

化学でつかえる線形代数—化学系の教育と研究から見えてきたこと

東京大学・生産技術研究所¹,
東京大学・環境安全研究センター²
北條 博彦

Hirohiko Houjou
Institute of Industrial Science, University of Tokyo,
Environmental Science Center, University of Tokyo

§ 1. 序

筆者は化学を生業とする研究者であり数学の世界では門外漢も甚だしいところであるが、このたび RIMS 共同研究「教育数学の一側面—高等教育における数学の多様性と普遍性—」にご招待いただいた縁で寄稿の機会を得た。ことの発端は、拙著『化学でつかえる線形代数』[1]を RIMS 研究集会の先生に見出していただいたことにある。本書は、筆者が大学で化学の教育・研究に携わる中で経験した、化学と線形代数のさまざまな関わりに基づいて、化学生にとっての躓きどころに配慮した「化学を題材とした数学教育の試案」のつもりで著した。本業の数学者の目に留まったことはたいへん光栄であるとともに、冷汗千万の思いも感じている。あらたに本稿を目にされた方々からも忌憚ないご意見を頂ければ望外の幸いであるし、また、化学系の学生を相手に線形代数を教える機会のある先生方にとっては、本稿が化学生の興味と弱みを理解する一助になればと願っている。

Chemistry の訳語である「化学」は幕末のころ中国語から輸入されたようだが、物質の変化を扱う学問である化学の本質をよく言い当てている。ここでいう物質の変化には、時間的な変化と空間的な変化が含まれる。時間によって物質そのものが変わっていく現象は化学反応とよばれ、一方、空間を占める原子の配置を区別するのは分子構造という概念である。化学系に進む学生は、高校時代にはこのような違いを特に意識することもなく、物質を構成する元素の種類や物質の由来によって縦割りされた「有機化学」「無機化学」「有機金属・錯体化学」「超分子・高分子化学」「生物・天然物化学」などの基礎を学ぶが、大学に入るとこれら縦糸に横糸を通すかのように、物質の性質やそれを解析する方法論として「結晶学」「溶液化学」「光化学」「電気化学」「計算機化学」「分析化学」「構造化学」などを学ぶ。これらが織りなす布地を土台として支える「物理化学」は、主として「化学熱力学」「反応速度論」「分光学」「量子化学」で構成されている。

¹ 〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1

² 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

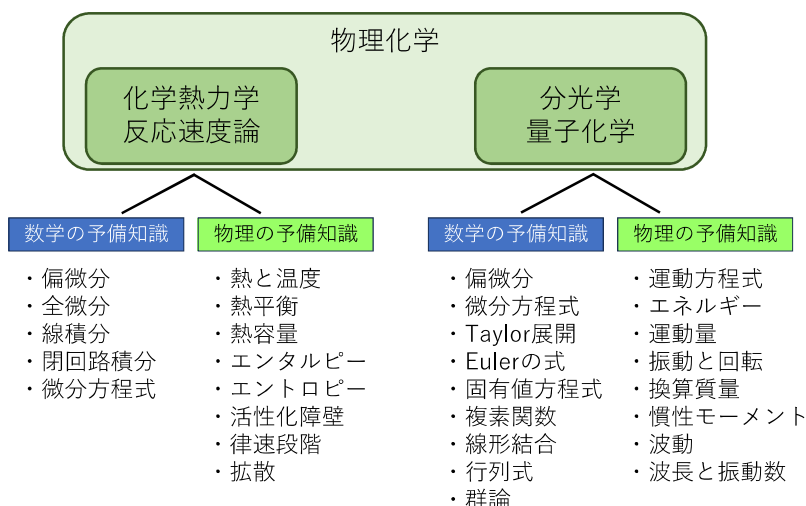


図1 物理化学における数学・物理の予備知識

物理化学はその名の通り物理色の強い科目であるから、物理や数学を敬遠して化学に進んできた学生にとってはなかなかの難敵である。実際、図1に示すように、それぞれに必要とされる予備知識として高校～大学初年次に習得すべき数学や物理の項目が列挙される。とりわけ量子化学は線形代数との関わりが深いが、近年の高校数学では行列を扱っていなかったためか、筆者の学生時代に比べて一層ハードルが高くなっているようである。前掲書[1]はもともと量子化学の入門書のために書き溜めたメモに基づいているが、線形代数で扱われるさまざまな概念をなるべくかみ砕いて説明しようと試みるうちに、それらが化学全般にわたって深く関わっているという実感がわいてきた。以下に本書の構成を示す。

『化学でつかえる線形代数』の章構成（カッコ内は主なキーワード）

- 第1章 分子構造** （直交座標系・基底・ベクトル・行列・座標変換・行列の積・逆行列
(1)・線形変換(1)）
- 第2章 結晶格子** （斜交座標系・逆行列(2)・行列式・線形変換(2)・内積・双対基底・反変成分・共変成分・計量テンソル）
- 第3章 対称性と群論** （対称操作・点群・既約表現・指標・アフィン・アフィン変換・文様群・空間群）
- 第4章 分子力学** （対角化・固有値・固有ベクトル・テンソル・クロネッカー積・基底の直交化）
- 第5章 多変量解析** （分散共分散行列・最小二乗法・相関係数・主成分分析・固有値分解・特異値分解・連立方程式）
- 第6章 量子化学** （ブラケットベクトル・作用素・波動関数・線形結合・分子軌道法・アダマール積）

そもそも、分子構造を考えること自体、空間上の点の集まりを数学的に記述することに直結している。孤立の分子だけでなく、分子が二次元あるいは三次元に規則正しく配列した結晶についても

同様である。化学系のカリキュラムでは、結晶構造の繰り返し単位である単位格子については早い段階で習うことになり、またX線回折法との関係で逆格子の考え方にも触れる。単位格子ベクトルが斜交座標系の基底であることはほとんど強調されないのだが、そのように見立てることによって、逆格子との関係もたいへん見通しよく記述できる。単独の分子の形、あるいは結晶構造を分類するために導入される群論（点群、空間群）はより数学色が強いが、これは主に分光学との関連で習う。分子や結晶の対称操作の群を扱うため、必然的に行列の演算を多用することになる。

分光学では分子の回転や振動運動への理解も必要とされるが、これはほとんど力学の問題である。高校物理を履修していない学生にとってはかなり厳しいが、化学の視点から物理を学びなおすよい機会でもある。特に回転運動の問題は、回転軸ベクトルと角運動量ベクトルの関係の記述を通じて固有値方程式を導入するのに適している。分光分析データを解析するための多変量解析は、ケモメトリックスとして化学分野でも親しまれてきたが、昨今の機械学習の広まりと関連するのでしっかりと線形代数のことで整理しておくのがよいと考えた。以上の内容を踏まえた上でなら、量子化学への階段もだいぶ上りやすくなる、というのが筆者の考えである。

§ 2. 分子構造

分子構造とは、すなわち原子の種類と相対的な位置情報のデータセットである。ノートに反応スキームを書くだけなら元素記号と線と多角形で済むが、エネルギーやダイナミクスを研究しようとすれば正確な位置情報が必要となる。分子模型を矯めつ眇めつしていたところに座標軸を持ち込んだとたんに、これは数学の問題になる。同じ分子構造でも、座標軸の設定が違えば座標データは異なる（図2）。このあたりは分子構造描画ソフトウェアが発達したおかげで、化学者はほとんど意識することはないが、むしろこういう単純なところに化学から線形代数への入り口があるのではないかと思う。

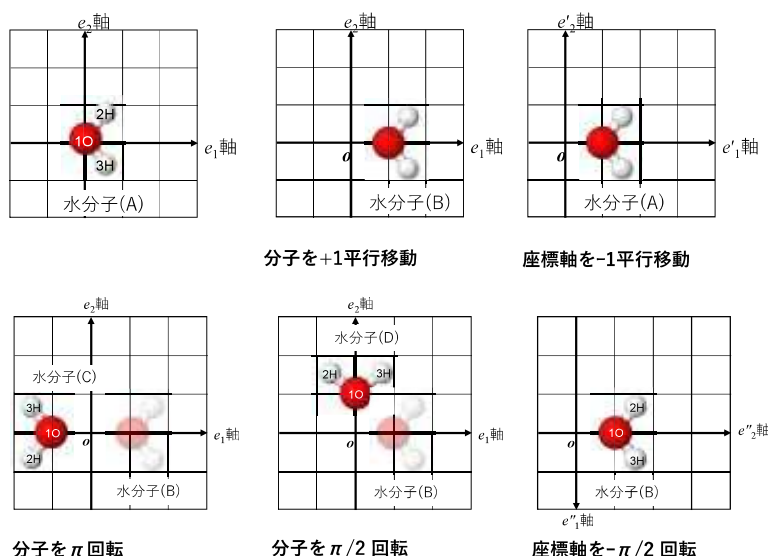


図2 水分子の構造と座標系

分子の回転にともなう座標の変化は、ベクトルの一次変換を理解するための格好の教材になると思われる。 π 回転であればベクトル全体を -1 倍すればよいところ、 $\pi/2$ 回転をさせるには自然と行列の導入が必要になる。分子を $\pi/2$ 回転させた場合と、座標軸を $-\pi/2$ 回転させた場合とではベクトルの成分表示が一致することから、座標変換にもつなげることができる。水分子 (H_2O) は二次元分子だが、回転のさせ方によっては三次元空間が必要となる。回転に加え、鏡映や反転などの操作を説明するには、やはりメタン (CH_4) のような三次元の分子を題材にするのがよい (図3)。さらに、鏡映操作と π 回転操作を結合させると反転操作に等しくなることが、分子構造と行列の積の両方からわかるため、行列の演算が具体的な姿をもって現れてくる (図4)。ちなみに鏡映と反転は化学者にとってはなじみ深い現象で、アミノ酸の鏡像異性体や、反応による立体反転の話題と結びつけると一層親しみやすくなるだろう。

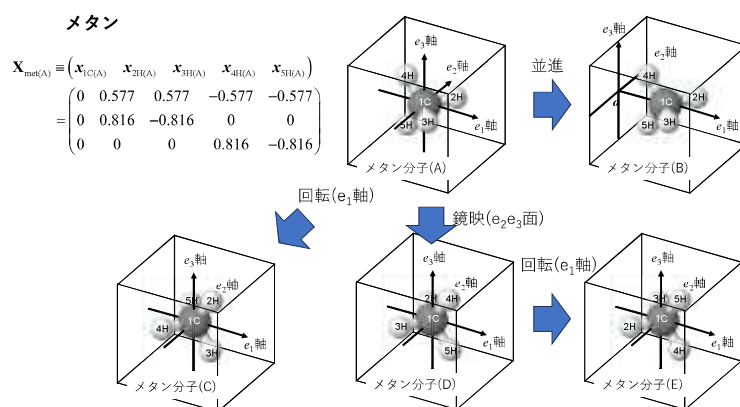


図3 メタン分子の構造と座標系

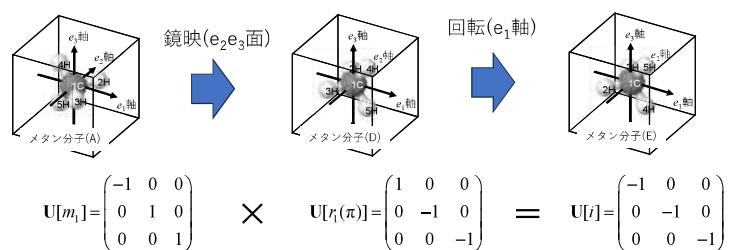


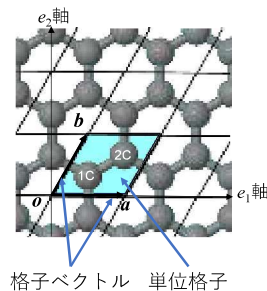
図4 分子の移動操作と変換行列

§ 3. 結晶構造

単独の分子の座標を数値で表すのが目的であれば、直交座標系が便利なのは間違いない。しかし結晶中の分子を扱う上では、原子の位置を斜交座標系で表す方がむしろ自然で、計算する際にも便利ことが多い。分子結晶では単位格子が直交していないケースがごく普通に見られるからである。例えば炭素原子が平面上にハチの巣型に並んだグラフェンという化合物では、互いに 60° で交わる二つの格子ベクトルが作る平行四辺形を単位格子にとることができる (図5)。この格子ベクトルを斜交座標系の基底として成分表示したものを分率座標といい、結晶構造の標準書式である CIF

(Crystal Information Format) ファイルの中でも原子位置はこの形式で記載されている。分率座標は、単位格子を一边の長さが 1 の正方形に一次変換することに対応するので、分子の形も現実とは違ってしまふ。それでも、結晶中の対称操作を考えるうえでのメリットの方がはるかに上回る。しかしまた、CIF ファイルを読み込んで実際の結晶構造を描画するソフトウェアも巷にあふれているので、中で行われている基底変換をユーザー側が意識することは残念ながらほばない。

グラフェン



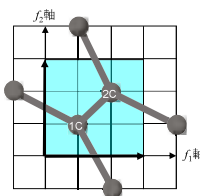
$$a = \begin{pmatrix} 1.42\sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} 2.46 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$b = \begin{pmatrix} 1.42\sqrt{3} \cos 60^\circ \\ 1.42\sqrt{3} \sin 60^\circ \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} 1.23 \\ 2.13 \end{pmatrix}$$

単位格子を、1辺が1の正方形に変換する行列

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} 2.46 & 1.23 \\ 0 & 2.13 \end{pmatrix}^{-1} = \frac{1}{5.24} \begin{pmatrix} 2.13 & -1.23 \\ 0 & 2.46 \end{pmatrix}$$

$\mathbf{F}$
基底変換



分率座標系
(右肩にfで識別)

$$\mathbf{X}_{\text{gra}} = \begin{pmatrix} 1.23 & 2.46 \\ 0.71 & 1.42 \end{pmatrix} \rightarrow \mathbf{X}_{\text{gra}}^{\text{f}} = \mathbf{F} \mathbf{X}_{\text{gra}} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1.00 & 2.00 \\ 1.00 & 2.00 \end{pmatrix}^{\text{f}}$$

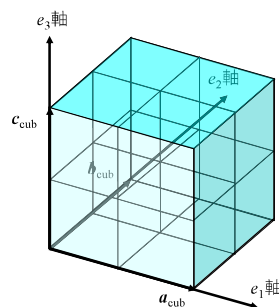
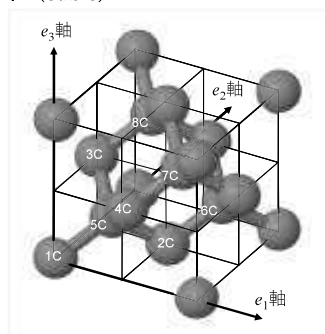
直交座標系での成分

斜交座標系での成分

図5 グラフェンの単位格子と分率座標

グラフェンは実質的な二次元結晶だが、ダイヤモンドなどの三次元結晶への拡張は比較的容易であろう (図6)。ダイヤモンドの結晶は、普通は立方晶として考え、互いに直交する格子ベクトルが作る立方体を単位格子とする。この場合、単位格子には 8 個の炭素原子が含まれる。一方で、同じ結晶を菱面体晶と考えることもできて、この場合は、格子ベクトルは斜交座標系の基底をなす。単位格子には 2 個の炭素原子が含まれ、単位格子の菱面体の体積は立方体の 1/4 であるのだが、紙面に書かれた図をみてそれを直観的に理解するのは、初学者に限らず難しい。こういうときなどは、数式による表現を操作した方がはっきりするものだと思う。

ダイヤモンド (cubic)



ダイヤモンド (rhombohedral)

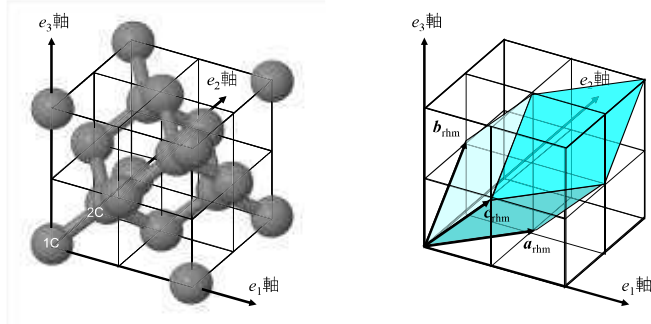


図6 ダイヤモンドの単位格子

直交座標系において成分表示した格子ベクトルを並べてできる行列は、その行列式が単位格子の体積（二次元結晶であれば面積）を与える。結晶をどんなに回転しても行列式は変わらないが、結晶全体を鏡映して右手系を左手系にすると行列式の正負が反転する。このように「符号付きの体積（面積）」のように説明してもらえると、化学者にとって行列式はずっと身近なものになる。また、任意の2本の座標軸を入れ替えることは、やはり結晶の左右を反転させることになるが、このとき格子ベクトルの行列では2個の列を入れ替えたことになり、行列式の正負が変わる。他にも、単位格子のせん断変形、拡張、射影などの操作とその際の体積変化から、行列式の重要な性質がわかる（図7）。

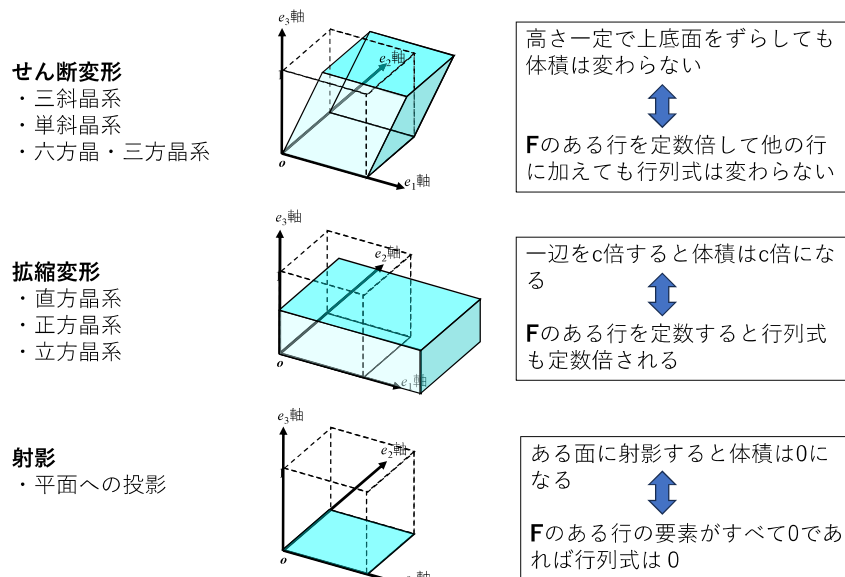


図7 格子の変形と行列式の性質

結晶の格子ベクトルを並べた行列の逆行列は、直交座標系から斜交座標系への変換行列になり、その各行は逆格子ベクトルである（図8）。つまり格子ベクトル（実格子ベクトルとも）と逆格子ベクトルは双対空間の基底になっているのだが、このことを明記している教科書は案外少ないように思う。逆格子の概念は結晶学の基本事項として導入され、X線の回折図形を読み取る際にも不可欠

な知識なのだが、化学生物の教育現場ではこのような数学的な背景と十分に結びつけられていないのが現状である。

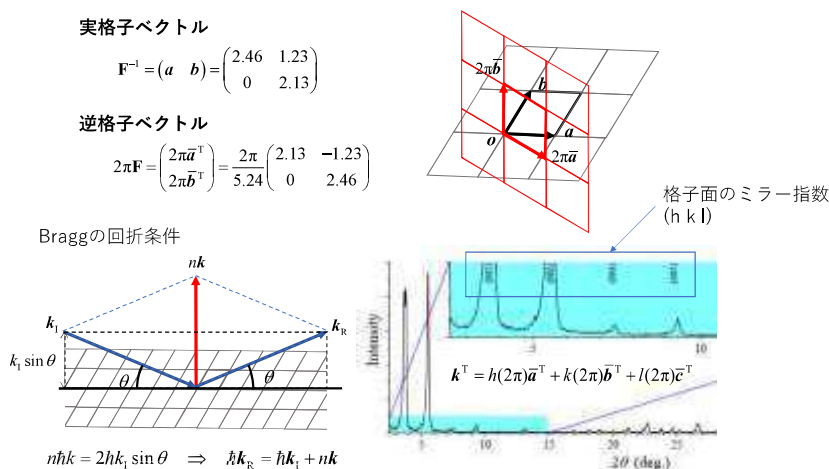
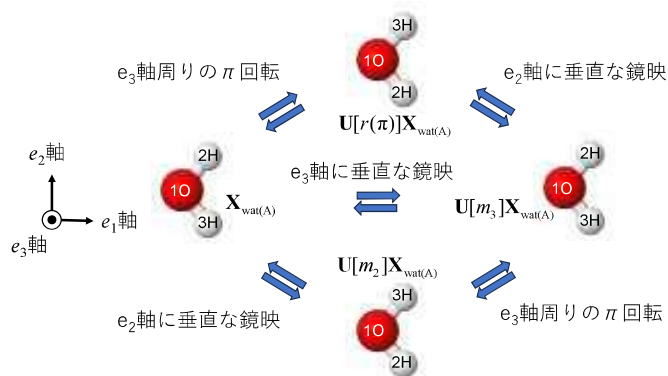


図8 実格子と逆格子

§ 4. 対称性と群論

分子構造の対称性は分子の性質に色濃く反映されることから、原子の種類を相対位置の情報を数学的に解析する試みは化学生物の初等カリキュラムの中にもほぼ必修項目として組み込まれている。分子構造や結晶構造を特徴づける対称操作の集合は群の性質を満たし、特に原点の移動を伴わない操作からなる群は点群と呼ばれる(図9)。点群は、数学者コミュニティから見れば化学に特化した特殊な群と映るかもしれないが、化学生物にとっては高尚な数学の香りに触れて高揚感を得る数少ない機会でもある。ただし、多くの学生にとって点群は分子の対称性を分類する手段にとどまっており、実際に変換行列を書き下して演算結果を確かめてみるまでの余裕はない。まして既約表現の指標表となると、その意味の理解にまでこぎつける学生は少ないように思う。指標は既約表現の変換行列のトレースだが、分光化学や量子化学ではたいへん重要なツールである。しかしここでもまた、スペクトルの解析や量子化学計算のソフトウェアの普及に伴い、化学者自身はほとんどその中身に触れなくても特段の不自由を感じなくなっている。



結晶構造の対称性を分類し、解析する手段としては空間群があるが、これは点群に比べると学ぶ機会はずっと少ない。まず、化学の中で結晶性固体を研究対象として扱う人口が少なく、その中でも研究手法として空間群の理解を不可欠としている人はさらに少数派であろう。空間群には、点群に加えて並進対称操作があり、それに伴ってらせん操作や映進操作などが発生する（図10）。三次元空間中の対称要素を表す国際的な記法も確立しているが、やはり頭の中だけで立体的で複雑な対称操作を行うのは至難の業である。ここでも、数学的な表現を操作した方が明確で間違いも少ない。原点が移動することもあるので、空間群における対称操作は線形代数ではなくアフィン代数で扱う必要がある（図11）。線形代数にも不慣れな化学生徒にとって、アフィンはさらなる難敵となるかもしれないが、せん断変形の操作の行列からの類推で何とかすなりと導入できないものかと考えている。空間群は230種類あり、『化学でつかえる線形代数』での説明は限定的なものとなったが、詳しくは別の拙著『空間群練習帳』[2]を参照してもらうこととした。

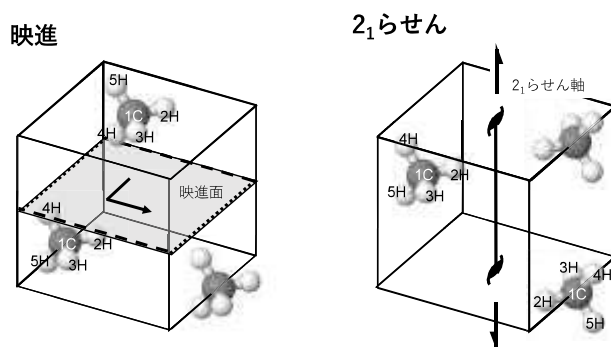
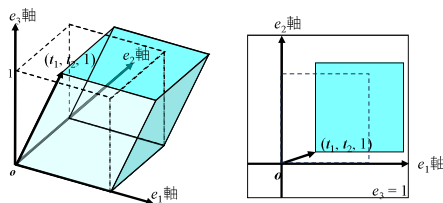


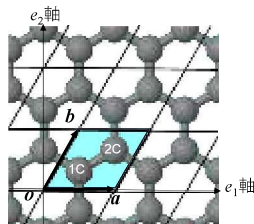
図10 映進操作と 2_1 らせん操作

せん断変形→アフィンの導入

$$\mathbf{H}_3(t_1, t_2)\mathbf{x} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & t_1 \\ 0 & 1 & t_2 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 + t_1 x_3 \\ x_2 + t_2 x_3 \\ x_3 \end{pmatrix}$$



二次元格子（グラフェン）



$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} 2.46 \\ 0 \end{pmatrix}, \mathbf{b} = \begin{pmatrix} 1.23 \\ 2.13 \end{pmatrix} \quad \text{ザイツの記法} \quad (\mathbf{A}|\mathbf{b}) \equiv \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{b} \\ \mathbf{O} & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \text{a軸方向への並進} & \quad (\mathbf{E}|\mathbf{a}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 2.46 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, & \text{b軸方向への並進} & \quad (\mathbf{E}|\mathbf{b}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1.23 \\ 0 & 1 & 2.13 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

図11 アフィンによる並進操作の表現

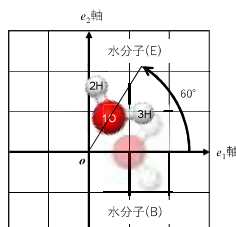
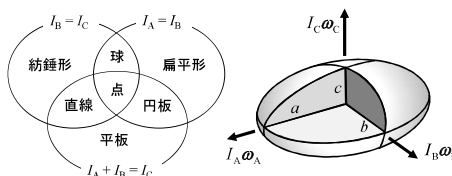
§ 5. 分子力学

分子は気相中、液相中ではもちろんのこと固相中でも運動しており、時々刻々とその位置、配向、構造を変えている。そのような分子運動の観点から物質の性質を説明、理解するため、さまざまな分光学的測定や分子動力学シミュレーションが行われている。分子の力学的運動は、その重心の並進運動と、重心周りの回転運動ならびに振動運動に分離することができる。回転と振動のエネルギーはいずれも量子化されており、電磁波との相互作用は量子化学にもとづき厳密に定式化されている。マイクロ波吸光分光法では回転準位間の遷移、赤外吸光分光法では振動準位間の遷移に対応する吸収が観測され、ラマン散乱分光法では回転、振動による電磁波のエネルギー損失をみている。

回転運動を理解するには角速度ベクトルと角運動量ベクトルの理解が欠かせないが、ここでさらに、これらの異なる向きをもったベクトルを関係づける慣性テンソルがごく自然に導入される（図 1 2）。角速度ベクトルは回転軸の向きと一致するので、回転軸の向きと角運動量ベクトルの向きが一致すれば慣性テンソルは対角行列となる。すなわち、これは座標変換による行列の対角化を導入するうえでも最適な教材になることが期待される。実際に分子構造の座標データを使って計算すると、慣性テンソルが対角行列になるような座標系では回転軸が分子の対称軸と一致することが確かめられ、対角化の意味が視覚的にも理解できる。

「対角化」の自然な導入

$$\dot{\mathbf{L}} = \dot{\mathbf{I}}\boldsymbol{\omega} = \begin{pmatrix} I_B & 0 & 0 \\ 0 & I_A & 0 \\ 0 & 0 & I_C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_1 \\ \omega_2 \\ \omega_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_B\omega_1 \\ I_A\omega_2 \\ I_C\omega_3 \end{pmatrix}$$



わざと回転軸をずらすと、Iが「非対角化」される

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{X}}_{\text{wat}(E)} &= \mathbf{U}[\mathbf{r}_i(\pi/3)]\dot{\mathbf{X}}_{\text{wat}(B)} \\ &= \begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -0.06 & 0.52 & 0.52 \\ 0 & 0.76 & -0.76 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0.03 & -0.40 & 0.92 \\ -0.05 & 0.83 & 0.07 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \dot{\mathbf{L}}_{\text{wat}(E)} &= \sum_{j=1}^n m_j \begin{pmatrix} x_{2j}^2 + x_{3j}^2 & -x_{1j}x_{2j} & -x_{3j}x_{1j} \\ -x_{1j}x_{2j} & x_{1j}^2 + x_{3j}^2 & -x_{2j}x_{3j} \\ -x_{3j}x_{1j} & -x_{2j}x_{3j} & x_{1j}^2 + x_{2j}^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.74 & 0.24 & 0 \\ 0.24 & 1.02 & 0 \\ 0 & 0 & 1.75 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

図 1 2 慣性テンソルとその対角化

振動運動では、並進や回転の操作とは違って分子の構造自体が変化するため、原子の位置情報の表現形式自体を変える必要がある。つまり、原子ごとに別々の変換操作が作用するようにするため、多重線形性の考え方が自然に導入できる。しかしここでは同時に、直積、テンソル、クロネッカー積などの、化学生にとってはなじみの薄い概念も持ち込まなければならず、説明にはかなりの工夫を要すると思われる。実際、分子の固有振動（基準振動）を計算するために定式化された質量加重 Hessian 法では、原子位置の変位、力の定数、原子の質量がテンソルで表されていると解釈すべきだと思うのだが、そのような解説のある教科書はあまり見かけない。そもそも大学院レベルの物理化学の教科書でも基準振動は 2 原子分子を題材に説明されており、3 原子以上の分子については定性的な扱いにとどまっているため、質量加重 Hessian 法の出番はない。

質量加重 Hessian 法は、数学的には建築分野などで用いられるモード解析法と同じで、原子変位

ベクトルを基底とする斜交座標系における固有値問題を、質量加重という名の対称直交化を施して解きやすくする手続きである（拙著[1]では、このタイミングで正準直交化、Schmidt 直交化とともに基底の直交化についても併せて触れることにした（図 1 3））。質量加重 Hessian 方程式の解として得られる固有値からは分子の固有振動数が得られ、これは赤外吸光分光法のスペクトルの解釈に利用されている。また各固有振動数に対応する原子変位ベクトルは、古典的には各振動モードに対応する分子構造の歪みとして解釈可能で、視覚的にも理解しやすい。スペクトルのシミュレーションとともに振動モードを描画するソフトウェアも豊富だが、例にもれずブラックボックス化している。

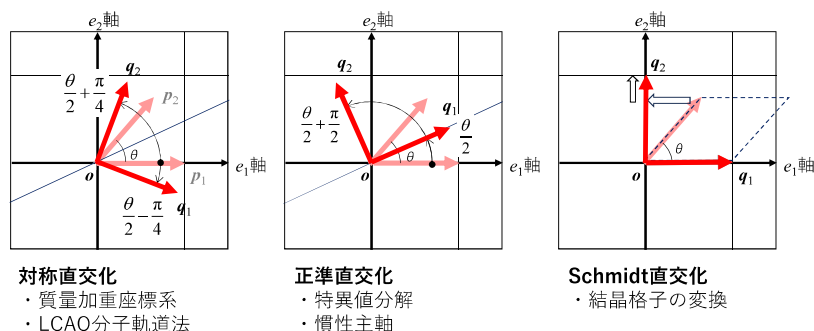


図 1 3 基底の直交化

§ 6. 多変量解析

化学では分光分析データを頻繁に用いる。分子は直接肉眼で観察できない一方で、電磁波との相互作用については量子力学に基づく詳細な理論が定式化されており、スペクトルを解釈するための土台が整っているからである。とはいえ、実測のスペクトルデータにはノイズもあるし、系の複雑さに由来するシフトや広幅化もある。かつては主観的な解釈でしのげる時代もあったのかもしれないが、1970 年頃から多変量解析に基づくデータの客観的な処理方法（ケモメトリクス）が普及してきた。当初は分析化学者など限られたコミュニティの専売技術というイメージがあったが、近年のビッグデータ解析や機械学習の発展に伴い、その重要性は急速に高まっている。

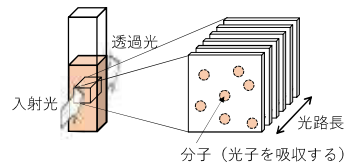
拙著[1]中の対応章では、分光分析法における基本的な法則である Lambert-Beer 則に基づいて説明変数と目的変数を設定し、平均や分散などさまざまな統計量を導出している（図 1 4）。最小二乗法は大学初年次の学生実験でも扱うことが多く、化学生にとってなじみ深い手法である。しかしその背景に共分散行列や疑似逆行列が深く関係しているというところまでは、なかなか説明が行き届かないというのが現状であろう。データ列をベクトルとして扱うことによって、それまで全く別のところで教えられていた相関係数と内積が同じものに見えてくるという体験は、データ科学への導入口として不可欠なのではないかと思う。

分光分析法におけるLambert-Beer則

吸光度（透過光/入射光強度比の対数）は光路長に比例し（Lambert則）、光路内の分子の濃度に比例する（Beer則）

$$a = -\log_{10} \left(\frac{I_t}{I_0} \right) = \epsilon c d$$

a 吸光度
 I_0 入射光強度
 I_t 透過光強度
 ϵ 吸光係数
 c 濃度
 d 光路長



線形代数の問題 $Y = EX$

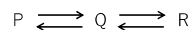
$$Y = \begin{pmatrix} y_{11} & y_{12} & \cdots & y_{1n} \\ y_{21} & y_{22} & \cdots & y_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ y_{m1} & y_{m2} & \cdots & y_{mn} \end{pmatrix} \quad E = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \cdots & \epsilon_{1n} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \cdots & \epsilon_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \epsilon_{m1} & \epsilon_{m2} & \cdots & \epsilon_{mn} \end{pmatrix} \quad X = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{p1} & x_{p2} & \cdots & x_{pn} \end{pmatrix}$$

波長 × 測定回数 波長 × 測定条件 測定条件 × 測定回数

図 1 4 Lambert-Beer 則から多変量解析へ

分光分析測定では、濃度以外にも温度や溶媒の種類など様々な条件によりスペクトルが変化する。これを多変量解析のスキームに当てはめると、個々の行列要素やベクトルの意味がとらえやすい教材になる。測定条件を種々変更する中で、スペクトル変化をもたらす主要因をあぶりだすことは、対象としている化学現象の本質的な理解にもつながり、またデータを眺めていただけではわかりにくかった微かな変化にも注目できるという利点がある。図 1 5 は P, Q, R と記した三種の構造間で平衡状態にある化合物のスペクトル変化を主成分分析により解析した結果である。主成分分析はケモメトリクスの中でも基本的な解析法に位置づけられるが、その手順を数式できちんと書くことによって、次元削減、固有値分解、特異値分解などとの結びつきが明瞭になるであろう。そしてこれらの数式が連立方程式の一意解、不定解とも関係してくることがわかると、データ科学に使われる手法が視覚的に理解できるようにもなると期待される。

測定例



測定条件	性質	おもな存在形態
メチルシクロヘキサン	非極性	P, Q
テトラヒドロフラン	中程度	P, Q, R
エタノール	高極性	Q, R

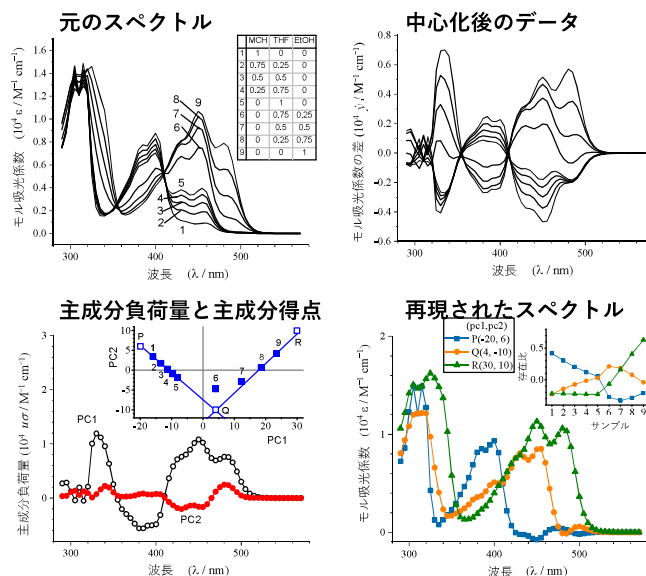


図 1 5 スペクトルの主成分分析の例

§ 7. 量子化学

さて、ここまでの準備段階を経ると、量子化学への障壁はだいぶ低くなるのではないかと思う。大学で量子力学を初めて学ぶときにいきなりブラケット記号が出てきて面食らう学生も多いかと思うが、「ブラケットは双対空間のベクトルだよ」と教えようにも、まず双対空間から教えていたのではなかなか量子力学までたどり着けない。その結果「これはこういうものだから」とか、「いずれわかる日がくるから」と煙に巻かれてしまう学生が大量発生することも想像に難くない。行ベクトル、列ベクトルの意味さえきちんと習っておけば、ブラケットまではあと一歩のところまで来ているはずである。「多変量解析」の章においてスペクトルデータを 1 個の多次元列ベクトルとして扱ったように、ベクトルと関数を同一視する視点も、その後の波動関数の理解には欠かせない。

次の難関が、「状態をベクトルで表す」ということではないだろうか。量子力学では、系の状態を確率振幅の重ね合わせとして考えるが、これは微分積分、線形代数、確率統計で習ったことが有機的に結び付いていないと難しい。『化学でつかえる線形代数』[1]では、サイコロの出目を例にして、確率的に出現する状態の重ね合わせを表現する練習をした(図 1 6)。マクロ現象を引き合いに出して量子力学を説明しようとするにはやや引け目を感じるが、初学者の導入段階に限っては厳密さを犠牲にしてでも直観的なイメージをつかむ体験をさせることも、時には必要ではないかと思う。

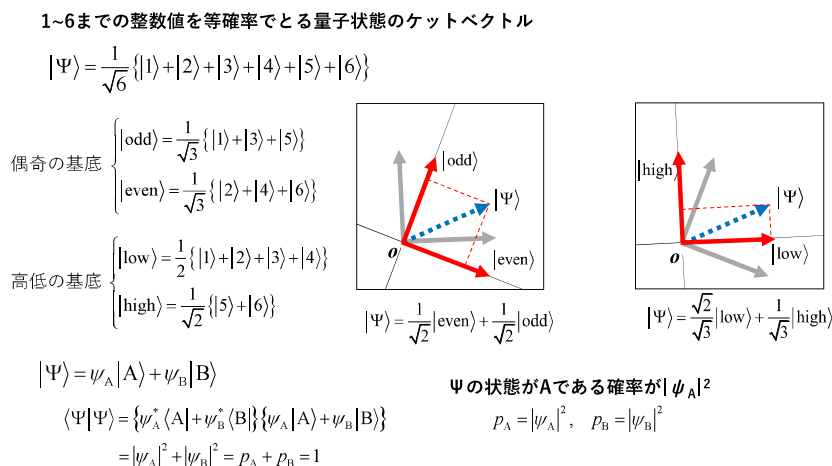


図 1 6 確率振幅の重ね合わせ

量子力学をツールとして使って化学の問題を解こうとするのが量子化学である。量子化学の中でも分子軌道理論はその中核をなし、分子構造がもつエネルギーや種々の分光学的性質の理解に利用されている[3]。分子軌道理論においては、分子に所属する電子の波動関数は、その構成原子の波動関数の線形結合で表されるという LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital) 近似が好んでもちいられている(図 1 7)。基底となる原子軌道の波動関数は必ずしも直交しているわけではないため、分子軌道の波動関数が従う Schrödinger 方程式は斜交座標系における固有値方程式として表される。基底間の内積を収めた行列は重なり行列と呼ばれ、これをもちいた対称直交化あるいは正準直交化

によって **Hamiltonian** の表現行列は自己共役化されるが、最終結果を出力する際に再度もとの斜交座標系に戻される。この過程は計算ソフトウェアの内部で行われるため化学者が意識することは少ないが、こうした数学的な背景を知っておくことは手法の理解という点でも重要であろう。

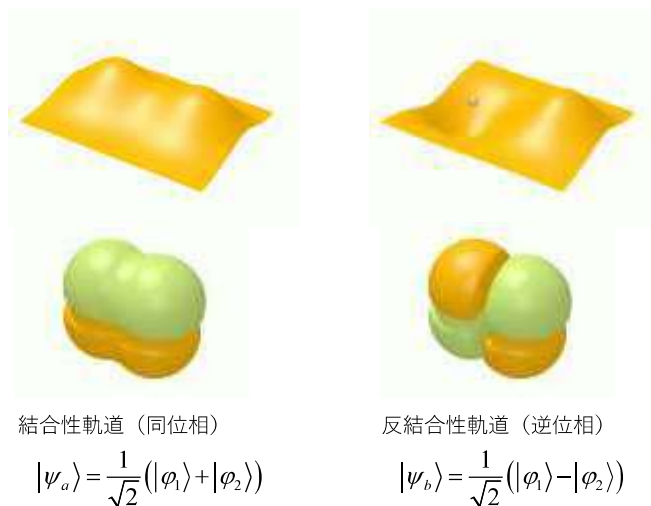


図 1 7 LCAO 近似による分子軌道の表現

多くの化学生が学ぶ教材として、Hückel 近似にもとづく分子軌道法の演習がある（図 1 8）。この演習では、重なり行列を単位行列で近似するとともに、**Hamiltonian** の行列要素も大胆にパラメータ化することによって、手計算で分子軌道法の本質を学ぶことができるようになっている。近年ではより高精度で大規模な計算がパソコンレベルでできてしまうので、Hückel 分子軌道法を学ぶ意義は薄れてきたとする見方もある。やるからには、固有値問題の本質にも触れられるような説明まできちんと含めないと、計算の手順を暗記して機械的に手を動かすだけの作業になりかねない。たとえば、得られた LCAO 係数行列が正規直交行列になっていることを確かめたり、分子の対称性にもとづいて点群の指標表を利用し、**Hamiltonian** をブロック対角化して計算を簡単にしたりすれば、理解は格段に深まるであろう。

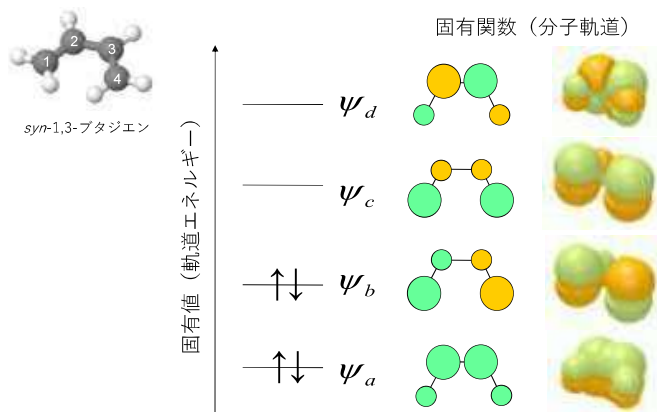


図 1 8 Hückel 近似による分子軌道法演習の例

分子軌道計算によって得られた LCAO 係数行列は、種々の工夫によって化学者の直観になじみやすい形に加工されてきた。その一つに、電子ポピュレーション解析がある(図 1 9)。これは、分子軌道を基底とする座標空間における占有電子数の情報をもとの原子軌道の座標空間での表現行列(密度行列)に変換することによって、全電子を構成原子に振り分けていることに相当する。密度行列の対角要素は電子密度(電子ポピュレーション)、非対角要素は結合次数と解釈され、伝統的な化学の用語と量子化学との橋渡しに役立っている。重なり行列をあらわに考慮する場合には、密度行列と重なり行列との Hadamard 積を Mulliken 行列とし、この行列の要素の総和が全電子数に等しくなることを利用した Mulliken ポピュレーション解析が広く用いられている。

電子密度 (ポピュレーション)

$$\rho_{\mu\mu} = \sum_{\nu=1}^n n_{\nu} |c_{\mu\nu}|^2$$

結合次数

$$\rho_{\mu\nu} = \sum_{\nu=1}^n n_{\nu} c_{\mu\nu} c_{\nu\mu}$$

Mulliken 行列 (P と S の Hadamard 積)

$$\mathbf{P} \circ \mathbf{S}^t = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} S_{21} & \cdots & \rho_{1n} S_{n1} \\ \rho_{21} S_{12} & \rho_{22} S_{22} & \cdots & \rho_{2n} S_{n2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \rho_{n1} S_{1n} & \rho_{n2} S_{2n} & \cdots & \rho_{nn} \end{pmatrix}$$

全成分の和は全電子数に等しい

$$\sum_{\mu=1}^n \sum_{\nu=1}^n (\mathbf{P} \circ \mathbf{S}^t)_{\mu\nu} = \sum_{\mu=1}^n \sum_{\nu=1}^n \mathbf{P}_{\mu\nu} \mathbf{S}_{\nu\mu} = N_{\text{tot}}$$

計算例 (ブタジエン)

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} 1.000 & 0.894 & 0 & -0.447 \\ 0.894 & 1.000 & 0.447 & 0 \\ 0 & 0.447 & 1.000 & 0.894 \\ -0.447 & 0 & 0.894 & 1.000 \end{pmatrix}$$

図 1 9 電子ポピュレーション解析

§ 8. 結び

以上述べてきたように、化学の教育・研究における線形代数との関りは多岐にわたる。化学の研究分野が多様化する中で、線形代数は単なる計算ツールとしてだけではなく、化学の本質を理解するための重要なインフラとなってきたように思う。一方で、化学系の学生にとって、化学の視点から線形代数を学べる機会は依然として少ない。本の中で紹介した例の他にも、物理化学分野を中心として、化学には線形代数の理解を深められそうな題材がかなりあると感じている。数学者と化学者が半歩ずつ歩みを進めて教育カリキュラムを構築していくことで、化学生が早い段階で線形代数を身近に感じ、ひいては将来的に新しい学際研究が芽吹くこともあるのではないかとやや誇大妄想気味に考えている。

参考文献

- [1] 北條 博彦『もう一歩先へ進みたい人の 化学でつかえる線形代数』コロナ社 (2025)
- [2] 北條 博彦『物質科学を学ぶ人の 空間群練習帳』コロナ社 (2020)
- [3] 北條 博彦『語りかける量子化学 原子と物質をつなぐ 14 章』講談社サイエンティフィク (2023)