50** (2012) 1210-1223.
- 13) 有本 茂、「福井予想と New Frontier Project」化学(化学同人) Vol.**68** No.11, (2013) 24-27.
- 14) S. Arimoto and K.F. Taylor, Practical Version of the Asymptotic Linearity Theorem with Applications to the Additivity Problems of Thermodynamic Quantities, J. Math. Chem. **13** (1993) 265-275.
- 15) S. Iijima, Nature **354** (1991) 56.
- 16) K. Tanaka, H. Ago, T. Yamabe, K. Okahara, and M. Okada, Int. J. Quantum Chem. **63** (1997) 637.
- 17) K. Okahara, K. Tanaka, H. Aoki, T. Sato, and T. Yamabe, Chem. Phys. Lett. **219** (1994) 462.
- 18) T. Yamabe, Synthetic Metals **70** (1995) 1511.
- 19) K. Tanaka, T. Yamabe and K. Fukui, *The Science and Technology of Carbon Nanotubes* (Elsevier, 1999).
- 20) R. Saito, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, (Imperial College Press, London, 1998).
- 21) T. Murakami, K. Tsuchida, M. Hashida, H. Imahori, Mol. Biosyst. **6** (2010) 789.
- 22) T. Murakami, W. Wijagkanalan, M. Hashida, K. Tsuchida, Nanomed. (Lond) **5** (2010) 867.
- 23) T. Murakami, H. Nakatsuji, M. Inada, Y. Matoba, T. Umeyama, M. Tsujimoto, S. Isoda, M. Hashida, H. Imahori, Photodynamic and Photothermal Effects of Semiconducting and Metallic-Enriched Single-Walled Carbon Nanotubes. J. Am. Chem. Soc. **134** (2012) 17862-17865.