۴۸-۴۳

مجلّهٔ شیمی

سال پنجم، شمارهٔ اول، فروردین - تیر ۱۳۷۱

مرکز نشر دانشگاهی

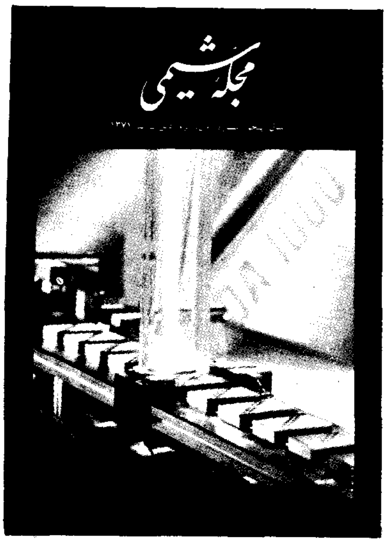
۷۶ صفحه - ۷۰۰ ریال

بسم الله الرحمن الرحیم

فهرست

مجلهٔ شیمی

سال پنجم، شمارهٔ اول، فروردین ـ تیر ۱۳۷۱



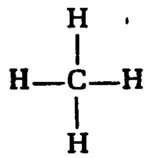
روی جلد

یك سیستم صنعتی علامتگذاری مدارهای الکترونیکی با استفاده از لیزر اگزایمر (باریکه لیزر فرابنفش که به لحاظ مرئی شدن به رنگ آبی نشان داده شده است). به مقالهٔ «کاربرد لیزرها در فراورشهای شیمیایی» در همین شماره مراجعه شود.

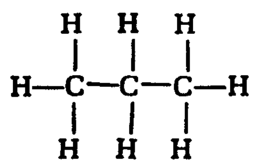
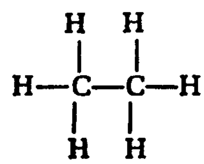
کاربرد قضیهٔ پولیا در شمارش همپارهای ترکیبهای شیمیایی•

محمدباقری

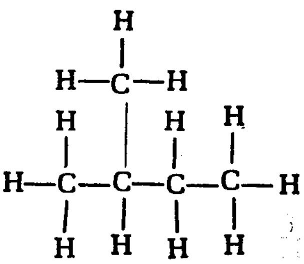
حیات در کرهٔ زمین بر اساس شیمی کربن بنا شده و ترکیبهایی از عنصر چهاروالانسی کربن درزیستمندان ـ اعم از گیاهان و جانوران ـ وجود دارد که استخوانبندی مولکول آنها را زنجیره‌ای از اتمهای کربن تشکیل می‌دهد. این ترکیبها، ترکیبهای آلی خوانده‌می‌شوند. ساده‌ترین آنها که درعین‌حال، در شیمی آلی اهمیت زیادی دارند، هیدروکربنهای سیرشده هستندکه آنها را پارافینها یا آلکانها نیز نامیده‌اند. این مولکولها از اتمهای کربن و هیدروژن تشکیل شده‌اند وفرمول کلی آنها C_nH_{2n+2} است. به‌ازای $n=1$، CH_4 یاگاز متان با فرمول گستردهٔ

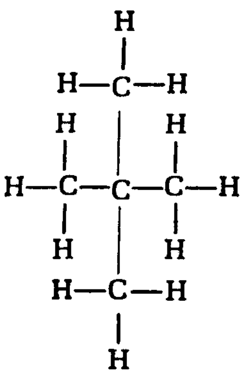


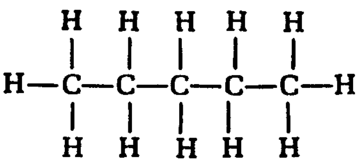
حاصل می‌شود. به‌ازای $n=2$ و $n=3$، به‌ترتیب C_2H_6 یعنی اتان و C_3H_8 یعنی پروپان، با فرمولهای گستردهٔ زیر به‌دست می‌آید:

 و 

از $n=4$ به‌بالا، مفهوم همپار (ایزومر) مطرح می‌شود. همپارها مولکولهایی هستند که فرمول بستهٔ یکسانی دارند ولی ساختار آنها و در نتیجه فرمول گستردهٔ آنها باهم متفاوت است. این تفاوت ساختاری منجر به‌تفاوت در خواص شیمیایی می‌شود. مثلا به‌ازای $n=5$، C_5H_{12} به‌نام پنتان را داریم که دارای سه‌همپار به‌صورتهای زیر است:







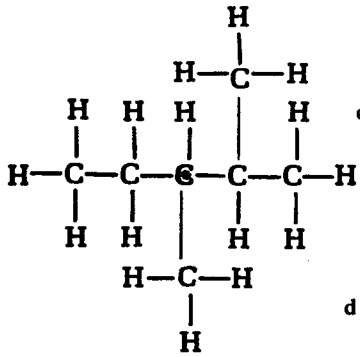
ساده‌ترین روشی که برای شمارش همپارها به‌ذهن می‌رسد، آن‌است که یکایک آنها را رسم کنیم. برای این منظور ابتدا همهٔ کربنها در یک ردیف قرار می‌گیرند. بعد، یک کربن را جدا کرده و با اتصال آن به کربنی غیراز کربنهای انتهایی، یک‌شاخهٔ فرعی ایجادمی‌کنیم. این شاخه می‌تواند روی کربنهای مختلفی نصب شود. سپس دو کربن روی رشته‌ای به‌طول $n-2$ کربن به‌حالتهای مختلف وصل می‌شود. با زیاد شدن n، این روش کارایی خود را از دست می‌دهد وهمیشه این امکان وجود داردکه برخی‌همپارها نادیده‌گرفته شوند یابعضی از همپارهای رسم‌شده عملا ساختار یکسانی داشته‌باشند. درنتیجه، برای کار بااین الگوریتم باید یک‌روش کنترل تکراری نبودن همپارها هم به‌کار بسته شود. با این‌حال، وقتی n زیاد شود، استفاده از این روشهای کنترل هم چندان قابل اعتماد نیست و امکان اشتباه درآن وجود دارد.

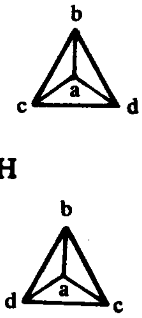
• این مقاله در بیست و یکمین کنفرانس ریاضی کشور که در دانشگاه اصفهان برگزار گردید ارائه شده است.ـم.ش.

ریاضیدانی به‌نام کیلی[1] که موضوع شمارش همپارها را دنبال کرده بود، با چنین روشهایی کار می‌کرد و در سال ۱۸۷۴ یعنی حدود ۱۲۵ سال پیش برای $C_{12}H_{26}$ تعداد ۳۵۴ همپار برشمرد. پنج سال بعد، ریاضیدانی به‌نام هرمان مدعی شد که تعداد درست همپارهای $C_{12}H_{26}$، ۳۵۵ است، ولی ریاضیدان دیگری به‌نام لوزانیچ مدعی شد که همان عدد ۳۵۴ درست است. این مجادله سالها ادامه یافت و سرانجام درستی نظر هرمان معلوم شد و روشن شد که عدد ۳۵۵ درست است.

به‌ازای $n \geqslant 7$، پای همپارهای فضایی دارای ساختار یکسان نیز به‌میان می‌آید. کربنی که در شکل زیر با علامت ستاره مشخص شده، با چهار جزء متفاوت پیوند دارد.

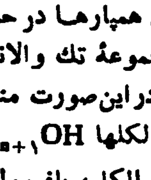
C_7H_{16}



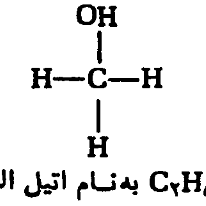


این مولکول را می‌توان به‌عنوان یك چهاروجهی در نظر گرفت که کربن ستاره‌دار در مرکز آن قرار گرفته و چهار جزء مزبور در چهار رأس آن واقع‌اند. بدیهی است که برای این چهاروجهی دو نوع آرایش ممکن است، که تصاویر آینه‌ای یکدیگرند. این حالتهای مختلف یك ساختار را همپار فضایی می‌نامند. کربن با شرایط فوق را کربن کایرال یا نامتقارن می‌خوانند. یك مولکول می‌تواند چندین کربن کایرال داشته باشد.

موضوع دیگر، شمارش همپارها در حالتی است که یکی از هیدروژنها با عنصر یا مجموعهٔ تك والانسی دیگری جایگزین شده باشد، مثلا با OH، که در این‌صورت منجر به تشکیل الکلهای آلی می‌شود. فرمول این الکلها $C_nH_{2n+1}OH$ است. به‌ازای $n=1$، CH_3OH به‌نام متیل الکل، با فرمول گستردهٔ



و به‌ازای $n=2$، C_2H_5OH به‌نام اتیل الکل با فرمول گستردهٔ



1. Cayley

به‌دست می‌آید. شمارش همپارهای ساختاری و فضایی این آلکانها و الکلهای آلی به‌کمك قضیهٔ پولیا امکان‌پذیر است.

شاخه‌ای از ریاضیات که برای این منظور به‌کار گرفته می‌شود، نظریهٔ گرافهاست. گراف یك مفهوم انتزاعی ریاضی‌است، متشکل از مجموعه‌ای از عناصر تعریف نشده به‌نام رأسها و مجموعه‌ای از زوجهای این رئوس به‌نام یالها. این نامگذاری به‌طریقهٔ نمایش هندسی آنها بر می‌گردد که به‌صورت تعدادی نقطه است و بین برخی زوجهای آنها، یالی رسم شده‌است. مثلا می‌توانیم گرافی را در نظر بگیریم که رأسهایش شرکت‌کنندگان در این کنفرانس و هر یالش متناظر با آشنا بودن دو فرد شرکت‌کننده، باشد. نظریهٔ گرافها کاربردهای عملی فراوانی دارد و مثلا در تحلیل شبکه‌های برقی به‌کار می‌رود، می‌گویند شیخ بهایی در کتابی که راجع به تقسیم آب‌زاینده‌رود نوشته، مسئله‌ای از نظریهٔ گرافها را مطرح کرده‌است.

در شیمی هم از نظریهٔ گرافها استفاده می‌شود. در اینجا، مولکولها را به‌عنوان گرافهایی در نظر می‌گیریم که هر اتم متناظر با یك رأس و هر پیوند متناظر با یك یال است. گرافهای متناظر با مولکولهای غیرحلقه‌ای، در نظریهٔ گرافها، درخت نامیده می‌شوند. گراف همبند، گرافی است که بتوانیم با عبور متوالی از یالها، از هر رأس آن به‌رأس دیگری از آن برویم. در غیر این‌صورت آن را ناهمبند می‌خوانیم. در این مقاله، تنها با گرافهای همبند غیرحلقه‌ای، که درخت نام دارند، سروکار داریم. درجه هر رأس از گراف، تعداد یالهای منتهی به‌آن است. گرافی که برای نمایش C_nH_{2n+2} به‌کار می‌رود، شامل n رأس درجهٔ ۴ و $2n+2$ رأس درجهٔ ۱ است. بنابراین، مفهوم درجه در نظریهٔ گرافها با مفهوم والانس در شیمی متناظر است. معمولا در نمایش هندسی گرافهای مولکولی از ترسیم هیدروژنها صرفنظر می‌شود و تنها اسکلت کربنی آنها رسم می‌شود. گرافی که به‌این‌ترتیب به‌دست می‌آید، برای منظور مورد بحث کاملا کافی و مناسب و ترسیم آن هم راحت‌تر است.

گراف اسکلت کربنی شامل n رأس به نشانهٔ n کربن است و در آن، درجهٔ هیچ‌یك از نقاط، بیش‌از ۴ نیست. این گرافها درخت درجهٔ ۴ خوانده می‌شوند. تعداد رأسهای هر گراف، مرتبهٔ آن خوانده می‌شود. اگر یکی از رأسها از بقیه متمایز باشد، آن‌رأس را ریشهٔ گراف و آن‌گراف را گراف ریشه‌دار می‌خوانند. مثلا اگر یکی از هیدروژنهای متصل به‌کربنی از یك‌آلکان، با عنصر دیگری یا جزء تك والانسی دیگری تعویض شود، گراف مولکول جدید، ریشه‌دار خواهد بود. هر مسیر در یك گراف عبارت است از توالی یك در میان رأسها و یالها که شروع و پایانش رأس‌باشد و هر یال، رأس قبل خود را به رأس‌بعداز خود وصل‌کند. تعداد یالها در درازترین مسیر درخت، قطر درخت خوانده می‌شود. در درختهای ریشه‌دار، تعداد یالهای درازترین مسیر به مبدأ ریشه، قطر ریشه‌ای درخت ریشه‌دار خوانده می‌شود.

پیش از آنکه قضیهٔ پولیا را بیان‌کنیم، مثال ساده‌ای از کاربرد آن‌را شرح‌می‌دهیم. فرض‌کنید ۶ توپ داریم که سه‌تای آنها قرمز، دو تا آبی و یکی زرد است، به‌طوری که توپهای همرنگ نسبت به‌هم غیرقابل تمایزند. به‌چند حالت مختلف می‌توان توپها را در

رأسهای یك هشت‌وجهی منتظم که آزادانه در فضا حرکت می‌کند، قرار داد؟

در اینجا دو نوع تقارن مطرح است؛ یکی تقارنهای هندسی هشت‌وجهی منتظم و دیگری تقارن درونی مجموعه‌های همرنگ از توپها. برای هشت‌وجهی منتظم، عبارتی به‌نام نمایهٔ چرخه‌ای تعریف می‌شود که به‌کاربرد نظریهٔ گروهها در بررسی تقارن، مربوط است. این نمایهٔ چرخه‌ای به‌صورت زیر است:

$$\frac{(f_1^6+6f_1^2f_4+3f_1^2f_2^2+6f_2^3+8f_3^2)}{24}$$

در این نمایهٔ چرخه‌ای، f_1 نمایش ثابت‌ماندن یك رأس و f_1^6 نمایش ثابت‌ماندن ۶ رأس است که منجر به‌تبدیل‌همانی هشت‌وجهی می‌شود. پنج جملهٔ این عبارت نشانهٔ پنج نوع تبدیل ممکن و ضریب هر جمله نشانهٔ تعداد تبدیلهای آن نوع است. مخرج کسر با مجموع ضرایب جمله‌ها برابر است. تبدیلهای متناظر با جمله‌های نمایهٔ چرخه‌ای به‌صورت زیرند (تعداد هر نوع تبدیل در سمت راست داخل پرانتز نوشته شده‌است):

(۱) تبدیل همانی یا ۶ چرخهٔ مرتبهٔ ۱ $=f_1^6$

(۶) ۹۰ درجه چرخش نسبت به‌یك قطر $=f_1^2f_4$

(۳) ۱۸۰ درجه چرخش نسبت به‌یك قطر $=f_1^2f_2^2$

(۶) ۱۸۰ درجه چرخش نسبت به‌خط واصل وسطهای دویال روبرو $=f_2^3$

(۸) ۱۲۰ درجه چرخش نسبت به‌خط واصل مرکز دووجه روبرو $=f_3^2$

اگر در نمایهٔ چرخه‌ای به‌ازای f_1، f_2، f_3 و f_4 عبارتهای

$$f_1=x+y+z$$
$$f_2=x^2+y^2+z^2$$
$$f_3=x^3+y^3+z^3$$
$$f_4=x^4+y^4+z^4$$

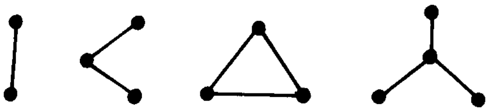
را بگذاریم و نتیجه را بسط دهیم و ساده کنیم، ضریب x^3y^2z جواب مسئله است که برابر با ۳ در می‌آید.

قضیهٔ پولیا: اگر $C(x)$ تابع مولد مجموعه‌ای از اشیای وزندار باشد و G گروه جایگشت مؤثر بر n موضع باشد به‌طوری که تعریف‌کنندهٔ رابطهٔ هم‌ارزی روی آرایه‌های متشکل از n شیء باشد، آن‌گاه با جایگذاری $C(x)$ درنمایهٔ چرخه‌ای، $Z(G; C(x))$ تابع مولد آرایه‌های ناهمارز متشکل از n شیء به‌دست می‌آید که در آن، وزن هرآرایه، مجموع وزنهای n شیء تشکیل‌دهندهٔ آن‌است (البته معمولا بسته به‌نوع تقارنها و چگونگی ساختار آرایه‌های موردنظر، لازم می‌شود تغییراتی در نمایهٔ چرخه‌ای جایگزین‌شده $Z(G; C(x))$ داده‌شود).

برای روشنتر شدن موضوع دو مثال ساده بیان می‌کنیم.

مثال ۱. گرافهای شکل زیر را درنظر بگیرید:

تابع مولد این گرافها (برای تعداد رأسها) به‌صورت



$C(x)=x^2+2x^3+x^4$ است. می‌خواهیم تعدادزوجهایی‌ازاین گرافها (بدون رعایت ترتیب در زوج) را که می‌توانند شامل دو گراف همانند نیز باشند و مجموع تعداد رأسهای هر زوج مقدار معینی باشد، پیدا کنیم.

برای یك زوج عنصر بدون توجه به‌ترتیب، گروه تقارنی داریم که نمایهٔ چرخه‌ای آن $\frac{1}{2}(f_1^2+f_2)$ است. باجایگزین کردن $C(x)$ در آن داریم:

$$Z(G; C(x))=\frac{[C(x)]^2+C(x^2)}{2}$$
$$=\frac{1}{2}[(x^2+2x^3+x^4)^2+(x^2)^2+2(x^2)^3$$
$$+(x^2)^4]=x^4+2x^5+4x^6+2x^7+x^8$$

یعنی یك حالت ۴ رأسی، ۲ حالت ۵ رأسی، ۴ حالت ۶ رأسی، ۲ حالت ۷ رأسی و ۱ حالت ۸ رأسی داریم. مجموع این حالتها ۱۰ است که برابر است با تعداد حالتهای ممکن برای انتخاب یك زوج از ۴ شیء، بدون توجه به‌ترتیب.

مثال ۲. گردنبندی با ۸ مهره داریم که هر مهره سفید یا سیاه است. این گردنبند گرهی ندارد و مهره‌ها را می‌توان آزادانه در آنها لغزاند. می‌خواهیم تعداد حالتهای ممکن به‌ازای n مهرهٔ سیاه (و $8-n$ مهرهٔ سفید) را پیدا کنیم.

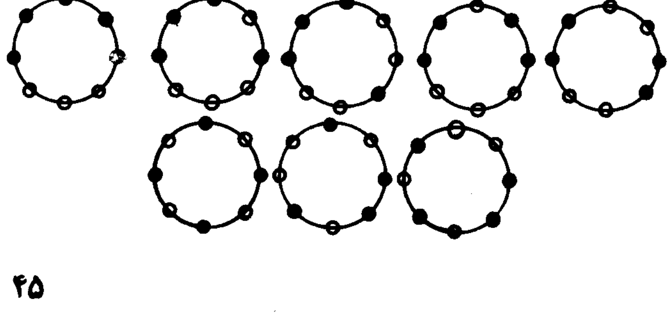
نمایهٔ چرخه‌ای برای این نوع تقارن (که‌تقارن دو وجهی D_8 خوانده می‌شود) به‌صورت زیر است:

$$Z(D_8)=\frac{1}{16}(f_1^8+4f_1^2f_2^3+5f_2^4+2f_4^2+4f_8)$$

تابع‌مولد برای مهرهٔ سیاه‌هم‌به‌صورت‌مقابل‌است: $C(x)=1+x$
با جایگذاری $C(x)$ در Z نتیجه می‌شود:

$$Z(D_8; (1+x))=\frac{1}{16}[(1+x)^8+4(1+x)^2(1+x^2)^3$$
$$+5(1+x^2)^4+2(1+x^4)^2+4(1+x^8)]$$
$$=1+x+4x^2+5x^3+8x^4+5x^5+4x^6+x^7+x^8$$

یعنی مثلا اگر چهار مهره سیاه ودرنتیجه چهارمهره سفید باشد، ۸ حالت ممکن است.



درخانهٔ ۱ فرمولهای پولیا برای شمارش تعداد همپارهای ساختاری و فضایی مولکولهای به‌فرمول $C_nH_{2n+1}OH$ و C_nH_{2n+2} و همچنین فرمولهای مجانبی پولیا برای مقادیر خیلی بزرگ n، آورده شده‌است.

چنانکه دیدیم، از لحاظ تاریخی، شمارش همپارهای ترکیبهای آلی نخست براساس n (تعدادکربنهای آنها) صورت گرفت وپولیا هم در آثار خود به‌همین روش عمل کرده‌است. ولی از آنجاکه در شیمی نامگذاری این‌گونه ترکیبها طبق قرارداد بین‌المللی آیوپاك براساس طول بلندترین رشتهٔ کربنها در مولکول صورت می‌گیرد، چندتن از پژوهشگران طی مقاله‌ای به شمارش تعداد همپارهای آلکانها و الکلهایی پرداختند که با داشتن n کربن، طول بلندترین زنجیر کربن درآنها d باشد (۱). این مقاله درواقع کاربرد دیگری از قضیهٔ پولیاست. فرمولهای عرضه شده در این مقاله، درخانه ۲ آورده شده است. جدولهای ۱ و ۲ که در مقالهٔ اخیر وجود دارد تعداد همپارهای آلکانها و الکلهایی با n کربن و به قطر d و r برای n = ۱ تا n = ۱۰ را نشان می‌دهد.

اکنون جا دارد به‌طور مختصر از پولیا و اهمیت کارهایش یادی کنیم.

پولیا یك ریاضیدان مجارستانی‌الاصل است که در سال ۱۸۸۷ در بوداپست به‌دنیا آمد، در دانشگاه وین تحصیل کرد و در سال ۱۹۱۲ از دانشگاه بوداپست دکترای ریاضی گرفت. موضوع پایان‌نامه دکترایش «مسائلی در حساب احتمالات و مسائل‌مربوط به‌آنها در انتگرالهای معین» بود. پس از آن، دو سالی را در گوتینگن و فرانسه گذراند. سپس به‌مدت ۲۶ سال یعنی تا سال ۱۹۴۰ درسویس‌تدریس می‌کرد و در همین دوره بودکه اثرمشهور خود به‌نام «شمارش‌ترکیبیاتی گروهها، گرافها و ترکیبهای شیمیایی» (۲) رانوشت وطی‌آن، قضیهٔ‌معروف خود راکه به‌کاربرد آن اشاره کردیم بیان‌کرد. پولیا از سال ۱۹۴۰ به آمریکا رفت و اگر چه در سال ۱۹۵۳ بازنشسته شد، ولی‌عملا هیچ‌گاه پژوهش و تدریس را رها نکرد. وی نویسندهٔ پرکاری بود و ۹ کتاب و ۲۴۹ مقاله نوشته است. پولیا علاوه‌برکارهای مهم‌و ارزنده‌اش در زمینهٔ‌نظریهٔ اعداد، نظریهٔ تابعها، نظریهٔ گرافها، حساب تغییرات، احتمالات و ترکیبیات، آثارکم‌نظیری هم در زمینهٔ آموزش ریاضیات و کشف راه‌حلهای‌ریاضی‌دارد. کتابهای‌معروف‌وی‌در زمینهٔ کشف‌راه‌حلهای مسائل با نام خلاقیت ریاضی (۳) و نیز چگونه‌مسئله را حل‌کنیم (۴) به‌فارسی ترجمه و منتشر شده‌است.

مقالهٔ پولیابه‌نام «شمارش‌ترکیبیاتی گروهها، گرافها وترکیبهای شیمیایی» نخستین‌بار در سال۱۹۳۷ در مجلهٔ آکتاماتماتیکابه‌زبان آلمانی چاپ شد. ترجمهٔ انگلیسی این مقاله، ۵۰ سال بعد، یعنی در سال ۱۹۸۷ از سوی مؤسسهٔ انتشاراتی «اشپرینگر فرلاگ» آلمان چاپ شد و به‌این ترتیب، عدهٔ زیادی از کسانی‌که قادر نبودند مقاله را به زبان آلمانی بخوانند، توانستند به‌محتوای آن مستقیماًدسترسی پیداکنند(۵). اگرچه پیش از انتشار این مقاله هم پولیا به‌خاطر کار در رشته‌های مختلف ریاضی مشهور بود، این مقاله شهرت و اهمیت فراوانی یافت و به‌صورت یك اثر کلاسیك ریاضی درآمد. بخصوص، قضیهٔ اساسی آن‌که قضیهٔ پولیا خوانده می‌شود و درعین‌سادگی، زیبا و پرتوان است، کاربردهای

جدول ۱. جدول تعداد همپارهای آلکانهای دارای n کربن و به قطر d.

	d										
n	۰	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	ρ_n
۱	۱	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۱
۲	۰	۱	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۱
۳	۰	۰	۱	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۱
۴	۰	۰	۱	۱	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۲
۵	۰	۰	۱	۱	۱	۰	۰	۰	۰	۰	۳
۶	۰	۰	۰	۲	۲	۱	۰	۰	۰	۰	۵
۷	۰	۰	۰	۱	۵	۲	۱	۰	۰	۰	۹
۸	۰	۰	۰	۱	۶	۷	۳	۱	۰	۰	۱۸
۹	۰	۰	۰	۰	۸	۱۲	۱۱	۳	۱	۰	۳۵
۱۰	۰	۰	۰	۰	۷	۲۳	۲۶	۱۴	۴	۱	۷۵

جدول ۲. جدول تعداد همپارهای الکلهای (نوع اول) دارای n کربن و به قطر ریشه‌ای r.

	r									
n	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	R_n
۲	۱	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۱
۳	۰	۱	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۱
۴	۰	۱	۱	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۲
۵	۰	۱	۲	۱	۰	۰	۰	۰	۰	۴
۶	۰	۰	۴	۳	۱	۰	۰	۰	۰	۸
۷	۰	۰	۴	۸	۴	۱	۰	۰	۰	۱۷
۸	۰	۰	۵	۱۵	۱۳	۵	۱	۰	۰	۳۹
۹	۰	۰	۴	۲۷	۳۲	۱۹	۶	۱	۰	۸۹
۱۰	۰	۰	۴	۴۳	۷۴	۵۶	۲۶	۷	۱	۲۱۱

فراوان یافت و از جنبه‌های مختلفی تعمیم و تکامل پیدا کرد. این قضیه امکان حل صریح و سرراست مسائلی را فراهم آوردکه پیش از آن یا حل نشده‌بودند، یا راه حلی تصادفی و موردی برای‌آنها یافته شده بود.

پولیا در سپتامبر ۱۹۸۵ در ۹۸ سالگی در گذشت. ترجمهٔ انگلیسی مقالهٔ فوق ۲ سال پس از مرگ وی و همزمان با صدمین سال تولدش منتشر شد.

با آنکه کاربرد قضیهٔ پولیا عمدتاً در مسائل شمارش گرافها و در شیمی است، کاربردهایی در زمینه‌های دیگرنیز دارد. در منطق، از آن برای شمارش تعداد توابع بولی در شرایط مختلف استفاده می‌کنند. خود پولیا در مقاله‌ای تعداد قضایای اساساً متفاوت، با n گزاره را شمرد و نشان‌دادکه این مسئله هم‌ارز است با مسئلهٔ رنگ‌آمیزی‌رأسهای‌یك «ابرمکعب» (۶). هاریسون قضیهٔ‌پولیا را برای شمارش اتوماتهای متناهی و نوعی ماتریسهای دوگانی به‌کاربرده است (۷ و ۸).

قضیهٔ پولیا در فیزیك‌کاربردهای‌زیادی داردکه بیشتر آنها عملا هم ارز شمارش‌گرافها هستند، از جمله گرافهایی که در مکانیك آماری مطرح می‌شوند. مسائل دیگری از مکانیك آماری نیز وجود دارندکه در آنها از قضیهٔ پولیا استفاده می‌شود (۹).

در شیمی، علاوه بر شمارش همپارها، برای بررسی ساختار بلورها(۱۰)ودرطیف‌سنجی «رزونانس مغناطیسی هسته» (NMR)

(۱۱) ازقضیهٔ پولیا استفاده شده‌است. سرانجام، درمخابرات، نظریهٔ اعدادودربررسی‌نظری‌گامهای‌موسیقی،قضیهٔ پولیا گره‌هایی گشوده است. مثلا به‌این طریق‌معلوم کرده‌اند که برای گام کروماتیک معمولی ۱۲ نیم پرده‌ای، ۸۰ آکورد ۶ نتی اساساً متفاوت و ۹۹۸۵۹۲۰ ردیف نت مختلف وجود دارد (۱۲).

۱ فرمولهای پولیا برای شمارش همپارهای آلکانها و الکلها

الف) R_n = تعداد همپارهای ساختاری $C_nH_{۲n+۱}OH$

$r(x)$ = تابع مولد دنبالهٔ $\{R_n\}$

$$r(x) = R_۰ + R_۱x + R_۲x^۲ + \cdots + R_nx^n + \cdots$$
$$r(x) = ۱ + x\frac{r(x)^۳ + ۳r(x)r(x^۲) + ۲r(x^۳)}{۶}$$

طرز استفاده از این فرمول :

$$R_۰ + R_۱x + R_۲x^۲ + \cdots = ۱ + x\frac{r(x)^۳ + ۳r(x)r(x^۲) + ۲r(x^۳)}{۶} \Rightarrow R_۰ = ۱$$
$$R_۱ + R_۲x + R_۳x^۲ + \cdots = \frac{۱}{۶}[(۱ + R_۱x + \cdots)^۳ + ۳(۱ + R_۱x + \cdots)(۱ + R_۱x^۲ + \cdots) + ۲(۱ + R_۱x^۳ + \cdots)] \Rightarrow R_۱ = ۱$$
$$۱ + R_۲x + R_۳x^۲ + \cdots = \frac{۱}{۶}[(۱ + x + \cdots)^۳ + ۳(۱ + x + \cdots)(۱ + x^۲ + \cdots) + ۲(۱ + x^۳ + \cdots)] \Rightarrow R_۲ = ۱$$
$$۱ + x + R_۳x^۲ + \cdots = \frac{۱}{۶}[(۱ + x + x^۲ + \cdots)^۳ + ۳(۱ + x + x^۲ + \cdots)(۱ + x^۲ + x^۴ + \cdots) + ۲(۱ + x^۳ + x^۶ + \cdots)] \Rightarrow R_۳ = ۲$$

با ادامهٔ این کار R_nهای بعدی هم به دست می‌آید:

$$R_۴ = ۴ \quad R_۵ = ۸ \quad R_۶ = ۱۷ \quad R_۷ = ۳۹$$

ب) ρ_n = تعداد همپارهای ساختاری $C_nH_{۲n+۲}$

برای محاسبهٔ ρ_n از مقادیر R_i و قضیهٔ پولیا استفاده می‌شود:

$$\rho_n = \rho'_n + \rho''_n$$
$$\rho''_n = \frac{۱}{۲}R_{n/۲}(R_{n/۲} + ۱) \ \text{برای}\ n\ \text{زوج} \qquad \rho''_n = ۰ \ \text{برای}\ n\ \text{فرد}$$
$$\rho'_n = \mathrm{coeff}_n\{\frac{x}{۲۴}[r^m(x)^۴ + ۶r^m(x)^۲r^m(x^۲) + ۳r^m(x^۲)^۲ + ۸r^m(x)r^m(x^۳) + ۶r^m(x^۴)]\}$$

که در آن

$$r^m(x) = R_۰ + R_۱x + R_۲x^۲ + \cdots R_mx^m \quad \frac{n}{۲} - ۱ \le m < \frac{n}{۲} \qquad \mathrm{coeff}_nF(x) = \ \text{ضریب}\ x^n\ \text{در}\ F$$

مثلاً به ازای $n = ۶$:

$$R_{۶/۲} = R_۳ = ۲ \quad \rho''_۶ = \frac{۱}{۲} \times ۲(۲ + ۱) = ۳ \quad \frac{۶}{۲} - ۱ \le m < \frac{۶}{۲} \quad m = ۲ \quad r^۲(x) = ۱ + x + x^۲$$
$$\rho'_۶ = \mathrm{coeff}_۶\{\frac{x}{۲۴}[(۱ + x + x^۲)^۴ + ۶(۱ + x + x^۲)^۲(۱ + x^۲ + x^۴) + ۳(۱ + x^۲ + x^۴)^۲ + ۸(۱ + x + x^۲)(۱ + x^۳ + x^۶) + ۶(۱ + x^۴ + x^۸)]\}$$
$$\rho'_۶ = ۲ \quad \rho_۶ = \rho'_۶ + \rho''_۶ = ۲ + ۳ = ۵$$

با همین روش می‌توان ρ_n را به ازای n های بیشتر به دست آورد:

$$\rho_۷ = ۹ \quad \rho_۸ = ۱۸ \quad \rho_۹ = ۳۵ \quad \rho_{۱۰} = ۷۵$$

ج) S_n = تعداد همپارهای فضایی $C_nH_{۲n+۱}OH$

$S(x)$ = تابع مولد دنبالهٔ $\{S_n\}$

$$S(x) = S_۰ + S_۱x + S_۲x^۲ + \cdots + S_nx^n + \cdots$$
$$S(x) = ۱ + \frac{x}{۳}[S(x)^۳ + ۲S(x)^۳]$$

د) σ_n = تعداد همپارهای فضایی $C_nH_{۲n+۲}$

(σ_n از S_n به روشی همانند یافتن ρ_n از R_n به دست می‌آید)

ه) فرمولهای مجانبی پولیا

$$\rho_n \approx \rho^{-n}n^{-۵/۲} \qquad R_n \approx \rho^{-n}n^{-۳/۲} \qquad ۰٫۳۵ < \rho < ۰٫۳۶$$
$$\sigma_n \approx \sigma^{-n}n^{-۵/۲} \qquad S_n \approx \sigma^{-n}n^{-۳/۲} \qquad ۰٫۳۰ < \sigma < ۰٫۳۱$$

۲ شمارش همپارها براساس قطر r

الف) الکلهای n کربنی با قطر r

$$P_1(x) = x^2$$

$$P_r(x) = xP_{r-1}(x) + Z(S_2; P_{r-1}(x)) + P_{r-1}(x)W_{r-2}(x) + x^{-1}\{Z(S_3; P_{r-1}(x)) + Z(S_2; P_{r-1}(x))W_{r-2}(x) + P_{r-1}(x)Z(S_2; W_{r-2}(x))\}$$

که در آن

$$Z(S_2; P_i(x)) = \frac{P_i(x)^2 + P_i(x^2)}{2} \qquad Z(S_3; P_i(x)) = \frac{P_i(x)^3 + 3P_i(x)P_i(x^2) + 2P_i(x^3)}{6} \qquad W_{r-1}(x) = \sum_{i=1}^{r-1} P_i(x)$$

به این ترتیب نتیجه می‌شود که مثلاً $P_2(x) = x^3 + x^4 + x^5$ یعنی برای قطر۲، الکلهای ۳کربنی ، ۴کربنی و ۵کربنی به ترتیب ۱، ۱ و ۱ همپار ساختاری دارند. همچنین $P_3(x) = x^4 + 2x^5 + 4x^6 + 4x^7 + 5x^8 + 4x^9 + 4x^{10} + 3x^{11} + 2x^{12} + x^{13} + x^{14}$ الی‌آخر.

ب) آلکانهای n کربنی با قطر $2r$ یا $2r - 1$ با استفاده از نتایج مربوط به $P_r(x)$ محاسبه می‌شوند.

$$A_{2r-1}(x) = x^{-2}Z(S_2; P_r(x))$$

$$A_{2r}(x) = x^{-1}Z(S_2; P_r(x)) + x^{-2}[Z(S_3; P_r(x)) + Z(S_2; P_r(x))W_{r-1}(x)] + x^{-3}[Z(S_4; P_r(x)) + Z(S_3; P_r(x))W_{r-1}(x) + Z(S_2; P_r(x))Z(S_2; W_{r-1}(x))]$$

که در آن

$$Z(S_4; P_i(x)) = \frac{P_i(x)^4 + 6P_i(x)^2P_i(x^2) + 8P_i(x)P_i(x^3) + 3P_i(x^2)^2 + 6P_i(x^4)}{24}$$

که از آن نتیجه می‌شود:

$$A_2(x) = x^3 + x^4 + x^5 \quad \text{و} \quad A_4(x) = x^4 + x^5 + 2x^6 + x^7 + x^8$$

یعنی برای قطر۲، تعداد همپارهای آلکانهای ۳کربنی و چهارکربنی و پنج کربنی به ترتیب ۱و ۱ و ۱ است و آلکانهای با قطر۳ و تعداد کربن ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸ به ترتیب ۱، ۱، ۲، ۱ و ۱ همپار دارند.

مراجع

1. A. T. Balaban, J.W.Kennedy and L.V.Quintas: The number of alkanes having *n* carbons and longest chain of length *d*, *Journal of Chemical Education*, vol 65, no. 4 (1988).
2. G. Polya, Kombinatorische Anzahlbestimmungen für Gruppen, Graphen und Chemische Verbindungen, *Acta Mathematica*, vol 68 (1937).
3. پولیا، جورج. خلاقیت ریاضی، ترجمهٔ پرویز شهریاری، تهران، انتشارات فاطمی، ۱۳۶۶.
4. ———. چگونه مسئله را حل کنیم، ترجمهٔ احمد آرام، تهران، انتشارات کیهان، چ ۲، ۱۳۶۹.
5. G. Polya and R.C.Read, *Combinatorial Enumeration of Groups, Graphs and Chemical Compounds*, Springer-Verlag, New York, 1987.
6. G. Polya, Sur les types de propositions composées. *Journal of Symbolic Logic*, vol. 5 (1940).
7. M. A. Harrison, A census of finite automata. *Canad. Journal of Mathematics*, vol. 17 (1965).
8. ——, On the number of classes of binary matrices. *IEEE Trans. Comput.* C-22 12 (1973).
9. A. H. Larsen and C.J. Pings, Counting graphs of interest in statistical mechanics including nonadditivity effects, *Journal of Chemical Physics*, vol. 49 (1968).
10. P. B. Moor and T. Asaki, The crystal structure of bredigite and the genealogy of some alkaline earth orthosilicates, *American Mineralogist*, vol 61 (1976).
11. J. P. Jesson and P. Meakin, Determination of mechanistic information for nuclear magnetic resonance line shape for intramolecular exchange, *Accounts of Chem. Res.* 6 (1973).
12. D. L. Reiner, Enumeration in music theory. *Amer. Math. Monthly*, vol 92 (1985).