

Universiteit Utrecht
Faculteit Bètawetenschappen
Wiskunde

Het ontstaan van de grafentheorie en de ontwikkeling van haar toepassingen in de chemische isomeertelling

AUTEUR: Esmee Moen
BEGELEIDER: Dr. Steven Wepster



**Universiteit
Utrecht**

Utrecht, Nederland
December 2022

Inhoudsopgave

1	Inleiding	2
2	Het wiskundige klimaat in de 18e en 19e eeuw	3
2.1	Bestaan ‘deelgebieden’ eigenlijk wel?	3
2.2	Mid-achttiende eeuw: Leonhard Euler	3
2.2.1	De Verlichting en Empirie	4
2.2.2	De academiën	5
2.3	De vroege negentiende eeuw: het begin van de aritmetisering	5
2.3.1	De École Polytechnique	6
2.3.2	Fourierreeksen	7
3	De zeven bruggen van Koningsbergen	9
3.1	Het probleem van Koningsbergen	9
3.1.1	Eulers bewijs	9
3.2	Het eerste grafenprobleem?	11
4	Chemische structuurtheorie in de 18e en 19e eeuw	12
4.1	De beginselen van de atoomtheorie	12
4.2	Structuurisomerie	13
4.2.1	Alexander Crum Brown	14
4.3	Interacties tussen de topologie en de structuurtheorie	16
4.3.1	Topologische positie wordt fysieke positie	16
4.3.2	De vortex atoomtheorie	18
5	De bomen van Cayley	20
5.1	Arthur Cayley - achtergrond	20
5.1.1	Relatie met James Joseph Sylvester	20
5.2	Cayley’s graaftheoretische werken	21
5.2.1	‘On the theory of the analytical forms called trees’	21
5.2.2	‘On the Mathematical Theory of Isomers’	24
5.2.3	‘On the analytical forms called trees, with application to the theory of chemical combinations’.	25
5.2.4	Cayley’s isomeertelling van alkanen	30
6	Isomeertelling na Cayley	33
6.1	Henze en Blair	33
6.2	Pólyatheorie en verdere ontwikkelingen	34
7	Conclusie	36
8	Appendix	38
8.1	Appendix A: begrippen uit de grafentheorie	38
8.2	Appendix B: begrippen uit de scheikunde	38

1 Inleiding

De grafentheorie is een deelgebied van de discrete wiskunde dat zich richt op grafen als wiskundige objecten. Een graaf bestaat hierbij uit een aantal knopen en een aantal zijden tussen die knopen. Wat deze knopen en lijnen voor moeten stellen, maakt voor de wiskundige analyse niet uit. Dit heeft tot gevolg dat de grafentheorie een scala aan toepassingen heeft, afhankelijk van de voorstelling die men bij de knopen en zijden heeft. Geven we met knopen stukken land weer, allemaal van elkaar afgescheiden door een rivier, en met de zijden de bruggen tussen deze stukken land, dan kunnen we onderzoeken of er een wandeling over de stukken land mogelijk is waarbij elke brug precies één keer wordt gebruikt. Dit voorbeeld is een algemene vorm van het Koningsbergenprobleem van Euler, dat in de literatuur veelal wordt bestempeld als het eerste graaftheoretische probleem. We kunnen een molecuul ook als graaf weergeven, waarbij de atomen knopen zijn en de zijden verbindingen tussen deze atomen.

In dit laatste voorbeeld stellen we de chemische structuurtheorie voor als toepassingsgebied van de grafentheorie. We kunnen ons echter afvragen of de chemische structuurtheorie en de grafentheorie niet meer met elkaar verweven zijn dan we op basis van de voorgaande toepassing zouden verwachten. Aanwijzingen van zo'n verweving komen namelijk naar voren uit het graaftheoretische begrip 'valentie' (of 'graad'), dat het aantal 'buren' van een knoop in een graaf weergeeft. Op gelijke wijze heeft 'valentie' in de scheikunde te maken met het aantal bindingen dat een element met andere elementen aangaat in een molecuul. Ook is de term 'graaf' bedacht door James Joseph Sylvester, die zich halverwege de negentiende eeuw, een periode waarin de chemische structuurtheorie zich sterk ontwikkelde, net als Arthur Cayley bezighield met de koppeling tussen chemische structuren en grafen.

Het opvallende aan de chemische grafentheorie, zoals het overlappende vakgebied tussen grafentheorie en de structuurtheorie ook wel genoemd wordt [37, p. 1], is dat er een directe koppeling tussen de wiskunde en de scheikunde bestaat. De natuurkunde lijkt vaak, meer dan de scheikunde, verbonden te zijn met de wiskunde. Dit komt bijvoorbeeld naar voren wanneer wiskunde in eerste instantie op de natuurkunde wordt toegepast, waarna de natuurkunde op de scheikunde kan worden toegepast. Een voorbeeld hiervan is de wiskunde achter de kwantummechanica, die vervolgens weer gebruikt wordt om het gedrag van atomaire en subatomaire deeltjes op scheikundig niveau te verklaren. Het ontbreken van zo'n natuurkundig tussenstation maakt de chemische grafentheorie een opvallend vakgebied. We zullen de oorsprong van dit vakgebied dan ook uitgebreid bestuderen in dit onderzoek.

Om de relatie tussen de chemische structuurtheorie, of specifiek de chemische telling van isomeren, en de grafentheorie verder te bestuderen, zullen we als volgt te werk gaan. Allereerst bekijken we het soort wiskunde dat werd bedreven rond de achttiende en negentiende eeuw. Vervolgens kijken we naar Eulers Koningsbergenprobleem, om te analyseren of Euler kan worden gezien als de grondlegger van de grafentheorie, wat veelal wordt beweerd (onder andere in [37] en [23]). Vervolgens bestuderen we de ontwikkeling van de chemische structuurtheorie in de negentiende eeuw, om daarna de graaftheoretische theorieën van Arthur Cayley over de telling van isomeren te bespreken. Als laatst zullen we kijken naar de verdere ontwikkelingen in de (graaftheoretische) isomeertelling, en zullen we concluderen in hoeverre de structuurtheorie en de grafentheorie elkaar in hun ontwikkeling hebben beïnvloed.

We raden de lezer aan om voor het lezen een blik te werpen op de appendix, waarin de benodigde voorkennis van zowel de grafentheorie als de scheikundige structuurtheorie kort wordt besproken.

2 Het wiskundige klimaat in de 18e en 19e eeuw

Om het ontstaan en de ontwikkeling van de grafentheorie beter te kunnen begrijpen, moeten we eerst een idee krijgen van de wiskundige onderwerpen die destijds beoefend werden en de manier waarop dit werd aangepakt. Omdat we nog niet goed weten wanneer we kunnen spreken van het echte begin van de grafentheorie, houden we deze tijd ruim aan: van de tweede helft van de achttiende eeuw tot en met de eerste helft van de negentiende eeuw.

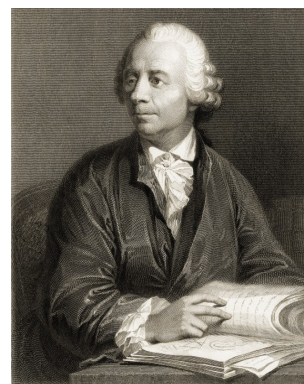
2.1 Bestaan ‘deelgebieden’ eigenlijk wel?

Voordat we de historische ontwikkelingen gaan bekijken, is het belangrijk dat we stilstaan bij onze eigen hedendaagse ideeën en visies ten aanzien van de wiskunde. We zullen in het volgende deel namelijk vooral kijken naar de verbreding van de wiskunde, oftewel de ontwikkeling van verschillende ‘deelgebieden’ van de wiskunde. Het is echter de vraag of wiskunde in het verleden, en specifiek in de 18e en 19e eeuw, zo strikt werd onderverdeeld in subdisciplines. Waar wij nu differentiaalrekening en integraalrekening onderscheiden als twee deelgebieden van de infinitesimaalrekening, doet Euler rond 1760 eigenlijk hetzelfde: zijn werken ‘*Institutiones calculi integralis*’ en ‘*Institutiones calculi differentialis*’ geven eenzelfde soort onderverdeling aan. Wel is duidelijk dat Euler de twee disciplines duidelijk onder de infinitesimaalrekening schaaft. Waar wij echter de grafentheorie, de topologie en de analyse als verschillende deelgebieden beschouwen, worden de eerste twee begrippen aanvankelijk respectievelijk beschreven met ‘*geometria situs*’ en ‘*analysis situs*’: de meetkunde van plaats en de analyse van plaats. We kunnen aan de hand van zulke voorbeelden wel stellen dat nieuwe wiskundige ideeën zich pas als aparte deelgebieden beginnen te ontwikkelen naarmate ze meer loskomen van hun oorsprong. Dit wil echter ook zeggen dat een nieuwe discipline naar alle waarschijnlijkheid vaak eerder is ontstaan dan de naamgeving zelf.

In dit hoofdstuk zullen we wiskundige ontwikkelingen bekijken aan de hand van onze hedendaagse visie op deelgebieden, omdat dit hoofdstuk slechts bedoeld is om handvaten te bieden om de analyse die volgt beter te kunnen plaatsen. Het is echter gedurende het hele hoofdstuk belangrijk om ons goed bewust te zijn van deze moderne visie, zeker wanneer we aan de hand hiervan conclusies trekken.

2.2 Mid-achttiende eeuw: Leonhard Euler

De vroege achttiende eeuw kenmerkte zich door de principes van de Verlichting [14]. Wanneer we kijken naar de wiskunde die rond 1750 werd ontwikkeld, zien we dat het werk van Leonhard Euler (1707-1783) domineert, naast het werk van andere belangrijke wiskundigen als Jean d’Alembert (1717-1783). De 18e eeuw wordt door sommigen ‘De eeuw van Euler’ genoemd [5, p. 481] en Euler wordt ook wel beschreven als ‘de meest productieve wiskundige in de geschiedenis’ [24, p. 584]. Dit laatste is wellicht niet helemaal waar, maar Euler heeft gedurende zijn actieve jaren in het wiskundig onderzoek gemiddeld 800 pagina’s aan wiskunde per jaar volgeschreven [5, p. 482]. Eulers onderzoek richtte zich op een enorm scala aan voor ons verschillende deelgebieden van de wiskunde. Zo heeft Euler, in zijn briefwisselingen met de Duitse wiskundige Goldbach, aangedragen dat complexe wortels van polynomen altijd in geconjugeerde paren voorkomen, mits de coëfficiënten van het polynoom elementen van de reële getallen zijn. Dit is een belangrijke bijdrage aan de getaltheorie geweest. Euler ontwikkelde daarnaast de differentiaal- en integraalrekening, waaronder differentiaalvergelijkingen, en verdiepte zich ook in wiskundige theorieën achter lijfrenten, loterijen, astronomie en mechanica [18, p. 18], [5, p. 496]. Algemeen kunnen we zeggen dat Euler een groot deel van de hedendaagse wiskundige notatie, waaronder e , i en π , heeft geïntroduceerd, en het gebruik van oneindigheid en functies heeft genormaliseerd.



Figuur 1: Leonhard Euler in 1756. Uit [8].

Hoewel op het eerste oog lijkt dat Euler verantwoordelijk is geweest voor een enorme wildgroei aan wiskundige deelgebieden, moeten we voorzichtig zijn om dit te concluderen. Hieronder zullen we, rekening houdend met onze eigen hedendaagse blik op de wiskunde, bekijken hoe Euler wiskunde op een achttiende-eeuwse manier aanpakte.

2.2.1 De Verlichting en Empirie

Al voor zijn twintigste kwam Euler in de leer bij niemand minder dan Johann Bernoulli, die zich al lange tijd bezighield met differentiaal- integraalrekening [18, p. 4]. We kunnen wel zeggen dat Eulers verdere ontwikkelingen in dit gebied mede mogelijk werden gemaakt door de tijd en het milieu waarin hij leefde: de basisprincipes van de infinitesimaalrekening waren pas 50 jaar geleden ontwikkeld door Newton en Leibniz, en werden voor Eulers tijd verder uitgediept door de gebroeders Bernoulli. Ook Eulers wiskundige ontwikkelingen op het gebied van lijfrentes en loterijen hebben hun oorsprong in eerder ontwikkelde theorieën door onder andere Abraham de Moivre en Jakob Bernoulli [24, p. 643]. We kunnen hierdoor inzien dat veel van de deelgebieden waarin Euler actief was, niet in een vacuüm door Euler zijn ontwikkeld, maar al eerder hun oorsprong hadden. Echter, zoals we hierboven hebben gezien, heeft Euler aan bijna de gehele breedte van de wiskunde, die tot de achttiende eeuw was ontwikkeld, bijdragen geleverd. Een voorbeeld van Eulers wiskundig onderzoek halverwege de achttiende eeuw, kunnen we zien in het tijdschrift ‘Mémoires de l’Académie Royale des Sciences et Belles-Lettres de Berlin’, waarin vooraanstaande wiskundigen als Euler en d’Alembert in de rubriek ‘Classe de Mathématiques’ nieuwe ontwikkelingen op het gebied van de wiskunde meedeelden [20, p. 19]. In het jaar 1750 heeft Euler vier artikelen gepubliceerd in het tijdschrift. Het eerste gaat over het herleiden van vergelijkingen die betrekking hebben op de beweging van een roterend lichaam, het tweede over de variërende hoeveelheden licht die de zon en andere hemellichamen afgeven. Het derde artikel betreft een bespreking van de precessiebeweging van de equinoxen en het vierde gaat over het effect van een hydraulische machine die is voorgesteld door een tijdgenoot van Euler [20, p. 19].

De onderwerpen van de bovengenoemde artikelen zouden wij tegenwoordig beschouwen als wiskunde die toegepast is op de natuurkunde, zoals op de astronomie, mechanica en hemelmechanica. We moeten ons echter realiseren dat niet alleen wiskundige ‘deelgebieden’, maar ook de verschillende (natuur)wetenschappen vroeger veel meer met elkaar vergroeid waren dan tegenwoordig. Als gevolg hiervan moeten we ons afvragen of we wel kunnen spreken over ‘toepassingen’ van de wiskunde op andere wetenschappen. Wel kunnen we opmerken dat er in de achttiende eeuw een enorme drang was om fenomenen uit de natuur te verklaren. We kunnen aan Eulers artikelen zien dat dit vaak gepaard ging met het gebruik en de ontwikkeling van de wiskunde. Een kenmerk van de Verlichting, het tijdperk waarin Euler leefde, is precies deze neiging om alle kwantitatieve methoden die beschikbaar waren, toe te passen op alle gebieden van de samenleving [5, p. 496].

Aan de ene kant kunnen we dus opmerken dat Euler veel gebieden in de wiskunde heeft ontwikkeld, bijvoorbeeld de hemelmechanica, de scheepvaart en de auctuariële wiskunde. Aan de andere kant kunnen we, kijkend naar de visie van de Verlichting, concluderen dat Euler relatief nieuwe wiskunde gebruikte, en voornamelijk differentiaal- en integraalrekening, en deze fuseerde met de onder andere de astronomie en de mechanica, om daarmee veel verschillende problemen in de fysieke wereld op te lossen. Het is hierbij belangrijk om in de gaten te houden dat er in de achttiende eeuw eigenlijk geen onderscheid werd gemaakt tussen bijvoorbeeld de astronomie en de wiskunde die daarbij werd gebruikt: de synthese werd gebruikt om verschijnselen in de natuur te kunnen verklaren. Achttiende-eeuwse wiskundigen testten nieuwe wiskunde vaak empirisch, met behulp van de technieken die toen beschikbaar waren. Wanneer de resultaten niet overeenkwamen met de werkelijkheid, werd dit soms toegeschreven aan de toevalligheid van de natuur, maar vaker werd de wiskunde erachter aangepast totdat de observaties met de theorie overeenkwamen. Met deze manier van aanpak in ons achterhoofd, kunnen we ons wel voorstellen dat er geen aanleiding was om de fundamentele achter de wiskunde, en dan met name de infinitesimaalrekening, te heroverwegen: natuurwetenschappelijke problemen konden immers vaak goed met de al bestaande wiskunde worden aangepakt [20, p. 19].

2.2.2 De academiën

In de verlichting werd het idee van multidisciplinariteit actief nagestreefd door de oprichting van Academiën, zoals de Royal Society of London (v. 1660), de Pruisische Academie van Wetenschappen (v. 1700) en de Russische Academie van Wetenschappen (v. 1724). De academiën bevorderden de overdracht van kennis door samenkomsten te organiseren tussen vooraanstaande wetenschappers, vaktijdschriften uit te geven, maar ook door wedstrijden te organiseren met geldprijzen als beloning [14]. Dit competitieve element, naast de rivaliteit tussen verschillende academiën, zorgde voor een klimaat waarin wetenschappers zo snel mogelijk en zo veel mogelijk wilden ontdekken. De academiën werden gesteund door de staat, die geleidelijk aan steeds meer geld vrijmaakte om deze activiteiten mogelijk te maken [14]. Ook voor Euler waren deze academiën belangrijk: hij heeft gedurende zijn carrière verschillende leerstoelen van verschillende academiën bekleed en hij heeft hier belangrijke contacten opgedaan. Niet alleen in de achttiende eeuw, maar ook in de negentiende eeuw en later hebben de academiën een belangrijke rol gespeeld in het verspreiden van de beoefende wetenschap. We zullen in hoofdstuk 5 zien dat onder anderen Arthur Cayley belangrijke contacten heeft opgedaan bij de Royal Society of London. Het is denkbaar dat Cayley door het contact met verschillende structuurchemici maar ook wiskundigen, inspiratie heeft opgedaan voor zijn chemische isomeertelling. We zullen hier verder naar kijken in hoofdstuk 5.

2.3 De vroege negentiende eeuw: het begin van de aritmetisering

Rond de eeuwwisseling van 1700 naar 1800 is een kentering waar te nemen in het beoefenen van de wiskunde. Deze verandering is toe te schrijven aan hoofdrolspelers als Lagrange en Cauchy, die de tot dan toe algemeen geaccepteerde fundamenten van de analyse bloot durfden te leggen [20, p. 3-4]. Naar aanleiding van deze inspectie van de grondbeginselen van de analyse, werd het karakteristiek voor de negentiende eeuw om rigouzeuzer te werk te gaan en de fundamenten van de wiskunde volgens duidelijke definities en stellingen opnieuw op te zetten. Van deze zogenaamde ‘aritmetisering’ was voornamelijk pas richting het eind van de negentiende eeuw sprake. Hieronder zullen we onderzoeken wat de oorzaken waren voor deze nieuwe aanpak, en zullen we de gevolgen van de geleidelijke aritmetisering in kaart brengen.

Zoals we in het voorgaande hebben gezien, was de ontwikkeling van nieuwe wiskunde in de achttiende eeuw onlosmakelijk verbonden met onder andere de astronomie en de mechanica, en werd het onderscheid tussen deze vakgebieden niet of nauwelijks gemaakt. Het is hierbij als voorbeeld belangrijk om in te zien dat er niet als zodanig een onderscheid werd gemaakt tussen de infinitesimaalrekening en de ‘toepassingen’ van de infinitesimaalrekening, zoals wij dit nu zouden noemen. Dit had als gevolg dat er weinig behoefte was om de fundamenten van de infinitesimaalrekening eens goed te gaan inspecteren: de waarheid van deze fundamente kon namelijk even goed empirisch worden vastgesteld, aan de hand van de technieken uit de mechanica of de astronomie die in de achttiende eeuw beschikbaar waren [25, p. 295-296], [20, p. 16-17]. Bijna alle fysieke problemen leken opgelost te kunnen worden met de bestaande wiskunde en afwijkingen werden toegeschreven aan de ondoorgrondbaarheid en toevalligheid van de natuur [2, p. 722].

Het is echter niet zo dat iedereen in de achttiende eeuw eensgezind was over de grondslagen van de infinitesimaalrekening. Hoewel er, door onder andere Euler en aanvankelijk ook door Lagrange, ruim gebruik werd gemaakt van de infinitesimalen van Leibniz, was er ook veel ophef over het vage karakter van deze wiskundig objecten. Voornamelijk filosofen vonden het idee van een ‘oneindig klein’ object onacceptabel. De filosoof George Berkeley (1685-1753) schreef het volgende commentaar naar aanleiding van Newtons theorieën over de ‘fluxie’ van x^n :

“In the same time that x by flowing becomes $x + o$, the power x^n becomes $(x + o)^n$, i.e., by the method of infinite series $x^n + nox^{n-1} + \frac{n^2-n}{2}o^2x^{n-2} + \dots$, and the increments o and $nox^{n-1} + \frac{n^2-n}{2}o^2x^{n-2} + \dots$ are one to another as 1 to $nx^{n-1} + \frac{n^2-n}{2}ox^{n-2} + \dots$. Let now the increments vanish, and their last proportion will be 1 to nx^{n-1} . But it should seem that this reasoning is not fair or conclusive. For when it is said, let the increments vanish, i.e., let the increments be nothing, or let there be no increments, the former supposition that the increments were something, or that there were increments, is destroyed, and yet a consequence of that supposition, i.e., an expression got by virtue thereof, is retained.” [24, p. 629]

Hoewel sommige wiskundigen zich tegen dit soort kritiek probeerden te verdedigen, lieten de meeste wiskundigen het commentaar links liggen. De filosofische, en daarmee misschien wel wiskundige, onzekerheid van de grondslagen van de infinitesimaalrekening werd op de koop toe genomen: de infinitesimalen en fluxies waren immers bijzonder functioneel in toepassingen in de fysieke wereld. Tegen het eind van de achttiende eeuw gaf de onzekerheid met betrekking tot infinitesimalen, voornamelijk door toedoen van Lagrange, aanleiding tot een nieuwe aanpak van de analyse.

2.3.1 De École Polytechnique

Joseph-Louis Lagrange (1736-1813) was professor in de analyse en de mechanica¹ op de École Polytechnique, vanaf de oprichting van de school in 1794, tot 1799 [21, p. 235]. De École Polytechnique werd opgericht naar aanleiding van de Franse Revolutie: kennis van de wetenschap, en met name van de mechanica, zouden goed te pas komen bij de uitbreiding van de militaire en industriële capaciteit in Frankrijk [20, p. 25]. Als professor moest Lagrange zijn studenten voorzien van een dictaat waarin de belangrijkste kennis uit de analyse stond opgesteld. Deze positie zorgde ervoor dat Lagrange zelf zeer overtuigd moest zijn van de fundamenteën van de analyse, omdat hij deze immers moest kunnen uitleggen aan zijn studenten. Samen met het feit dat Lagrange zeer onder de indruk was Berkeley's kritiek op deze fundamenteën van de analyse, besloot Lagrange om voor zijn uitleg van de analyse een andere insteek te kiezen [20, p. 37,43]. Lagrange publiceerde hiertoe het (les)boek 'Théorie des fonctions analytiques, contenant les principes du calcul différentiel, dégagés de toute considération d'infiniment petits ou d'évanouissans, de limites ou de fluxions et réduits à l'analyse algébrique des quantités finies' (1797). De vertaling van dit boek geeft precies weer wat Lagrange van plan was: een theorie opzetten over analytische functies, waarbij in wordt gegaan op de basisprincipes van de differentiaalrekening, maar zonder gebruik te maken van het oneindig kleine, limieten en fluxies. Lagrange wilde een volledig aritmetische analyse ontwikkelen, die gebruik maakte van de Taylorreeks van een functie $y = f(x)$. De Taylorontwikkeling

$$f(x+h) = f(x) + ph + qh^2 + rh^3 + \dots,$$

met p, q en r functies van x die onafhankelijk zijn van h , stelde Lagrange in staat om een nieuwe definitie in te voeren: de 'afgeleide functie' $p =: f'(x)$ [16, p. 41].

Van 1816 tot 1830 was Augustin Louis Cauchy (1789-1857) een van de hoofdprofessoren aan de École Polytechnique. Cauchy sloeg voor het schrijven van zijn (les)boek 'Cours d'analyse' een andere weg in dan Lagrange: hij gebruikte niet de definitie van Lagrange voor de afgeleide functie, omdat hij een voorbeeld had gevonden van een Taylorreeks voor $f(x)$ die niet convergeert naar $f(x)$ ².

In tegenstelling tot Lagrange verwierp Cauchy het begrip 'infinitesimaal' niet. Cauchy drukte zijn stempel op de analyse door het definiëren van onder andere continuïteit, convergentie en limieten. Cauchy's definitie van een limiet luidt als volgt: 'Wanneer de waarden die opeenvolgend worden toegekend aan dezelfde variabelen een vaste waarde benaderen, en uiteindelijk zo weinig van deze waarde afzitten als men wenst, dan heet die vaste waarde de limiet van alle anderen' [25, p. 298]. Aan de hand hiervan definieerde Cauchy opnieuw het begrip 'infinitesimaal': een variabele met een limiet van 0.

Hoewel Cauchy's definitie van limiet niet overeenkomt met wat wij tegenwoordig onder rigoreus verstaan, wordt het langzaam merkbaar dat er een behoefte ontstaat aan duidelijk geformuleerde definities en

¹Ook hier wordt duidelijk dat de mechanica in de achttiende en negentiende eeuw veelal werd gezien als behorend bij de wiskunde. Het idee dat mechanica als onderdeel van de natuurkunde gezien zou moeten worden, is pas relatief onlangs ontstaan. Wederom moeten we hier opmerken dat de wiskunde en de natuurkunde in de achttiende en negentiende eeuw veel meer met elkaar vergroeid waren dan tegenwoordig het geval is.

²Cauchy gebruikte het voorbeeld

$$\begin{cases} e^{-1/x^2}, & x \neq 0 \\ 0, & x = 0 \end{cases}$$

om aan te geven dat de Taylorreeks van een functie $f(x)$ niet noodzakelijk naar $f(x)$ hoeft te convergeren. De Taylorontwikkeling rond $x = 0$ van de gegeven functie is namelijk overal 0, en convergeert dus niet naar de gegeven functie $f(x)$ [25, p. 297].

expliciet benoemde aannamen in stellingen. Deze tendens kunnen we goed bestuderen aan de hand van het voorbeeld van Fourierreeksen.

2.3.2 Fourierreeksen

In het begin van de negentiende eeuw formuleerde Jean-Baptiste Joseph Fourier (1768-1830) een stelling die veel grote wiskundigen, waaronder Cauchy, zou bezighouden [25, p. 297]:

“Elke willekeurige functie f , gedefinieerd op $[-L, L]$, kan over dit interval geschreven worden als

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \cos\left(\frac{n\pi x}{l}\right) + b_n \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \right)$$

waarbij

$$a_n = \frac{1}{L} \int_{-L}^L f(x) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx, \quad b_n = \frac{1}{L} \int_{-L}^L f(x) \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx”$$

Deze uitspraak werd aan het begin van de negentiende eeuw over het algemeen niet geaccepteerd: wiskundigen konden zich niet voorstellen dat ook niet-periodieke functies benaderd konden worden door een oneindige reeks van periodieke functies op het interval $[-L, L]$ [19, p. 429]. Fourier had zelf bewijzen voor zijn stelling gegeven, maar zijn tijdgenoten zagen al snel in dat deze bewijzen niet konden kloppen. Ook Siméon Poisson (1781-1840) en Niels Abel (1802-1829) deden meerdere pogingen, maar tevergeefs. Het werd duidelijk dat er concrete definities van de begrippen ‘continuïteit’ en ‘convergentie’ nodig waren om deze stelling te bewijzen [25, p. 297]. Cauchy’s definitie van convergentie van een reeks luidde: “Een reeks is een rij grootheden $u_0, u_1, u_2, u_3, \text{ etc } \dots$, die elkaar opvolgen aan de hand van een vastgelegde wet. Deze grootheden zelf zijn de verschillende *termen* van de reeks die wordt bekeken. Laat $s_n = u_0 + u_1 + u_2 + \dots + u_{n-1}$ de som zijn van de eerste n termen, waar n een willekeurig geheel getal is. Als de som s_n , voor toenemende waarden van n , een zekere limiet S benadert, dan heet de reeks *convergent*, en de limiet in kwestie heet de som van de reeks” [27, p. 159]. Cauchy gebruikte deze definitie in zijn bewijs voor de stelling van Fourier, maar ook dit bewijs bleek niet te kloppen. Cauchy nam in zijn bewijs aan dat wanneer $(u_k - v_k) \rightarrow 0$ als $k \rightarrow \infty$, er volgt dat wanneer $\sum u_k$ convergeert, $\sum v_k$ ook convergeert. Abel had al ingezien dat Cauchy’s bewijs niet kon kloppen, maar het was Johann Dirichlet (1805-1859) die het volgende tegenvoorbeeld gaf:

$$u_k = \frac{(-1)^k}{\sqrt{k}}, \quad v_k = \frac{(-1)^k}{\sqrt{k}} + \frac{1}{k},$$

waarbij $\sum u_k$ convergeert en $\sum v_k$ divergeert [24, p. 784]. Dirichlet ondernam in 1829 na het weerleggen van Cauchy’s bewijs een opvallende en belangrijke stap in het bewijzen van de stelling van Fourier: hij verwoordt voldoende voorwaarden voor convergentie. Dirichlet benoemde dat de functie f , om aan de stelling van Fourier te voldoen, een monotoon stijgende of dalende functie moet zijn, behalve op een eindig aantal punten in het interval $[-L, L]$, en continu moet zijn in dat interval, behalve in een eindig aantal punten [38, p. 4]. Er zijn veel verschillende karakterisaties van voorwaarden voor deze stelling in de literatuur, maar het is voor ons onderzoek niet noodzakelijk om deze verschillen in kaart te brengen.

De aanpak om de aannamen die worden gebruikt in kaart te brengen, past goed in de nieuwe werkwijze van de analyse die voornamelijk door Cauchy is opgezet. Dirichlet gaat echter nog een stap verder: hij beperkt de uitspraak van Fourier tot bepaalde voldoende voorwaarden, waarvoor de stelling zeker geldt. In plaats van de algemene geldigheid van de stelling na te willen streven, werd het langzamerhand belangrijker om pas uitspraken te doen over functies wanneer hier zorgvuldig goedgedefinieerde eigenschappen aan waren toegeschreven.

Na Cauchy en Dirichlet volgde een lange tijd waarin de fundamenteen van de analyse steeds kritischer onder de loep werden genomen. Dit ‘aritmeteringsprogramma’ [5, p. 608] heeft de basis gelegd voor veel van de wiskunde die wij nu gebruiken, waaronder bijvoorbeeld de ϵ -definitie van een limiet, afkomstig van Weierstrass (1872). De drang om te aritmeteren bereikte vanaf de tweede helft van de negentiende eeuw langzamerhand bijna de gehele wiskunde en zorgde er zelfs (indirect) voor dat er nieuwe wiskunde werd ontwikkeld. Een

voorbeeld hiervan zijn de quaternionen van Hamilton, die erg populair waren in Victoriaans Engeland, zoals we in hoofdstuk 4 en 5 nog zullen opmerken. Het loslaten van gevoelsmatig juiste aannames en stellingen zorgde ook voor een verhoogd abstractieniveau in de negentiende-eeuwse wiskunde. Ook de groepentheorie ontwikkelde zich in de negentiende eeuw, met grote spelers als Abel, Galois en Cayley. We moeten ons hierbij realiseren dat de groepentheorie zeker niet direct begon met de rigoureuze definities en stellingen die wij nu gewend zijn: de aritmetisering was immers een geleidelijk proces waarbij steeds beter werd gekeken naar de fundamentele die ten grondslag lagen aan de gebruikte wiskunde. Dit fenomeen is ook te zien aan de graaftheoretische isomeertelling van Cayley, waarin nauwkeurige definities veelal ontbreken en stellingen vaak zonder bewijs worden aangevoerd. We zullen hier verder naar kijken in hoofdstuk 5.

3 De zeven bruggen van Koningsbergen

Het probleem van de zeven bruggen van Koningsbergen (of: Königsberg) wordt door verschillende wiskundigen en geschiedkundigen gezien als het begin van de grafentheorie. Volgens dit verhaal werd Euler gevraagd of er een manier was om via zeven bruggen tussen twee eilanden van het stadje Koningsbergen, terug te keren naar de beginplek. Hieraan werden echter wel eisen gesteld: elk van de zeven bruggen moest gebruikt worden, maar precies één keer. Wanneer we dit probleem inderdaad beschouwen als begin van de grafentheorie, moeten we toegeven dat er een bescheiden probleem aan ten grondslag heeft gelegen: veel wiskundige gebieden, zoals de infinitesimaalrekening en de meetkunde, zijn grotendeels ontwikkeld omdat er behoefte was aan algemeen geldende uitspraken over bijvoorbeeld afstand, oppervlak of beweging, zoals we deels hebben opgemerkt in het vorige hoofdstuk. Het probleem van Koningsbergen lijkt in vergelijking hiermee niet meer dan een soort puzzel [42, p. 1]. Er wordt dan ook geloofd dat het probleem een vermakelijke bezigheid was voor de burgerij van het stadje [29, p. 572].

Het probleem met bekende verhalen zoals deze, is dat er eenvoudig onjuistheden doorverteld kunnen worden over het verhaal. In verschillende wiskundeboeken en -artikelen wordt bijvoorbeeld beweerd dat Euler een graaf heeft gemaakt van de situatie die hij voor zich had, met knopen als eilanden en zijden als bruggen tussen die eilanden (bijvoorbeeld in [37, p. 18], en het bekende handboek ‘Graph Theory’ van Frank Harary [23, p. 2]). Het blijkt echter dat Euler zelf nooit zo’n graaf getekend heeft [41, p. 199]. We kunnen ons aan de hand van deze realisatie dan ook afvragen in hoeverre Euler echt de fundamenten van de grafentheorie heeft gelegd. Ook kunnen we bekijken of er meer graaftheoretische problemen zijn bestudeerd naar aanleiding van het Koningsbergenprobleem van Euler. Als blijkt van niet, dan moeten we concluderen dat de invloed van Euler op de ontwikkeling van de grafentheorie slechts beperkt is geweest. De titel ‘grondlegger van de grafentheorie’ is dan wellicht niet geschikt. We zullen in dit hoofdstuk de vertaling van de primaire bronnen van Euler bekijken om hier een conclusie over te kunnen trekken.

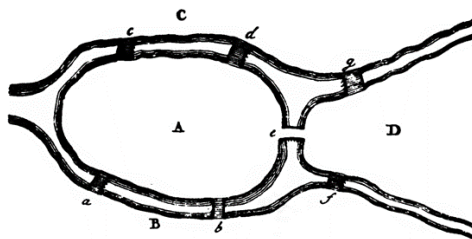
3.1 Het probleem van Koningsbergen

Leonhard Euler bespreekt het probleem van Koningsbergen in zijn artikel uit 1736, genaamd ‘Solutio problematis ad geometriam situs pertinens’, ofwel ‘De oplossing van het probleem met betrekking tot de meetkunde van plaats’. Uit de titel en de eerste alinea van het artikel, blijkt dat Euler het probleem ziet als ‘meetkunde van plaats’. Hij definieert dit als volgt: “Deze tak houdt zich bezig met alleen de bepaling van positie en haar eigenschappen; hier komen geen metingen of berekeningen aan te pas” [42, p. 3],[29, p. 573].

Euler beschrijft het probleem als volgt: in Koningsbergen is een eiland A en een rivier die daar omheen loopt en in twee takken is opgesplitst. Over deze riviertakken liggen zeven bruggen, a, b, c, d, e, f en g. De vraag is of men een route kan uitstippelen, zodanig dat elke brug precies één keer wordt gebruikt [42, p. 3]. Euler stelt zichzelf vervolgens een algemenere vraag, die gesteld kan worden voor elk soort opstelling van de rivier en elke hoeveelheid bruggen: kan men uitvinden of het wel of niet mogelijk is om elke brug precies één keer over te steken? Eén manier om het probleem van Koningsbergen op te lossen, is om alle mogelijke routes langs te gaan, maar Euler schrijft in zijn artikel dat hij ervan overtuigd is dat er een makkelijkere manier bestaat om dit voor een algemene situaties te onderzoeken.

3.1.1 Eulers bewijs

In zijn artikel bewijst Euler eerst dat de wandeling in Koningsbergen, die precies één keer over alle bruggen gaat, niet gemaakt kan worden. Dit bewijs wordt aangeleverd in een klein aantal stappen, waarbij hij benadrukt: “Mijn hele methode berust op de bijzonder handige manier waarop het oversteken van een brug weergegeven kan worden” [42, p. 4], [29, p. 574]. De hoofdletters A, B, C en D geven de stukken land aan die van elkaar worden gescheiden door de rivier (zie figuur 2). Wanneer iemand één van de bruggen oversteekt van A naar B (dit kan via brug a of brug b), dan wordt dit genoteerd als AB. Een oversteek van A naar D via B, wordt genoteerd als ABD, en bij deze wandeling zijn twee bruggen betrokken.



Figuur 2: Schematische voorstelling van het Koningsbergenprobleem, zoals in Euler's artikel (1736). Uit [29, p. 573].

Euler benadrukt verderop aan de hand van zijn notatie dat “de reis van de reiziger wordt genoteerd met een aantal letters dat één hoger ligt dan het aantal bruggen dat hij is overgestoken” [42, p. 4], [29, p. 575]. Hieruit volgt dat onze route, wanneer we de zeven bruggen elk één keer oversteken, uit acht letters moet bestaan. We zouden tegenwoordig zeggen dat om achtereenvolgens op k verschillende stukken land te komen, $k - 1$ bruggen genomen moeten worden. Moeten we alle zeven bruggen oversteken, dan komen we dus achtereenvolgens op $k + 1 = 8$ stukken land terecht. Zoals in figuur 2 te zien is, zijn er twee bruggen tussen A en B, twee bruggen tussen A en C, en is er één brug tussen A en D, één tussen C en D, en één tussen B en D. Met de bovenstaande redenering moeten, om elke brug over te steken, A en B twee keer naast elkaar staan in de route, evenals A en C. A en D, C en D, en B en D mogen slechts eenmaal in de route naast elkaar voorkomen. Euler reduceert het probleem nu tot het vinden van een rij met lengte acht, bestaande uit de letters A, B, C en D, met de bovengenoemde randvoorwaarden. Om te achterhalen of zo'n rij überhaupt bestaat, analyseert Euler eerst of het mogelijk is om de letters aan de hand van de eisen in zo'n rij neer te zetten.

Euler bedenkt bij deze vraag een eenvoudig voorbeeld, waarbij slechts twee stukken land, A en B, van elkaar worden gescheiden door een onvertakte rivier met een aantal bruggen. Stellen we dat er drie bruggen zijn tussen A en B, dan moet A tweemaal in onze route voorkomen: wanneer we in A beginnen, krijgen we immers de route ‘ABAB’, en wanneer we in B beginnen, krijgen we de route ‘BABA’. Vervolgens wordt in hedendaagse notatie geconcludeerd dat er voor n een oneven aantal bruggen, $(n + 1)/2$ keer een A in de route staat. Voor n een even aantal bruggen, staat er $\frac{n}{2} + 1$ keer een A in de route als die route in A begint, of staat er $\frac{n}{2}$ keer A in de route als dit niet zo is [41, p. 8].

De conclusie uit het voorbeeld voor het probleem van Koningsbergen is dus dat er drie keer een A in de route moet staan, omdat er $n = 5$ bruggen met A verbonden zijn. Met eenzelfde redenering zien we dat de letters B, C en D tweemaal moeten voorkomen in de route. Dit zou echter leiden tot een route die $3 + 2 + 2 + 2 = 9$ letters lang is. Dit vormt een tegenspraak met het feit dat de route een rij moet zijn van lengte 8. Euler heeft op deze manier aangetoond dat de gestelde wandeling in het stadje Koningsbergen niet kan worden gemaakt.

Na het bewijs van het probleem van Koningsbergen gaat Euler door met een gelijksoortig probleem met meer stukken land en meer bruggen. Euler geeft aan het eind van zijn artikel een drietal conclusies wat betreft het maken van een route onder de eerder genoemde voorwaarden [41, p. 205-206]:

1. Als er meer dan twee gebieden zijn waar een oneven aantal bruggen heenleidt, dan is een zodanige route onmogelijk.
2. Als het aantal bruggen echter voor precies twee gebieden oneven is, dan is zo'n route wel mogelijk als deze begint in een van de twee gebieden.
3. Als er geen gebieden zijn waar een oneven aantal bruggen heenleidt, dan kan zo'n route gemaakt worden vanaf elk begingebied.

Striktgenomen bewijst Euler in zijn artikel niets dat tot de laatste twee conclusies leidt. We kunnen in deze aanpak weer de achttiende-eeuwse doelgerichtheid herkennen: alleen de eerste conclusie is het antwoord op

het (gegeneraliseerde) probleem van Koningsbergen, en deze uitspraak heeft Euler dan ook bewezen in het artikel [42, p. 10].

3.2 Het eerste grafenprobleem?

De conclusies die Euler in zijn artikel over de zeven bruggen van Koningsbergen geeft, komen overeen met moderne graaftheoretische stellingen over zogenaamde ‘Eulerpaden’. Een Eulerpad is een pad (zie Appendix A voor een definitie) waarbij alle zijden van de graaf G precies één keer in de verzameling E voorkomen [23, p. 64]. Analoot aan de conclusies van Euler kunnen we dan ook via deze terminologie concluderen dat een graaf G met een Eulerpad precies nul of twee knopen van oneven valentie mag hebben. Andersom heeft elke samenhangende graaf G met nul of twee knopen van oneven valentie een Eulerpad.

We hebben al eerder opgemerkt dat een groot deel van de literatuur het begin van de grafentheorie en van de topologie toeschrijft aan Euler, op basis van zijn oplossing voor het probleem van Koningsbergen. We kunnen onzelf echter afvragen of dit wel gerechtvaardigd is. Allereerst zullen we een argument vóór deze uitspraak geven, die gebaseerd is op Eulers eigen beschrijving van het probleem. De definitie die Euler in het begin van het artikel geeft van ‘geometria situs’, ofwel ‘meetkunde van plaats’, komt namelijk overeen met een tegenwoordige definitie van de topologie: het bepalen van posities zonder gebruik te maken van afstanden of hoeken. Het is lastig om één precieze definitie te geven van de topologie, maar het feit dat Euler heeft ingezien dat het probleem van Koningsbergen opgelost kan worden zonder te kijken naar afstanden tussen stukken land, geeft inderdaad blijk van een topologisch inzicht.

Hoewel de topologie en de grafentheorie veel raakvlakken hebben, kunnen we ons afvragen of het dit ook direct betekent dat Euler het eerste graaftheoretische probleem heeft opgelost, en of Euler zich daar bewust van was. We hebben gezien dat Euler zelf geen graaf heeft getekend om het probleem van Koningsbergen op te lossen, maar het is twijfelachtig of het tekenen van een graaf een noodzakelijke voorwaarde is om te kunnen spreken van grafentheorie. Wat wel karakteristiek is aan de grafentheorie is de ‘algemeenheid’ van een graaf, zodat de knopen en de zijden een schare aan objecten kunnen voorstellen (zoals stukken land en bruggen), maar ook bestudeerd kunnen worden zonder een voorstelling bij deze objecten te hebben. Uit het artikel van Euler blijkt echter nergens dat het probleem van Koningsbergen als breder wordt gezien dan een probleem over stukken land en de bruggen daartussen. De zeven bruggen van Koningsbergen is in de moderne optiek een grafenprobleem, maar andersom is het niet duidelijk dat Euler zelf het Koningsbergenprobleem als deel van een groter geheel van graaftheoretische problemen zag. Om deze reden moeten we oppassen met de uitspraak dat Euler met het probleem van Koningsbergen de grondlegger van de grafentheorie is geweest.

Een andere belangrijke factor om te onderzoeken is de impact die Euler met de oplossing van het Koningsbergenprobleem heeft gehad op de verdere ontwikkeling van de grafentheorie. Uit de literatuur blijkt dat het algemene bewijs van de laatste twee in 3.1 benoemde conclusies van Euler toe te schrijven is aan Carl Hierholzer, maar dit bewijs werd pas in 1873, ruim honderd jaar na het artikel van Euler, uitgebracht [42, p. 11]. Daarnaast is het bekend dat Hierholzer helemaal niet op de hoogte was van het werk van Euler en dat er pas in 1851 een Franse vertaling kwam van het Koningsbergenprobleem - het eerste echte signaal dat Eulers artikel door iemand buiten Koningsbergen was opgemerkt [42, p. 12]. We kunnen ons aan de hand hiervan afvragen of Eulers Koningsbergenprobleem dus wel baanbrekend genoemd kan worden, als blijkt dat het artikel weinig invloed heeft gehad. We zullen hier nader op ingaan wanneer we verderop in dit onderzoek een beter beeld hebben gekregen van de ontwikkeling van de chemische grafentheorie.

4 Chemische structuurtheorie in de 18e en 19e eeuw

In het vorige hoofdstuk hebben we geanalyseerd in hoeverre Euler met het probleem van Koningsbergen kan worden gezien als grondlegger van de grafentheorie, zoals in veel bronnen wordt beweerd. Om onze conclusie, die wij grotendeels aan de hand van de wiskunde hebben getrokken, meer kracht bij te zetten, is het van belang dat we ook kijken naar de ontwikkeling van de structuurtheorie in de scheikunde rond deze tijd. Om te kunnen begrijpen in hoeverre de scheikundige structuurtheorie en grafentheorie naast elkaar, of juist los van elkaar zijn ontwikkeld, zullen we in het volgende stuk ingaan op de ontdekking en de weergave van moleculen vanaf de tijd van Euler.

Voor basisbegrippen uit de scheikunde wordt verwezen naar Appendix B: begrippen uit de scheikunde.

4.1 De beginselen van de atoomtheorie

De Verlichting en de internationale wetenschappelijke academiën die zo betekenisvol zijn gebleken voor de wiskunde van de achttiende eeuw, hebben ook voor de scheikunde belangrijke gevolgen gehad. Hoewel we ‘de scheikunde’ misschien toen nog niet als zelfstandig ontwikkelde wetenschap kunnen zien, wordt wel duidelijk dat er rond deze tijd steeds meer aandacht komt voor de hypothese³ dat materie is opgebouwd uit kleinere deeltjes.

Antoine Lavoisier (1743-1794), een tijdgenoot van Euler, wordt ook wel gezien als de grondlegger van de moderne scheikunde. Hiermee wordt bedoeld dat de theorieën van de alchemie, die voornamelijk gingen over de magische creatie van waardevolle stoffen, plaats maakten voor theorieën die werden ondersteund door experimenten [22, p. 340]. Lavoisier heeft in deze tijd dan ook experimenteel de aanwezigheid van het atoom zuurstof bij verbranding vastgesteld. Deze empirische aanpak van de wetenschap was typisch voor de achttiende eeuw, zoals we ook al hebben gezien in het hoofdstuk 2. Het verschijnsel dat er in de tijd van Lavoisier in een rap tempo een grote hoeveelheid tot dan toe onontdekte elementen werd gevonden, kunnen we dan ook goed in de context van de achttiende eeuw plaatsen.

Aan de hand van deze snelle ontwikkelingen stelde John Dalton (1766-1844) zijn zogenaamde ‘atoomtheorie’ op. Het gaat te ver voor deze bespreking om te achterhalen hoe Dalton tot deze theorie kwam, maar het is wel belangrijk voor onze analyse om te weten dat hij hiertoe is geïnspireerd door niemand minder dan Isaac Newton [31, p. 129]. De invloed van Newtons ideeën was in de achttiende eeuw, voornamelijk in Groot-Britannië, in nagenoeg elke natuurwetenschap zichtbaar. Dalton verwees in zijn werken vaak naar Newton en was zelfs een fan van Newton te noemen. Dalton ging voornamelijk aan de slag met een propositie uit Newtons ‘Principia’ over hydrostatica: We nemen aan dat we een gas hebben met zelfafstotende, stationaire deeltjes en dat dit gas voldoet aan de wet van Boyle - het volume en de druk van het gas hebben een omgekeerd evenredig verband. Dan moeten de afstotende krachten tussen twee deeltjes omgekeerd evenredig zijn met de afstand tussen de deeltjes [31, p. 128]. Dalton concludeerde hieruit onder andere dat wanneer we in de bovenstaande situatie zitten waarin atomen elkaar afstoten als de afstand ertussen kleiner wordt, een molecuul wel uit zo weinig mogelijk dezelfde elementen moet bestaan. Water kreeg aan de hand van deze redenering de molecuulformule HO in plaats van H₂O. Hoewel dit resultaat van de toepassing van Newtons theorie dus niet overeenkomt met onze hedendaagse kennis, past de drang om wiskundige ideeën toe te passen op andere wetenschappen goed in het beeld dat we in hoofdstuk 2 van de achttiende eeuw hebben gekregen. De atoomtheorie die Dalton uiteindelijk, deels aan de hand van deductie en deels via empirie in 1803 opstelde, bestond uit de volgende overtuigingen [1]:

1. Elementen bestaan uit ondeelbare kleine deeltjes (atomen).
2. Alle atomen van hetzelfde element zijn identiek; verschillende elementen hebben verschillende typen ato-

³Het is belangrijk om ons bewust te zijn van het feit dat het bestaan van atomen, ook tijdens de ontwikkeling van de structuurtheorie, veelal nog als een hypothese werd gezien. Naarmate er meer en betere experimenten werden gedaan gedurende de negentiende eeuw, werd het concept ‘atoom’ steeds tastbaarder. Een uitgebreide analyse van dit punt valt buiten dit onderzoek.

men.

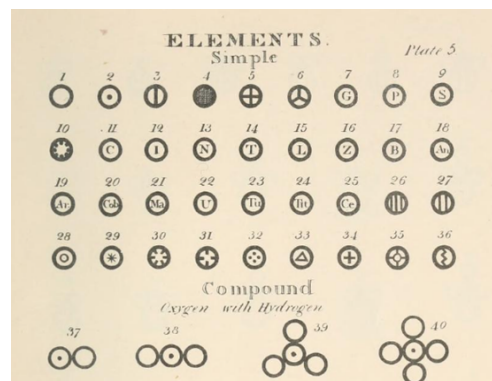
3. Atomen kunnen noch gecreëerd, noch vernietigd worden.

4. ‘Samengestelde elementen’ (ofwel verbindingen) worden gevormd wanneer atomen van verschillende elementen samenkomen in eenvoudige verhoudingen (ook wel ‘stoichiometrie’), om ‘samengestelde atomen’ (ofwel moleculen) te vormen.

Aan de hand van de vierde uitspraak kwam Dalton tot de conclusie dat er bepaalde vastgestelde gewichten zijn die bij een atoomsoort horen [6, p. 3], wat rekenen met atoomgewichten enorm vergemakkelijkte. Ook zorgde de atoomtheorie voor de notie dat ‘samengestelde elementen’, ofwel moleculen, steeds met eenzelfde structuurformule konden worden weergegeven die afhankelijk was van de stoichiometrische verhoudingen. Hoewel deze stoichiometrische verhoudingen door Dalton vaak verkeerd werden gebruikt vanwege het eerdergenoemde misverstand over het gebruik van Newtons theorie, had de atoomtheorie grote invloed op scheikundigen als Amedeo Avogadro (1776-1856) die wel de juiste conclusies trokken.

De weergave die Dalton gebruikte voor atomen en ‘samengestelde elementen’, kwam overeen met zijn beeld van atomen: bolletjes, waartussen bepaalde fysisch-chemische krachten een rol speelden. Hoewel Dalton en tijdgenoten ervan op de hoogte waren dat ze te maken hadden met driedimensionale objecten [36, p. 6], beeldden zij de elementen waarschijnlijk eenvoudigheidshalve af als cirkels.

Onderin figuur 3 zien we een vier van deze weergaven, waarbij direct twee dingen opvallen. Ten eerste zien we nog geen lijntjes of anderszins symbolen die de fysisch-chemische krachten tussen de elementen zouden kunnen weergeven. De interacties zijn eigenlijk alleen te zien als de grensvlakken van de cirkels die de elementen moeten voorstellen. Ten tweede zien we nog geen begrip van valentie terug in de afbeeldingen van Dalton. Dit is te zien aan het feit dat in de onderste regel steeds een extra waterstofatoom wordt toegevoegd aan het centrale zuurstofatoom, zonder dat er wat verandert aan het molecuul. Het is logisch dat Dalton niet stilstond bij ladingen, aangezien het begrip ‘elektron’ pas aan het eind van de negentiende eeuw werd geïntroduceerd, maar blijkbaar dacht Dalton dat het ‘samengestelde element’ met één zuurstofatoom en vier waterstofatomen, dat extreem instabiel is, evenveel bestaansrecht heeft als H_2O of OH (OH^- met de tegenwoordige kennis). Ook valt op dat Dalton de waterstofatomen steeds op de grootst mogelijke afstand van elkaar plaatst rond het zuurstofatoom. Dit kan te maken hebben met de achterliggende theorie van Newton over afstoting tussen deeltjes.



Figuur 3: Daltons weergave van elementen en samengestelde elementen (onderste vier weergaven): zuurstof met een toenemend aantal atomen waterstof. Uit Daltons boek ‘A new system of chemical philosophy’ (1808) [13, p. 561].

De notie dat een centraal koolstofatoom met vier waterstofatomen eromheen een tetraëdrische structuur heeft, wordt pas in 1875 bekend onder van 't Hoff. Dit heeft, zoals we later zullen zien, een enorme impact gehad op het begrip stereoisomerie. Dalton verwijst wel naar de driedimensionale structuur van de elementen, maar bekijkt het molecuul zelf alleen in het platte vlak.

4.2 Structuurisomerie

In 1852, een kleine vijftig jaar nadat Dalton zijn atoomtheorie had ontwikkeld, introduceerde Edward Frankland (1825-1899) het begrip valentie [36, p. 13]. Dit begrip geeft voor elk afzonderlijk element weer hoeveel elektronen het element nog mist - en dus hoeveel bindingen het element aan moet gaan - om in de edelgasconfiguratie te komen.

Dit begrip is algemeen toepasbaar op elk element, maar kreeg pas echt de aandacht toen de tetravalentie

van koolstof werd vastgesteld. Er was, en er is nu nog steeds veel onenigheid over de echte ontdekker van dit fenomeen. Dit is moeilijk te bepalen, aangezien Friedrich August Kekulé (1829-1896) en Archibald Scott Couper (1831-1892) in 1852 onafhankelijk van elkaar artikelen uitbrachten die specifiek ingingen op de tervalentie van koolstof.

In het artikel van Kekulé wordt de tervalentie van koolstof verwoord als ‘het hebben van vier chemische eenheden’, dat geïllustreerd kan worden aan de hand van methaan, CH_4 . Een conclusie die hieruit voortvloeit, maar die wellicht in de negentiende eeuw niet zo erg voor de hand lag als nu, is het concept van ketenvorming van koolstof. Hierdoor kon worden ingezien dat C_2 hexavalent (zeswaardig) is, C_5 dodecaivalent (twaalfwaardig) en C_n $(2n + 2)$ -waardig [28, p. 39]. We zullen later zien dat de beginselen van de (chemische) grafentheorie gebaseerd zijn op het vinden van structuurisomeren aan de hand van deze formule (of iets specifieker, de structuurformule for alkanen: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$).

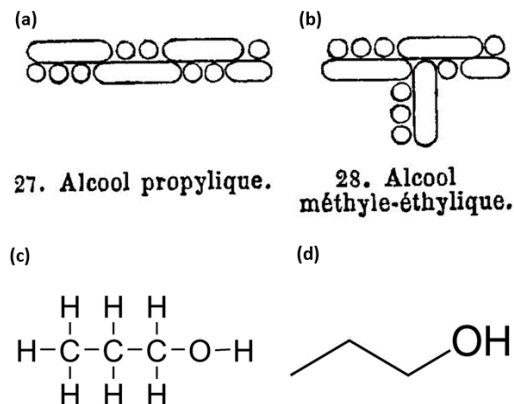
In figuur 4a is Kekulé’s structuurformule voor propaan-1-ol weergegeven uit zijn boek ‘Lehrbuch der organischen Chemie’ uit 1861 [42, p. 57]. Het begrip van valentie is duidelijk verwerkt in deze structuren: de breedte van het balkje geeft aan welke valentie het desbetreffende atoom heeft, waarbij een bolletje een valentie van één aangeeft. We kunnen echter opmerken dat er meerdere elementen zijn met dezelfde valenties, waardoor het niet duidelijk is welk element er precies bedoeld wordt met een balkje. Zo hebben zuurstof en zwavel bijvoorbeeld allebei een valentie van vier. Het wordt dus niet duidelijk uit Kekulé’s weergave of met een balkje van twee bolletjes breed een zuurstof- of een zwavelatoom wordt bedoeld.⁴ Ook lijkt het in figuur 4a alsof het ‘tweede’ koolstofatoom chemisch verbonden is met vier waterstofatomen: het balkje dat koolstof voor moet stellen, staat namelijk in contact met vier bolletjes die waterstofatomen moeten voorstellen. Kijken we naar figuur 4c, dan zien we dat het tweede koolstofatoom slechts chemisch verbonden is met twee waterstofatomen. Dit komt ook overeen met de valentie van koolstof, namelijk 4. Dit maakt de structuren van Kekulé, zeker tegenwoordig, lastig om te interpreteren. We zullen verderop in dit hoofdstuk ingaan op de voorstelling die de eerste structuurtheoretici hadden bij deze verbindingen tussen atomen.

4.2.1 Alexander Crum Brown

Hoewel valentie dus erg belangrijk is geweest in de ontwikkeling van de structuurtheorie, - een vast aantal bindingen per element gaf een duidelijke houvast bij het tekenen van de structuur - geven Kekulé’s structuren nog geen verklaring voor structuurisomerie. Het concept van gelijksoortige stoffen met verschillende fysisch-chemische eigenschappen was al bekend vanaf 1830: steeds meer onderzoekers toonden aan dat twee stoffen met een gelijke molecuulformule, bijvoorbeeld verschillende smeltpunten konden hebben. Organisch chemicus Alexander Crum Brown (1838-1922) introduceerde in 1861 in zijn proefschrift structuurformules die erg lijken op de structuurformules die wij tegenwoordig gebruiken [28, p. 46], en legt in zijn artikel van 1864 uit hoe deze formules geïnterpreteerd moeten worden. Uit deze twee publicaties van Crum-Brown kunnen we twee hoofdredenen halen waarom hij zijn nieuwe notatie heeft geïntroduceerd.

De eerste aanleiding kunnen we duidelijk terugzien in Crum Browns publicatie (waarschijnlijk zijn proefschrift) van 1861, die overigens pas in 1879 is gepubliceerd. Op de laatste paar pagina’s bespreekt hij

⁴In het algemeen geldt dit probleem voor alle elementen in eenzelfde kolom (of: groep) van het periodiek systeem: deze elementen hebben dezelfde elektronenconfiguratie in de valentieschil.

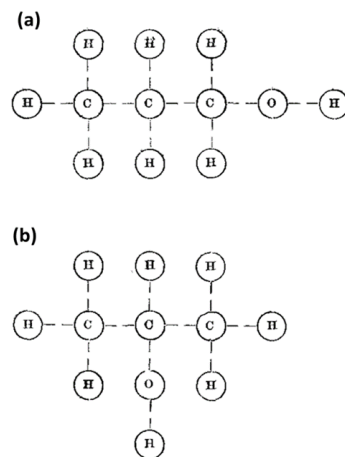


Figuur 4: Structuren van alcoholen. (a): Notatie van Kekulé voor propaan-1-ol. (b): Notatie van Kekulé voor propaan-2-ol. (c): Uitgeschreven moderne notatie van propaan-1-ol, (d): Verkorte moderne notatie van propaan-1-ol. (a) en (b) zijn afkomstig uit Kekulé’s ‘Lehrbuch der organischen Chemie’ (1861).

uitspraken die Kekulé recentelijk had gedaan. Om niet te diep op de scheikunde in te gaan, vatten we deze claim als volgt samen: de basiciteit van een stof is volgens Kekulé afhankelijk van de afstand tussen de zuurstofatomen en de waterstofatomen. Crum Brown maakt duidelijk dat hij moeite heeft met de weergave van Kekulé, omdat het lijkt alsof een zuurstofatoom meer bindingen kan hebben dan zijn valentie toelaat [6, p. 18]. We kunnen dit zelf ook zien in figuur 4a: het zuurstofatoom lijkt met twee waterstofatomen verbonden te zijn, terwijl dit er in werkelijkheid maar één is, zoals blijkt uit figuur 4c. De notatie van Kekulé suggereert hiermee dat de valentie van zuurstof drie in plaats van twee is. Crum Brown maakt daarom aangepaste structuurformules die dit probleem niet hebben. Hij benadrukt echter wel duidelijk dat zijn structuren ook niet de juiste representaties hoeven te zijn: “Of course I do not intend it to be supposed that this represents correctly, or even more correctly than Kekulé’s method does, the actual arrangement of the atoms, but it is at least as probable; and all that I wish to show is, that his is not the only possible arrangement” [6, p. 18]. In figuur 5a is Crum Browns weergave voor propaan-1-ol weergegeven. Vergelijken we deze structuur met die uit figuur 4c, dan zijn we dat de twee bijna identiek zijn. Ook wordt duidelijk uit figuur 5a dat Crum Brown twee bindingen meegeeft aan het zuurstofatoom, iets wat dus niet goed te lezen was uit Kekulé’s structuur voor propaan-1-ol.

In zijn proefschrift gebruikt Crum Brown echter nog vaak een notatie die erg lijkt op die van Kekulé, en hij gebruikt slechts wanneer het echt nodig is zijn nieuwe notatie [6]. Dit verandert in het artikel uit 1864, getiteld ‘On the Theory of Isomeric Compounds’ [7]. Hier wordt duidelijk dat de tweede, en meest belangrijke reden voor het invoeren van nieuwe structuurformules uit de isomerie komt. Zoals we al hebben opgemerkt, bestond het concept (structuur)isomerie al zo’n dertig jaar. Er waren echter tot Crum Browns werk weinig pogingen gedaan om structuurisomerie te verklaren, en nog minder om het aantal isomeren in kaart te brengen. Hoewel Crum Brown zich ook niet in het bijzonder met dat laatste bezig heeft gehouden, heeft hij wel geprobeerd om een wiskundige veralgemenisering van zijn scheikunde te maken, waarin moleculen als operand werden gezien en bepaalde reacties als operator [15, p. 374]. Deze wiskundige neiging van Crum Brown kunnen we deels herleiden naar zijn omgeving: familieleden en collega’s van Crum Brown waren veelal natuur- en wiskundigen. Verderop in dit hoofdstuk zullen we nader bekijken hoe Crum Brown zelf invloed heeft gehad op vroege ontwikkelingen in de topologie in de negentiende eeuw.

In ‘On the theory of isomeric compounds’ geeft Crum Brown een schare aan voorbeelden van isomere structuren, waaronder die van propaan-1-ol en propaan-2-ol (zie figuur 5) [7, p. 712-713]. We zien in figuur 5 duidelijk dat het zuurstofatoom slechts met een enkel waterstofatoom en één koolstofatoom is verbonden, in tegenstelling tot wat we bij Kekulé zien. Ook wordt uit figuur 5 duidelijk dat het zuurstofatoom bij propaan-1-ol aan een ander koolstofatoom is verbonden dan het zuurstofatoom bij propaan-2-ol. In Kekulé’s structuren konden we dit niet zien: bij zowel propaan-1-ol (figuur 4a) en propaan-2-ol (figuur 4b) lijkt het dat het zuurstofatoom aan het rechter koolstofatoom zit. Door de weergave van Crum Brown kunnen we dus duidelijk zien dat de structuurisomerie hier afhangt van het koolstofatoom waar het waterstofatoom aan vast zit, iets wat niet duidelijk wordt uit de structuren van Kekulé. Crum Brown geeft hiermee een visuele verklaring voor iets wat experimenteel al was vastgesteld. Na enige weerstand van onder andere Kekulé, werden Crum Browns structuren dan ook snel opgepakt door andere chemici [36, p. 12]. Naar aanleiding van de nieuwe structuren kon men nu gemakkelijker, dat wil zeggen zonder experimenten uit te hoeven voeren, achterhalen hoe isomeren van een molecuul er uit zouden kunnen zien. Als gevolg daarvan kwam de natuurlijke vraag naar boven hoeveel isomeren er van een bepaald molecuul bestonden, wat onder andere leidde tot de isomeertelling van Arthur Cayley, zoals we later nog uitgebreid zullen zien. Ook valt uit figuur 5 op dat de structuurformules van Crum Brown erg lijken op grafen. Het zal dan ook geen verrassing zijn dat we verderop zullen zien dat Cayley zijn isomeertelling op graaftheoretische principes baseert.



Figuur 5: Crum Browns structuren voor propaan-1-ol (a), en propaan-2-ol (b). Uit [7, p. 712-713].

We hebben hierboven gezien dat er een relatief snelle ontwikkeling op het gebied van de structuurtheorie heeft plaatsgevonden: in 1800 stond de atoomtheorie van Dalton nog in de kinderschoenen en rond 1860 ontwierp Crum Brown al structuren die overeenkomen met de structuren die wij tegenwoordig gebruiken. Het is interessant om te kijken naar de interpretatie die de negentiende eeuwse chemici gaven aan de structuren van Crum Brown, omdat deze afwijkt van de moderne interpretatie. De verbindingen tussen de atomen die we in de structuren zien, werden opgevat als algemeen scheikundige, danwel elektrostatische interacties, maar het idee dat een structuurformule ook echt de fysieke plaatsen van atomen binnen een molecuul kon weergeven, kwam een stuk later. We moeten de structuurformules van Crum Brown dan ook niet a priori interpreteren als ‘gelijk’ aan de onze, omdat Crum Brown hier misschien wel een heel andere interpretatie bij had. In het volgende deel van dit hoofdstuk zullen we stilstaan bij het verschil tussen deze ‘topologische’ en ‘fysieke’ posities van atomen binnen een structuurformule, zodat we het verband kunnen bekijken tussen de opkomst van de topologie in de negentiende eeuw en de chemische structuurtheorie.

4.3 Interacties tussen de topologie en de structuurtheorie

Het ligt niet direct voor de hand om de relatie tussen de chemische structuurtheorie en het ontstaan van de topologie te leggen. Pas wanneer we inzien dat de interpretatie van structuurformules niet altijd dezelfde is geweest als die van tegenwoordig, kunnen we de wederzijdse invloeden van de twee vakgebieden gaan bekijken. De weergave van atomen was voor 1874, zoals we later zullen zien, zodanig, dat een verbindingslijntje of het raakvlak van twee atomen een chemische verbinding, of affiniteit tussen atomen voorstelde. Hierbij werd verondersteld dat niets wordt gezegd over de werkelijke positie van atomen ten opzichte van elkaar. Langzamerhand veranderde dit beeld echter: een verbinding werd niet slechts gezien als een chemische verbinding, maar de chemische nabijheid (via intramoleculaire krachten) van atomen binnen een molecuul begon men ook op te vatten als representatie van de plaats van atomen ten opzichte van elkaar binnen dat molecuul. We zullen in het volgende stuk bekijken op welke manier het idee van chemische, ofwel topologische posities van atomen binnen een molecuul, belangrijk is geweest bij het ontwikkelen van de chemische graaf.

Om te kunnen spreken van ‘topologische posities’ versus ‘fysieke posities’ van atomen binnen een molecuul, moeten we eerst een definitie aan deze begrippen geven. Deze definities liggen niet vast, en we moeten ons dan ook realiseren dat in verschillende bronnen verschillende definities gegeven kunnen worden. Met de ‘topologische’ positie van een atoom binnen een molecuul bedoelen wij hier de positie die tot stand komt aan de hand van verbindingen met andere atomen, zonder hieraan lengten of hoeken toe te schrijven. Deze verbindingen komen tot stand door fysisch-chemische interacties en worden daarom ook wel chemische posities genoemd. Onder de ‘fysieke’ positie van een atoom binnen een molecuul, wordt de daadwerkelijke positie van een atoom in de ruimte verstaan, waarbij niet zozeer de verbindingen van atomen met elkaar van belang zijn, maar eerder de afstanden en hoeken tussen deze atomen. Deze twee genoemde definities worden vanzelf duidelijker wanneer we gaan kijken naar het gebruik ervan in de negentiende eeuwse structuurtheorie. In de literatuur worden geen duidelijke conclusies getrokken over het gebruik van fysieke, danwel topologische posities in de negentiende-eeuwse structuurchemie. Sterker nog: veelal worden de definities van deze begrippen niet expliciet benoemd, zodat het lastig is om de literatuur met elkaar te vergelijken. We zullen in het volgende stuk dan ook voornamelijk onze eigen conclusies trekken. We moeten hierbij voortdurend in ons achterhoofd houden dat het onderscheid fysiek-topologisch tegenwoordig duidelijker is dan in de tijd van Kekulé.

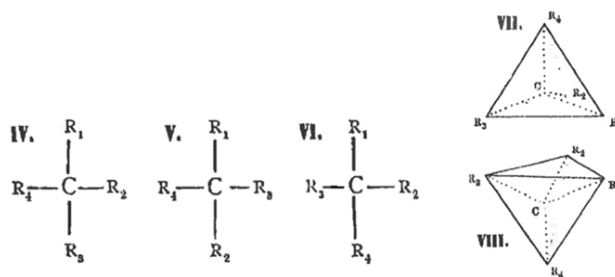
4.3.1 Topologische positie wordt fysieke positie

In de literatuur verschillen de meningen over het precieze moment waarop duidelijk werd dat een chemische structuur ook de fysieke posities van atomen in een molecuul kon weergeven. Sommige schrijvers beweren dat Kekulé de eerste was die dit inzag [36, p. 8]. Uit primaire bronnen blijkt echter dat Kekulé niet zeker was of hij nou de topologische of de fysieke structuur van de moleculen beschreef [30, p. 47], maar uit Kekulé’s publicaties wordt wel duidelijk dat hij zeker stilstond bij dit verschil [36, p.8]. We hebben hiervoor gezien dat uit Kekulé’s structuren niet blijkt dat hij zich bewust is van de fysieke posities van de atomen binnen een molecuul: het zuurstofatoom van propaan-1-ol wordt immers naast twee waterstofatomen getekend, terwijl

deze slechts met één waterstofatoom verbonden kan zijn. Tijdgenoot en rivaal van Kekulé, Alexander Butlerov (1828-1886), geeft toe: “We weten niet welk verband er bestaat tussen de relatieve chemische effecten van de atomen binnen een samengesteld molecuul, en hun relatieve mechanische posities” [30, p. 35]. Iemand die wel zeker was over het feit dat een molecuulstructuur niet de fysieke posities van atomen weer kon geven, was Crum Brown. Een paar jaar na de structuren van Kekulé uit figuur 4, zegt hij hierover het volgende in zijn ‘On the theory of isomeric compounds’ (1864): “I may here shortly explain the graphic notation which I employ to express constitutional formulae, and by which, it is scarcely necessary to remark, I do not mean to indicate the physical, but merely the chemical position of the atoms” [7, p. 708]. Brown maakt hier dus duidelijk dat het zelfs een onredelijke gedachte is dat zijn structuren ook de fysieke posities van de atomen aan zouden geven. Het is overigens bekend dat Crum Brown zich in een omgeving bevond waar topologie een belangrijke rol speelde, waarover later meer. Dit kan een reden zijn geweest voor Crum Browns opvattingen over de topologische plaats van atomen binnen een molecuul.

Het is zeer aannemelijk dat Nederlander Jacobus Henricus van 't Hoff in 1874 pas echt ging kijken naar de fysieke ligging van atomen ten opzichte van elkaar in een molecuul. Het korte artikel waarin van 't Hoff dit probleem aansnijdt, heet: ‘Voorstel tot uitbreiding der tegenwoordig in de scheikunde gebruikte structuurformules in de ruimte: benevens een daarmee samenhangende opmerking omtrent het verband tusschen optisch actief vermogen en chemische constitutie van organische verbindingen’ [39]. In de titel wordt direct duidelijk dat van 't Hoff voorstelt om moleculen niet in het platte vlak te bekijken, maar in drie dimensies. Van 't Hoff geeft ook een duidelijke aanleiding voor het bedenken van deze theorie: “Meer en meer blijkt, dat de tegenwoordige constitutiefomules niet in staat zijn enkele isomerie gevallen te verklaren; wellicht is dit te wijten aan het ontbreken eener meer bepaalde uitspraak omtrent de werkelijke ligging der atomen” [39, p. 3]. Aan de hand van het voorbeeld van $CR_1R_2R_3R_4$, een koolstofatoom met vier verschillende univalente restgroepen, telt van 't Hoff dat er twee verschillende isomeren van dit molecuul bestaan in plaats van drie, zoals eerder gedacht, wanneer wordt uitgegaan van een molecuul in een plat vlak. Kijken we namelijk naar figuur 6V en 6VI, en beelden we onszelf in dat de restgroep R_1 naar boven wijst, dan zien we dat de twee structuurformules in elkaar overgaan wanneer de onderste drie restgroepen gedraaid worden. Wat in het platte vlak dus isomeren leken, zijn in werkelijkheid dus geen isomeren, maar gewoon dezelfde stof. De twee stoffen die overblijven, afgebeeld in figuur 6VII en 6VIII, zijn zogenaamde stereoisomeren - stoffen die niet in samenstelling verschillen, maar die wat betreft ordening van de zijgroepen wel verschillen. Dit is dus geen vorm van structuurisomerie.

Zowel Kekulé als Butlerov hebben zich ook bezig gehouden met driedimensionale moleculen, maar hier bleek nergens uit dat ze werden opgevat als echt fysiek voorkomende objecten: ze fungeerden meer als didactisch middel [28, p. 50]. Aan de hand van het tetraëdermodel van van 't Hoff kon berekend worden dat er hoeken van $109,5^\circ$ graden tussen de verbindingslijnen tussen de atomen bestonden. Daarnaast werden de verbindingslijnen nu echt gezien als fysieke afstanden tussen twee atomen, zodat er een afstandseenheid aan kon worden toegeschreven (Ångström, ofwel 0,1 nanometer, een eenheid die nu nog steeds voor intramoleculaire afstanden wordt gebruikt).



Figuur 6: Weergave van isomeren van $CR_1R_2R_3R_4$, volgens de oude theorie (IV, V en VI) en volgens de nieuwe theorie van van 't Hoff over moleculen in de ruimte (VII en VIII) [39].

We kunnen de gevolgen van de bovenstaande interpretaties van fysieke versus topologische posities in kaart brengen door te kijken naar de eerste chemische grafen, gemaakt door Arthur Cayley (1821-1895). Cayley kwam in 1857 met de theorie over het tellen van bomen, nog losstaand van de structuurchemie, terwijl Crum Brown, met wie Sylvester contact had, in 1864 nog duidelijk benadrukte dat de atomen slechts een topologische betekenis hadden in het molecuul. Pas in 1874 en 1875 heeft Cayley zijn theorie over bomen toegepast

op chemische structuurisomeren. Hoewel van 't Hoff in 1874 zijn werk over stereoisomeren publiceerde met de fysieke interpretatie van atomen binnen een molecuul, is het niet aannemelijk dat Cayley hier veel mee deed. Cayley was namelijk geïnteresseerd in het tellen van structuurisomeren, niet stereoisomeren⁵. We weten uit de werken van Cayley dat hij goed op de hoogte was van de tetravalentie van Kekulé [9], [11]. Dit zullen we uitgebreider bekijken in hoofdstuk 5. Gezien de tijdsgeest waarin onder andere Arthur Cayley zijn isomeertelling ontwikkelde, zouden we aan de hand van het bovenstaande voorzichtig kunnen concluderen dat Cayley een topologische opvatting had van atomen binnen een molecuul. Wanneer we de definitie van topologische weergave weer bekijken, zien we ook dat hier niet gekeken wordt naar afstanden en hoeken tussen elementen in een molecuul. Dit komt overeen met de manier waarop Cayley zijn isomeertelling uitvoerde aan de hand van bomen. In deze chemische grafen zijn namelijk geen gewichten toegeschreven aan de zijden, iets wat zou duiden op een opvatting van intramoleculaire afstanden.

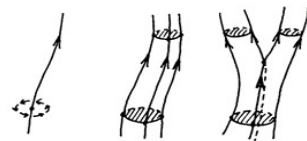
4.3.2 De vortex atoomtheorie

Zoals eerder is opgemerkt, bevond Crum Brown zich ten tijde van zijn werk in de structuurtheorie in kringen waarbij de topologie een populair nieuw wiskundig vakgebied was. We zullen hieronder bekijken hoe de knopentheorie, een deelgebied van de topologie, zich gedurende die tijd ontwikkelde.

In 1858 publiceerde Hermann von Helmholtz een artikel over vortexbewegingen in vloeistof - de zogenaamde 'Wirbelbewegung' [15, p. 311]. Von Helmholtz concludeerde dat er op sommige punten van een perfecte vloeistof - een vloeistof zonder wrijving - infinitesimale rotaties optreden. Hij definieerde de zogenaamde vortexlijn, een lijn langs de rotatieas, en een vortexfilament, een cilinder die bestaat uit gebundelde vortexlijnen [26, p. 36]. Vanuit deze definities stelde von Helmholtz dat vortexfilamenten in een perfecte vloeistof een gesloten ring vormen, de zogenaamde 'vortex', en dat deze ringen door de vloeistof propageren, totdat ze worden tegengehouden (zie figuur 7). Peter Guthrie Tait (1831 - 1901) was erg onder de indruk van de resultaten van von Helmholtz, en breidde de vortextheorie verder uit door middel van zijn kennis van de quaternionen van Hamilton.⁶

Rond de tijd waarin von Helmholtz en Tait de theorie over vortexbewegingen uitbreidden, was in de scheikunde de atoomtheorie een populair onderwerp. Naar aanleiding van Daltons atoomtheorie uit begin 1800, kwamen er steeds meer afzonderlijke atoomtheorieën, voornamelijk van wetenschappers die niet geloofden dat atomen zich echt in de fysieke wereld konden bevinden. Een van deze wetenschappers was William Thomson (1824-1907).

Thomson was meer geneigd om te denken dat wat men 'atomen' noemde, deformaties in een continue fase waren in plaats van de bolletjes die Dalton voor zich zag [26, p. 35]. De continue fase noemde Thomson 'ether' en de deformaties zag hij voor zich als rimpelingen in die ether. Het verband tussen de atoomtheorie en de theorie over vortexbewegingen werd in 1867 gelegd door Tait, die een experiment bedacht om Thomsons ideeën meer kracht bij te zetten. Hiertoe gebruikte Tait twee dozen met in elk een gat aan de voorkant en een diafragma van rubber aan de achterkant. In de dozen bevond zich magnesiumsulfaat, wat een dikke witte rook produceerde. Wanneer tegen het diafragma op de achterkant van de doos werd geslagen, verschenen witte rookkringen uit de doos. De twee dozen konden in een zodanige hoek ten opzichte van elkaar worden gezet, dat de rookkringen uit beide dozen elkaar kruisten, maar hierbij niet



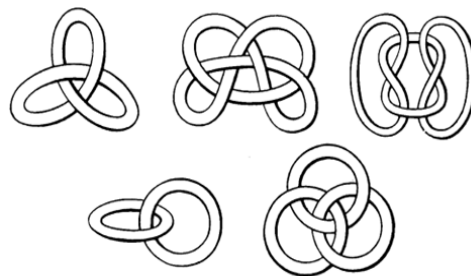
Figuur 7: Vortexlijnen, -filamenten en een propagerende vortex door een vloeistof. Uit [15, p. 313].

⁵Het aantal stereoisomeren (of specifieker: enantiomeren) is overigens te berekenen door het aantal asymmetrische koolstofatomen te tellen, waarbij een asymmetrisch koolstofatoom een koolstofatoom is met vier verschillende zijgroepen. Zijn er n asymmetrische koolstofatomen binnen een molecuul, dan zijn er maximaal 2^n enantiomeren van het molecuul mogelijk.

⁶De Ierse wiskundige Sir William Rowan Hamilton introduceerde rond 1843 het begrip 'quaternion'. Hij definieerde een quaternion q als de som van een scalar q_0 en een vector $\mathbf{q} = (q_1, q_2, q_3)$, waarbij $q = q_0 + \mathbf{q} = q_0 + q_1\mathbf{i} + q_2\mathbf{j} + q_3\mathbf{k}$, waarbij $\mathbf{i} = (1, 0, 0)$, $\mathbf{j} = (0, 1, 0)$ en $\mathbf{k} = (0, 0, 1)$ samen de standaard orthonormale basis vormen voor \mathbb{R}^3 . De quaternionen van Hamilton zijn een karakteristiek voorbeeld van de aritmetisering in de negentiende eeuw, zoals we deze eerder beschreven hebben. De quaternionen vormen namelijk het driedimensionale equivalent van de complexe getallen kunnen op deze manier ook een rotatie weergeven rond een hoek θ en een eenheidsas \mathbf{a} . Hiermee heeft Hamilton de driedimensionale meetkunde omgezet in de puur arithmetische definities van quaternionen. Een verdere bespreking van dit punt is voor dit onderzoek echter niet noodzakelijk.

vervormden [15, p. 319-320]. Thomson zag zijn theorie door dit experiment tot leven komen: atomen waren manifestaties van kruisende vortices, die stabiel bleven gedurende hun voortzetting in de ‘ether’. Verschillende elementen konden naar aanleiding van dit experiment worden gekarakteriseerd aan de hand van hun topologisch verschillende knopen [15, p. 321] (zie figuur 8). Het gebruik van het woord ‘topologisch’ kunnen we verantwoorden door stil te staan bij het feit dat Möbius al eerder topologische eigenschappen van de Möbiusband had bekeken. De zogenaamde vortex atoomtheorie van Thomson en Tait gaf aanleiding tot een veralgemeniseerde knopentheorie, wat wij nu zien als een deelgebied van de topologie.

Het verband tussen topologische knopentheorie (afkomstig uit de vortex atoomtheorie) en de structuurchemie wordt duidelijk wanneer we opmerken dat Tait een schoonbroer was van Crum Brown, met wie hij uitgebreid samenwerkte om zijn knopentheorie uit te breiden. In een brief aan James Clerk Maxwell over de vorderingen wat betreft het aantal mogelijke knopen, benoemt Tait: “- Crum Brown and I, working for Thomson-” [15, p. 327]. Deze zinssnede geeft aan dat er daadwerkelijk sprake was van een samenwerking tussen de twee heren. Ook wordt duidelijk uit het werk van Tait dat hij naar aanleiding van een probleem met zijn knopentelling, een nieuwe manier had gevonden om de knopen weer te geven, gebaseerd op de structuurformules van Crum Brown: “Only we must now adopt something very much resembling Crum Browns Graphical Formulae for chemical composition. Some very remarkable relations follow from this proces, ...” [15, p. 363]. In deze knopen geeft Tait de richting van de knoop weer met een ‘r’ of een ‘l’, en trekt hij verbindingen tussen deze letters. Het resultaat lijkt inderdaad op de structuurformules van Crum Brown. Op deze manier kon Tait op een overzichtelijke manier knopen weergeven, wat ervoor zorgde dat ook topologisch equivalente knopen beter herkend konden worden. Aan het eind van 1870 werd de vortex atoomtheorie langzaam opgegeven, voornamelijk omdat Tait toch geen geschikte en efficiënte manier had kunnen vinden om knopen te tellen en topologisch van elkaar te onderscheiden [15, p. 369].



Figuur 8: Vijf van Thomsons knopen als atomen, uit zijn artikel over vortexbeweging (1869). Uit [26, p. 46].

We hebben hierboven gezien dat de structuurchemie van Crum Brown betrokken was bij de vroege ontwikkeling van de knopentheorie, een deelgebied van de topologie. Aangezien de grafentheorie veel raakvlakken heeft met de topologie, gaan we in het volgende hoofdstuk verder in op de invloed van de grafentheorie op de structuurchemie, en specifiek de isomeertelling van Cayley. Aan het eind van dit onderzoek zullen de wederzijdse beïnvloedingen van de grafentheorie en de chemische structuurtheorie samenvatten.

5 De bomen van Cayley

Na de publicatie van het Koningsbergenprobleem van Euler in 1736, volgt een periode waarin een klein aantal soortgelijke problemen over ‘meetkunde van plaats’ wordt bestudeerd. Tegen 1850 worden er langzamerhand steeds meer van zulke problemen gepubliceerd, maar deze problemen waren vaak nog steeds recreatief van aard [42, p. 37]. Voorbeelden hiervan zijn uitwerkingen van het paardensprongprobleem (ook afkomstig van Euler) en het Icosiaanse spel van William Rowan Hamilton [42, p. 31]. Carl Friedrich Gauss zegt zelfs het volgende over de ontwikkelingen: “Wat betreft de meetkunde van positie, die Leibniz heeft opgezet en waar twee meetkundigen, Euler en Vandermonde slechts zwakjes naar hebben gekeken, weten we, na anderhalve eeuw, nog steeds bijna niets” [42, p. 21].

Pas rond de introductie van graaftheoretische bomen door Arthur Cayley in 1857, kwam het inzicht dat ‘meetkunde van plek’ ook wel degelijk toepassingen had in het oplossen van wiskundige problemen. Hieronder zullen we bestuderen wie Cayley was en welke aanleidingen ervoor hebben gezorgd dat Cayley zich bezig ging houden met het tellen van graaftheoretische bomen. Vervolgens zullen we op chronologische volgorde drie van Cayley’s graaftheoretische publicaties bespreken, en zullen we bestuderen in hoeverre de structuurtheorie hierin terug te zien is. We zullen ook uitgebreid kijken naar de wiskunde achter de bomentelling van Cayley.

5.1 Arthur Cayley - achtergrond

Arthur Cayley (1821- 1895) groeide op in een welvarend gezin in Surrey, Engeland. Cayley’s vader verwachtte aanvankelijk dat zijn zoon net als hijzelf een commerciële carrière zou inslaan, maar Cayley’s uitstekende schoolresultaten maakten de weg vrij voor een plek bij Trinity College in Cambridge [12, p. 268]. Een medestudent en vriend van Cayley was William Thomson, die later onder andere de vortex atoomtheorie zou ontwikkelen, zoals we hebben gezien in hoofdstuk 4.3.2. Populaire wiskundige onderwerpen in Victoriaans Engeland waren de quaternionen van Hamilton en invariantentheorie, maar Cayley hield zich met veel meer wiskundige onderwerpen bezig. Cayley stond erom bekend dat hij goed op de hoogte was van de recente ontwikkelingen in de wiskunde, en dat hij een bepaalde gave had om schijnbaar afzonderlijke wiskundige ideeën aan elkaar te koppelen [12, p. 272]. Een belangrijk voorbeeld hiervan zullen we straks zien, wanneer Cayley bomen gebruikt als middel om operaties te beschrijven.



Figuur 9: Arthur Cayley rond 1884.

In 1847 ontmoette Cayley Thomas Kirkman (1806-1895), van wie het werk veelal overschaduw wordt door dat van Hamilton. Kirkman was namelijk de eerste die zich in een artikel, geadresseerd aan de Royal Society of Londen, afvroeg of een veelvlak altijd een circuit bevat dat exact één keer door elke knoop van de graaf gaat, waarbij de knopen de punten van het veelvlak voorstellen en de zijden de lijnen tussen de punten van het veelvlak. Dit is precies de definitie van een Hamiltoncircuit behorende bij een Hamiltongraaf [42, p. 28]. Cayley was erg geïnteresseerd in Kirkmans combinatorische werk en bleef contact houden met hem. We kunnen ons voorstellen dat Kirkmans graaftheoretische ideeën wellicht als inspiratie dienden voor Cayley’s theorieën over bomentelling. In 1852 werd Cayley lid van de Royal Society of London, waardoor hij in contact kwam met nog meer vooraanstaande wetenschappers, zoals bijvoorbeeld Edward Frankland. Frankland was een belangrijk figuur in de chemische structuurtheorie, gedeeltelijk omdat hij in 1866 met zijn *Lecture Notes for Chemical Students* de chemische structuren van Crum Brown in grote mate populariseerde [36, p. 12]. Het is dan ook zeker denkbaar dat Cayley via de Royal Society of Londen in aanraking kwam met de structuren van Crum Brown.

5.1.1 Relatie met James Joseph Sylvester

De naam Cayley wordt vaak in één adem genoemd met de naam Sylvester, refererend naar James Joseph Sylvester, met wie Cayley vanaf 1850 uitgebreid contact had. Het is niet geheel duidelijk waar Cayley en Sylvester elkaar voor het eerst hebben ontmoet, maar sindsdien hielden ze elkaar op de hoogte van nieuwe

wiskundige inzichten, met name wat betreft de invariantentheorie. Er was ook sprake van een competitief element tussen de heren, aangezien ze meer dan eens op schijnbaar hetzelfde moment hetzelfde concept bedachten [12, p. 277]. Zo hebben Cayley en Sylvester beide, waarschijnlijk door wederzijdse beïnvloeding, het idee gekregen om wiskunde op de chemische structuurtheorie toe te passen. Cayley deed dit aan de hand van graaftheoretische bomen, zoals we hieronder uitgebreid zullen bespreken, en Sylvester deed dit via invarianten van een binaire vorm [33, p. 10]. Het woord ‘graaf’ komt uit deze theorie van Sylvester. Een molecuulstructuur heette toen namelijk een grafische weergave (Engels: *graphical notation*) van een molecuul, wat Sylvester afkortte naar graaf (Engels: *graph*). Het is overigens goed om op te merken dat Sylvester deze term pas na Cayley’s bomen- en alkanentelling heeft bedacht. Voor onze bespreking over Cayley’s alkanentelling gaat het te ver om Sylvesters bijdragen aan de wiskundige structuurchemie te bespreken. Bovendien is de moderne opvatting dat Sylvesters poging om de invariantentheorie en de chemische structuurtheorie te verenigen, weinig waardevol is gebleken voor beide onderzoeksgebieden [34, p. 213], [33, p. 11].

Het is echter goed om op te merken dat Cayley bij zijn bomentelling is geïnspireerd door Sylvester. Sylvester publiceerde rond 1854 namelijk een artikel genaamd ‘On Differential Transformation and the Reversion of Serieses’ [35]. Dit artikel gaat hoofdzakelijk over differentiaalvergelijkingen en de transformatie van differentiaalcoëfficiënten. Hoewel het misschien niet direct duidelijk is wat hiermee wordt bedoeld, kunnen we in Cayley’s werk goed herkennen dat dit inderdaad de inspiratie achter zijn bomentelling was. In sectie 5.2.1 zullen we namelijk zien dat Cayley’s eerste werk over bomentelling [9] gebaseerd is op de volgorde waarop operatoren worden toegepast op operanden. Cayley geeft hier $A\partial_x + B\partial_y + \dots$ als voorbeeld van zo’n operator. Hoewel het te ver gaat om te analyseren hoe Sylvesters artikel Cayley’s bomentelling precies heeft beïnvloed, kunnen we wel duidelijk de invloed van de differentiaalrekening terugzien in de fundamenten voor Cayley’s bomentelling.

5.2 Cayley’s graaftheoretische werken

Arthur Cayley heeft op veel verschillende vlakken bijdragen geleverd aan de wiskunde, waaronder de lineaire en de abstracte algebra. We zullen ons hier echter alleen richten op zijn theorieën over bomen, waar de telling van alkanen uit is voortgekomen. De graaftheoretische term ‘boom’ wordt vaak direct geassocieerd met Cayley, omdat hij de eerste was die de term als zodanig op papier zette. We moeten echter wel opmerken dat hetzelfde concept al eerder door onder andere Gustav Kirchhoff (1824-1887)⁷ was gebruikt voor zijn bekende werk over stroomcircuits [42, p. 38].

Om meer inzicht te krijgen in de manier waarop Cayley graaftheoretische bomen heeft ingezet om tot isomeertelling te komen, bekijken we op chronologische volgorde een paar van Cayley’s belangrijkste werken die betrekking hebben op dit onderwerp. We beginnen bij het artikel ‘On the theory of the analytical forms called trees’ (1857), waarin Cayley met behulp van voortbrengende functies gewortelde bomen telt. Dit artikel is summier en staat nog los van de chemische structuurtheorie. Het artikel ‘On the Mathematical Theory of Isomers’ (1874) bespreekt kort de (topologische) overeenkomst tussen chemische structuren en de bomen die hij zeventien jaar daarvoor had geïntroduceerd. Een jaar later, in 1875, zet Cayley deze inzichten om in een wiskundige theorie over het tellen van isomeren van onder andere alkanen. In dit artikel, ‘On the analytical forms called trees, with application to the theory of chemical combinations’ (1875), wordt opnieuw in grote mate gebruikt gemaakt van de voortbrengende functies die al in 1857 handig waren gebleken voor het tellen van bomen. Na bespreking van deze werken zullen we kijken naar de invloed die Cayley heeft gehad op de verdere ontwikkeling van de graaftheoretische isomeertelling.

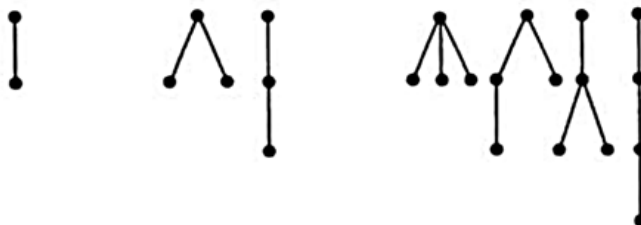
5.2.1 ‘On the theory of the analytical forms called trees’

Het is misschien verrassend dat Cayley zijn eerste artikel over bomen, ‘On the theory of the analytical forms called trees’, begint met een discussie over de volgorde van operaties door middel van operatoren en operanden [9]. Uit het artikel wordt echter duidelijk dat Cayley bomen gebruikt om deze operaties intuïtief en overzichtelijk weer te geven, zoals ook blijkt uit de titel: bomen worden gebruikt als ‘analytische vormen’. Op deze manier volgt de theorie over bomen juist natuurlijk uit de algebraïsche uitdrukkingen, en worden ze

⁷Leuk toeval: Kirchhoff is geboren in het stadje Koningsbergen in Pruisen. Dit is de stad uit Eulers Koningsbergenprobleem.

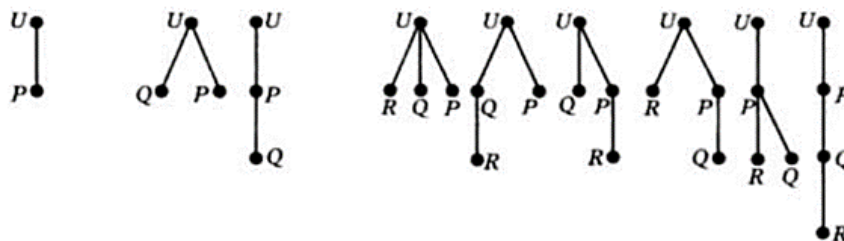
in eerste instantie als middel ingezet om de algebraïsche uitdrukkingen beter te kunnen tellen. We zullen in dit deel bestuderen hoe Cayley zijn theorie over bomen heeft ontwikkeld in zijn eerste artikel, en hoe hieruit een uitdrukking voor het tellen van bomen is ontstaan.

Cayley begint in [9] eerst met wat terminologie. Hij geeft het voorbeeld van een symbool zoals $A\partial_x + B\partial_y + \dots$, waar A, B, \dots functies van x, y, \dots zijn. Cayley noemt zo'n uitdrukking een 'operandator', omdat het zowel karakteristieken heeft van een operator als een operand. Vervolgens nemen we een aantal van die operandatoren, P, Q, R, \dots en een operand U . Omdat een operandator zowel als operator en als operand kan worden gezien, kunnen we de uitspraak QPU zien als het resultaat van een operatie Q uitgevoerd op de operand PU . De uitspraak $(Q \times P)U$ betekent hier nadrukkelijk iets anders, namelijk het algebraïsche product tussen de twee operatoren Q en P (in QP wordt P als operand gezien). In het artikel wordt ook benadrukt dat $(QP)U = Q(PU)$, maar het woord 'associativiteit' wordt hierbij niet genoemd. Cayley beweert vervolgens dat $QPU = (Q \times P)U + (QP)U$ [9, p. 203], wat op het eerste gezicht misschien niet meteen duidelijk is. Om dit duidelijker te maken introduceert Cayley dan ook de 'analytische vormen die bomen worden genoemd' [9, p. 242] (zie figuur 10).



Figuur 10: De eerste bomen van Cayley, resp. overeenkomend met de uitspraken PU , QPU en $RQPU$. Uit [42, p. 41].

Aan de hand van figuur 10 legt Cayley uit wat hij met een boom bedoelt. Hierbij gebruikt hij de termen 'wortel', 'takken' en 'knopen' (Engels: *root*, *branches* en *knots*), maar geeft hij geen concrete definities. Vervolgens introduceert Cayley de bomen in figuur 11.



Figuur 11: De eerste gelabelde bomen van Cayley, resp. overeenkomend met de uitspraken PU , QPU en $RQPU$. Uit [42, p. 41].

Uit figuur 11 kunnen we eenvoudiger zien waar de uitspraak $QPU = (Q \times P)U + (QP)U$ vandaan komt. Dit zijn namelijk de twee bomen met wortel U en overige knopen P en Q . De tweede boom van links in figuur 11 geeft dan $(Q \times P)U$ weer, wat duidelijk wordt aan het feit dat Q niet opereert op P (alleen het algebraïsche product $Q \times P$ opereert op U). De derde boom van links in figuur 11 komt overeen met $(QP)U$, waarbij inderdaad te zien is dat Q eerst als operator op P werkt, en vervolgens op U . Het is vrij eenvoudig na te gaan dat er niet meer bomen bestaan met wortel U waarbij de juiste volgorde van operandatoren aangehouden wordt (Q mag slechts op P werken, niet andersom).

Cayley gaat op dezelfde manier te werk om een uitspraak voor $RQPU$ op te stellen, zoals weergegeven is in figuur 10 en 11. Toch zien we dat de uitspraak $RQPU$ in beide figuren een ander aantal bomen oplevert. Het verschil wijt Cayley aan het feit dat in figuur 11 de letters van de operandatoren en de operand worden weergegeven. Om de bomen van $RQPU$ van figuur 11 te verkrijgen uit figuur 10, “moeten we de bomen opvullen met U als wortel en R, Q, P als de andere knopen op elke mogelijke manier, onder voorwaarde dat, wanneer we van de uiterste knopen naar de wortel kijken, er geen verwisseling mag zijn in de volgorde van de symbolen RQP , en we mogen slechts verschillende bomen toelaten” [9, p. 244]. In de moderne grafentheorie worden de grafen uit figuur 11 knoopgelabeld genoemd, of ook wel *gelabeld* in zijn algemeenheid⁸. Ook moeten we opmerken dat in beide figuren U als wortel van de boom wordt gezien, wat volgt uit het feit dat U als enige geen eigenschappen van een operator aanneemt. Het is belangrijk om hierbij stil te staan, omdat er in Cayley’s verdere werken - bijvoorbeeld bij de chemische isomeertelling, zoals we straks zullen zien - ook ongewortelde bomen worden bekeken.

Zoals we net hebben gezien, heeft Cayley de bomen voornamelijk ingevoerd als een middel om uit te rekenen uit welke termen een uitspraak $\dots RQPU$ bestaat, waarbij er een willekeurig aantal operandatoren voor U mag staan. Het tellen van het aantal ‘gewortelde bomen’, oftewel het aantal bomen met dezelfde wortel U , komt hiermee overeen. In het vervolg van het artikel stelt Cayley een formule op waarmee het aantal bomen berekend kan worden aan de hand van het aantal takken. Cayley benadrukt hierbij niet duidelijk dat er wordt gekeken naar ongelabelde bomen, maar dit wordt impliciet duidelijk wanneer hij aangeeft dat het aantal bomen met drie takken gelijk is aan vier, zoals we in figuur 10 hebben gezien⁹ [9, p. 245]. Om de algemene formule voor het aantal bomen te herleiden, maakt Cayley gebruik van een cruciaal hulpmiddel, namelijk een voortbrengende functie

$$A(x) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n x^n \quad (1)$$

waarbij de coëfficiënt A_i van x^i het aantal bomen weergeeft met i takken. Het gebruik van een voortbrengende functie zoals gedefinieerd in (1), is een handige manier om het aantal bomen niet als rij weer te hoeven geven, maar als een functie waarin de coëfficiënten overzichtelijk in een uitspraak staan. Cayley gaat vervolgens op een recursieve manier te werk om het aantal bomen te tellen voor $i = 1, 2, \dots, n$ takken. We gaan uit van een boom die n takken moet krijgen, en we bouwen deze op vanuit het aantal takken dat ontspringt uit de wortel. Wanneer we één tak hebben die ontspringt uit de wortel, dan kunnen we daar een boom aan vastzetten met $n - 1$ takken, waarvoor per definitie A_{n-1} mogelijkheden zijn. Ontspringen er twee takken uit de wortel, dan kunnen we twee bomen aan die takken vastmaken, waarbij er A_q en A_p mogelijkheden zijn om de bomen aan de takken vast te maken, met $q + p = n - 2$. Cayley voert zijn argument verder totdat hij bij de boom komt waarbij n takken uit de wortel ontspringen, zodat we een enkele boom bij het geheel aan bomen kunnen optellen. Aan de hand van deze recursie stelt Cayley de volgende vergelijking op

$$(1 - x)^{-1}(1 - x^2)^{-A_1}(1 - x^3)^{-A_2}(1 - x^4)^{-A_3} \dots = 1 + A_1x + A_2x^2 + A_3x^3 + A_4x^4 + \dots \quad (2)$$

waarbij A_n recursief berekend kan worden aan de hand van het aantal bomen voor kleinere n . Het is lastig om aan de hand van Cayley’s tekst zijn afleiding van deze vergelijking te begrijpen, aangezien Cayley vrij spaarzaam is met zijn verklaringen. We kunnen vergelijking (2) echter op een recursieve manier afleiden [42, p. 39], die overeenkomt met de redenering die Cayley aanvoert om een voortbrengende functie op te stellen in zijn latere artikel ‘On the analytical forms called trees, with application to the theory of chemical combinations’. We bekijken hiertoe een boom R met r takken. We kunnen steeds grotere bomen construeren met R door kopieën van R te nemen en deze te verbinden, zodat er een nieuwe wortel ontstaat. Nemen we nul kopieën van R , dan verkrijgen we de triviale boom, namelijk de boom zonder takken. Eén kopie van R geeft door toevoeging van een nieuwe wortel een nieuwe boom met $r + 1$ takken, en twee kopieën van R

⁸Het begrip ‘gelabelde graaf’ is op te splitsen in labeling van de knopen en de zijden. Wanneer de zijden van een graaf worden gelabeld met getallen, wordt er gesproken van een gewogen graaf. Een bekende toepassing met gewogen grafen is het probleem van de handelsreiziger, die de kortste rondtocht tussen een aantal steden (knopen) wil maken, en dus de route met het minste ‘gewicht’ moet kiezen [23, p. 203]

⁹Cayley heeft in 1889 overigens ook als eerste bewezen dat het aantal gelabelde bomen met p punten gelijk is aan p^{p-2} . Dit bewijs komt echter pas 32 jaar na ‘On the theory of the analytical forms called trees’ [23, p. 179].

kunnen aan elkaar verbonden worden met een nieuwe wortel, door ze met twee takken te verbinden aan hun originele wortels. Op deze manier ontstaat er een boom met $r + r + 2 = 2(r + 1)$ takken. Doen we dit voor een toenemend aantal kopieën van de boom R , dan verkrijgen we de volgende voortbrengende functie:

$$1 + x^{r+1} + x^{2(r+1)} + \dots = (1 - x^{r+1})^{-1} \quad (3)$$

We hebben de bovenstaande voortbrengende functie gedestilleerd uit één specifieke boom R met r takken, maar we weten uit figuur 10 en 11 dat er meerdere manieren zijn om een boom met r takken te tekenen (wanneer $r > 1$). Sterker nog, er zijn precies A_r manieren om dit te doen, waarbij A_r één van de coëfficiënten is die we willen uitrekenen. Nemen we dus één specifieke boom met r takken, bijvoorbeeld de boom zonder vertakkingen, dan verkrijgen we de voortbrengende functie $(1 - x^{r+1})^{-1}$. De boom zonder vertakkingen is echter niet de enige boom die we met r takken kunnen maken: hier zijn er namelijk per definitie A_r van. Wanneer we voor elke r elke manier om die boom met r takken te maken, vermenigvuldigen aan de hand van de voortbrengende functie, krijgen we de volgende uitspraak:

$$(1 - x)^{-1} \underbrace{(1 - x^2)^{-1}(1 - x^2)^{-1} \dots (1 - x^2)^{-1}}_{A_1 \text{ keer}} \underbrace{(1 - x^3)^{-1}(1 - x^3)^{-1} \dots (1 - x^3)^{-1} \dots}_{A_2 \text{ keer}} \quad (4)$$

wat gelijk is aan

$$(1 - x)^{-1}(1 - x^2)^{-A_1}(1 - x^3)^{-A_2} \dots \quad (5)$$

Cayley verkrijgt vergelijking (2) door (5) gelijk te stellen aan (1), waarbij $A_0 = 0$ (de triviale boom met nul takken). Aan de hand van deze vergelijking rekt Cayley A_r uit voor $r = 1, \dots, 10$, waarbij bijvoorbeeld $A_{10} = 1842$. We zien hier direct de kracht van het gebruik van een recursieve definitie. In 5.2.4 zullen we zelf uitwerken hoe Cayley een voortbrengende functie gebruikt om bomen te tellen en, in het bijzonder, om isomeren van alkanen te tellen.

5.2.2 ‘On the Mathematical Theory of Isomers’

We hebben gezien dat Cayley in artikel [9] geen enkele verwijzing geeft naar isomerie of chemische structuren. Er was dan ook een geheel andere aanleiding voor het schrijven van [9], namelijk het eerdere werk van Sylvester over ‘differential transformations and the reversion of serieses’ [35]. ‘On the theory of the analytical forms called trees’ is in 1857 gepubliceerd. We weten dat Crum Brown zijn structuurtheorie pas rond 1864 introduceerde, en dat het ‘Lehrbuch der organischen Chemie’ van Kekulé in 1861 werd uitgebracht. Aan de hand hiervan kunnen we ons voorstellen dat Cayley geen aanleiding heeft gehad om zijn theorie over bomen direct in 1857 al te betrekken op chemische structuren: de chemische structuren zelf waren immers nog niet voldoende ontwikkeld om hier isomerie in te kunnen herkennen, zoals we al hebben opgemerkt in hoofdstuk 4.2.1.

In ‘On the Mathematical Theory of Isomers’ (1874) wordt direct duidelijk aan de hand van een citaat dat Cayley op de hoogte is van de recent ontwikkelde structuurtheorie: “Ik beschouw een ‘diagram’, dat wil zeggen een verzameling punten H, O, N, C, etc., verbonden door verbindingen tot een enkele samenvoeging, onder de voorwaarde dat door elke H niet meer dan één verbinding gaat, dat door O niet meer dan twee verbindingen gaan, door N niet meer dan drie verbindingen en door elke C niet meer dan vier verbindingen” [10, p. 444]. De letters H, O, N, C zijn waarschijnlijk gekozen omdat deze elementen het meest voorkomen in de chemische structuurtheorie, en de bijbehorende valenties van de elementen zijn weergegeven als het aantal lijnen dat uit het bijbehorende punt mag ontspringen. Kennis van de valenties van deze vier elementen duidt erop dat Cayley bekend is met het recente werk van Kekulé en andere chemici die het begrip valentie mede hebben ontwikkeld, zoals Frankland. Cayley vult de theorie van valenties zelfs aan vanuit het standpunt van zijn ‘diagrammen’: een diagram met slechts nilvalente punten (dat wil zeggen, elk punt heeft precies het aantal bindingen dat overeenkomt met zijn valentie) heet een ‘plerogram’. Als dit niet zo is, dan is het diagram ‘ n -valent’, waarbij n de som van het aantal bindingen is dat het diagram tekort komt om nilvalent te zijn [10, p. 444]. Aan de hand hiervan kunnen we dus spreken van de totale valentie van een boom.

Cayley geeft vervolgens een aantal definities waarvan slechts enkele van belang zijn voor Cayley's isomeertelling van alkanen in [11]. Een 'diagram' kan worden gereduceerd door alle punten H (Cayley noemt de knopen in dit stuk van het artikel nog geen waterstofatomen) weg te laten. Het resulterende diagram wordt een 'kenogram' genoemd [10, p. 445]. Het artikel [10] van Cayley bevat weinig wiskundige theorie, in tegenstelling tot wat de titel suggereert. Cayley schetst alleen kort een manier om bomen van bepaalde molecuulgroepen, zoals de alcoholen, te tellen aan de hand van de totale valentie van de boom. We zullen niet verder stilstaan bij het beetje wiskunde in dit artikel, omdat Cayley zijn telmethode niet volledig uitwerkt en hij een andere aanpak hanteert dan in zijn latere artikel [11] dat we zo zullen bekijken. In [11] kijkt Cayley namelijk alleen naar de valenties van de knopen, ofwel de koolstofatomen bij de alkanen, en niet naar de valentie van de boom in zijn geheel. Het belangrijkste dat we uit [10] kunnen halen, is de notie dat er een topologische overeenkomst is tussen bomen en bepaalde molecuulgroepen. Dit korte artikel lijkt dan ook een aanloop naar het volgende artikel uit 1875, waar Cayley deze overeenkomst duidelijk karakteriseert en gebruikt om alkanen te tellen.

Als laatst benoemt Cayley in [10] dat het denkbaar is dat de wiskundige isomeertelling een stuk meer isomeren op zal leveren dan chemisch gezien mogelijk is. Cayley geeft hierbij het voorbeeld van isomeren die alleen verkregen kunnen worden onder extreem hoge temperaturen, maar we zouden ons ook kunnen voorstellen dat bepaalde wiskundig geconstrueerde isomeren bijvoorbeeld niet kunnen bestaan vanwege sterische hindering - een verhinderde draaiing van groepen binnen een molecuul doordat atomen elkaars ruimte innemen.

5.2.3 'On the analytical forms called trees, with application to the theory of chemical combinations'.

In het artikel 'On the analytical forms called trees, with application to the theory of chemical combinations' (1875) komt Cayley's theorie van bomentelling samen met de chemische structuurtheorie, om een wiskundige isomeertelling van onder andere alkanen op te stellen. Dit lange artikel van 35 pagina's bevat een groot aantal tabellen, waarin het aantal bomen, en daarmee het aantal structuurisomeren geteld wordt. We zullen eerst stapsgewijs door de wiskunde heenlopen, om vervolgens te bekijken hoe de isomeertelling van alkanen in zijn werk gaat.

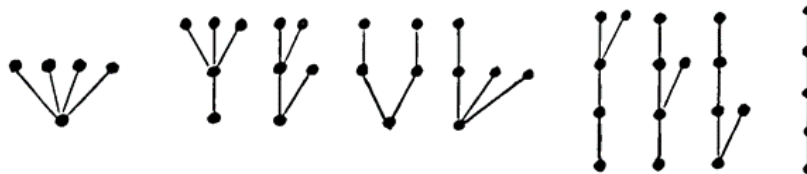
In het begin van het artikel beschrijft Cayley het doel van zijn artikel, en verwijst daarbij impliciet naar het begrip 'kenogram' dat in [10] is gedefinieerd: "Het moet gezien worden dat het boom-symbool van de paraffine [of: alkaan] compleet wordt vastgesteld door middel van de boom die wordt gevormd met de koolstofatomen, of zeg van de koolstofboom, en dat de vraag om het theoretische aantal paraffines C_nH_{2n+2} te bepalen dezelfde is als de vraag om het aantal koolstofbomen met n knopen vast te stellen, op voorwaarde dat het maximum aantal takken vanuit elke knoop gelijk is aan 4" [11].

Uit deze volzin volgt dat er twee belangrijke aanpassingen gemaakt moeten worden aan de bomentelling via vergelijking (2) om een isomeertelling van de alkanen C_nH_{2n+2} te kunnen bewerkstelligen¹⁰. Ten eerste wordt uit het citaat duidelijk dat er niet zomaar een willekeurig aantal takken kan ontspringen uit een knoop, aangezien de knopen koolstofatomen voorstellen die een valentie van 4 hebben. Er mogen dus maximaal 4 takken aan elke knoop vastzitten. Het is geen toeval dat ook in de graafentheorie het aantal zijden uit een knoop de 'valentie' (of 'graad') genoemd wordt: Cayley heeft dit begrip namelijk geïntroduceerd nadat de overeenkomst tussen chemische structuren en graaftheoretische bomen reeds bij hem bekend was.

De tweede afwijking van het probleem van isomeertelling ten opzichte van het probleem van de bomentelling in [9], is het ontbreken van een wortel. Cayley geeft om dit uit te leggen alle mogelijke bomen met $n = 5$ knopen, waarbij wel één duidelijke wortel wordt uitgekozen.

Om de bomen uit figuur 12 weer te kunnen geven als koolstofketen, hoeft er niet altijd een vaste wortel te zijn. We kunnen dan ook uit figuur 13 herkennen dat wanneer we de wortels als een willekeurige knoop zien, van links naar rechts de bomen 1 en 2, de bomen 3, 5, 6, 7 en de bomen 4, 8, 9 identiek zijn. Op deze manier

¹⁰In het artikel telt Cayley ook de zogenaamde zuurstofbomen en boorbomen, maar we beperken ons hier tot koolstofbomen. Voor de telling van zuurstofbomen en boorbomen is maar een kleine aanpassing nodig ten opzichte van de telling van koolstofbomen. Deze aanpassing betreft de valentie van de knopen (de valentie van zuurstof, boor en koolstof zijn verschillend) in de voortbrengende functie.



Figuur 12: De negen gewortelde bomen met vijf knopen. Uit [11, p. 428].

vervalt het aantal verschillende bomen tot drie [11, p. 427].

In [11] beschrijft Cayley een alternatief om bomen te tellen zonder wortel. Hij gebruikt hiervoor de termen ‘centrum’ en ‘bicentrum’ (Engels: *centre* en *bicentre*), die hij toeschrijft aan Sylvester, maar die in werkelijkheid afkomstig zijn van Camille Jordan (1838-1922) [22, p. 277].

Wanneer we een willekeurig punt uit een graaf als wortel selecteren, kunnen we aan de ‘hoogte’ van de takken die uit dat punt ontspringen, zien of we te maken hebben met een centrum of bicentrum. Hiertoe moeten we eerst de termen ‘hoogte’, ‘centrum’ en ‘bicentrum’ definiëren. De hoogte van een boom is het maximaal aantal zijden vanaf de wortel van de boom, tot aan de ‘top’ van de boom. Voor de begrippen ‘centrum’ en ‘bicentrum’ moeten we eerst een aantal andere definities geven [23, p. 35]. Hierbij wijken we af van Cayley, die de begrippen ‘centrum’ en ‘bicentrum’ niet uitgebreid definieert.

Definitie. Voor de *eccentriciteit* $e(v)$ van een punt v in een boom T geldt $e(v)_T = \max(d(v, u) \mid u \in V(T))$, waarbij $V(T)$ de verzameling knopen van de boom T is. Met $d(v, u)$ wordt de afstand tussen de knopen $v, u \in V(T)$ aangegeven, geteld via het aantal tussenliggende zijden.

Definitie. De *straal* $r(T)$ is de minimale *eccentriciteit* van de punten in $V(T)$.

Definitie. Bekijk de verzameling van alle punten uit $V(T)$ waarvoor geldt dat $e(v)_T = r(T)$. Wanneer deze verzameling uit één punt bestaat, noemen we dat punt het *centrum* van de boom T . Wanneer deze verzameling uit twee punten bestaat, noemen we de punten gezamenlijk het *bicentrum* van de boom T . Een punt in de bovengenoemde verzameling heet een *centraal punt*.

Uit de bovenstaande definities is nog niet direct duidelijk dat een boom ofwel een centrum, ofwel een bicentrum moet hebben. Cayley gaat hiervan uit, maar voor de volledigheid formuleren wij hier een stelling [23, p. 35].

Stelling 1. *Elke boom heeft precies één centrum of heeft precies één bicentrum.*

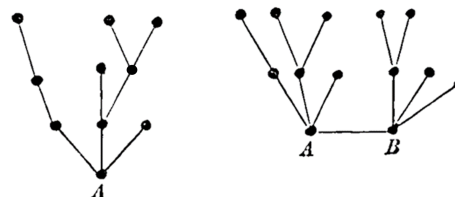
Bewijs. Laat $e(v)_T = \max(d(v, u) \mid u \in V(T))$, waarbij $V(T)$ de verzameling knopen van boom T is. Laat $r(V(T)) = \min(e(v)_T \mid v \in V(T))$. Hieruit volgt dat een knoop v een centraal punt is als $e(v)_T = r(V(T))$. Het is duidelijk dat een boom T_1 met één knoop A een centrum A heeft, en dat een boom T_2 met twee knopen A en B een bicentrum AB heeft.

Neem nu een willekeurige boom T , niet gelijk aan de bomen T_1 of T_2 . Er geldt dat wanneer $d(v, u)$ voor een vast punt v maximaal is, u een eindpunt (een knoop met valentie 1) moet zijn van T . We construeren een boom T' door alle eindpunten van T te verwijderen. Er volgt vanwege het bovenstaande dat $e(v)_T = e(v)_{T'} + 1$, zodat de centrale punten uit T ook in T' centrale punten blijven. Herhalen van deze procedure levert ofwel de boom T_1 op, ofwel de boom T_2 . Aangezien T_1 een centrum heeft, T_2 een bicentrum heeft, en de centra van gereduceerde bomen overeenkomen met die van de originele boom T , heeft elke boom T precies één centrum of precies één bicentrum. \square

In figuur 13 zien we een voorbeeld van een boom met een centrum A en een boom met een bicentrum AB . In de praktijk gebruikt Cayley de bovenstaande theorie over centra en bicentra door deze begrippen te combineren met het begrip ‘hoogte’ van een boom. Cayley identificeert namelijk het centrum van een centrumboom

met de wortel van diezelfde boom. Het bicultrum van een bicultrumboom bevat dan vanzelfsprekend ook de wortel van de bicultrumboom. Op deze manier kan de telling van centrum- en bicultrumbomen gekoppeld worden aan de telling van gewortelde bomen. Dit blijkt een effectieve methode om het aantal alkanen C_nH_{2n+2} te bepalen.

Als eerst stelt Cayley dus een voortbrengende functie (VF) op zoals in [9], gericht op gewortelde bomen, zodat hij hier later de VF's van centrum- en bicultrumbomen op kan baseren. Het verschil met de VF van gewortelde bomen uit Cayley's vorige werk is dat nu nadrukkelijk naar drie factoren wordt gekeken bij de opbouw van bomen uit kleinere bomen, namelijk het gegeven aantal knopen n , het aantal 'hoofdtakken' α en de hoogte van de boom (de waarde $e(v)_T$, waarbij v de wortel van T). Cayley definieert de term 'hoofdtak' (Engels: *main branch*) niet, maar we kunnen ons voorstellen dat in figuur 14 het aantal hoofdtakken van de wortel gelijk is aan drie. We zullen hieronder eerst de VF van Cayley herleiden voor het geval van gewortelde bomen, waarbij nog niet wordt gelet op de valentie van de knopen.

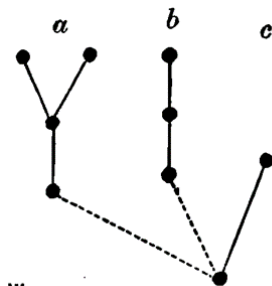


Figuur 13: Een voorbeeld van een boom met een centrum en met een bicultrum. Uit [11, p. 429].

Het doel is om voor een gegeven hoogte N het aantal gewortelde bomen te vinden met de VF

$$\sum_{\alpha, n} \Omega t^\alpha x^n \tag{6}$$

waarbij Ω het aantal bomen is voor een gegeven aantal knopen n en hoofdtakken α . We nemen aan dat het aantal bomen van hoogte $0, 1, \dots, N - 1$ al bekend is, zodat we het aantal bomen van hoogte N kunnen berekenen uit deze kleinere bomen. Aan de hand van het voorbeeld uit figuur 14 zien we hoe een boom van hoogte $N = 3$ wordt opgebouwd. We combineren bomen met hoogte $N - 1$, in figuur 14 zijn dit er twee, namelijk a en b, met één enkele boom van hoogte *maximaal* $N - 1$, c in figuur 14. Vervolgens worden de bomen zoals in figuur 14 aan elkaar verbonden, wat resulteert in een boom van hoogte N , waarbij het aantal knopen de som is van het aantal knopen van de deelbomen. Het meest opvallende verschil tussen [9] en [11] is te vinden in de opbouw van de graaftheoretische bomen. In [9] ligt de nadruk op het aantal takken van de boom (de exponent van x in (1)), terwijl Cayley in [11] primair de hoogte N van een boom bekijkt. In [11] worden ook het aantal hoofdtakken en het aantal knopen bijgehouden, maar de recursie is in eerste instantie gebaseerd op de hoogte N .



Figuur 14: Constructie van een boom met hoogte $N=3$. Uit [11, p. 431].

Voor $N \geq 2$ geeft Cayley de VF [11, p. 431]

$$(1 - tx^N)^{-1}(1 - tx^{N+1})^{-l_1}(1 - tx^{N+1})^{-l_2} \dots [t^{1 \dots \infty}].(x + (t)x^2 + (t, t^2)x^3 + (t, t^2, t^3)x^4 + \dots) \tag{7}$$

De notatie in (7) is niet erg intuïtief. We zullen de betekenis van de verschillende factoren en de notatie verhelderen door twee componenten van het product los te bekijken. Allereerst zien we dat het eerste deel van het product,

$$(1 - tx^N)^{-1}(1 - tx^{N+1})^{-l_1}(1 - tx^{N+1})^{-l_2} \dots [t^{1\dots\infty}] \quad (8)$$

erg lijkt op de voortbrengende functie (5), afkomstig van de bomentelling uit [9]. Deze factor heeft betrekking op de verschillende bomen die precies hoogte $N - 1$ hebben (a en b in het voorbeeld van figuur 14). Hierbij is l_k het aantal bomen van hoogte $N - 1$ geconstrueerd uit $N + k$ knopen. Deze uitspraak is alleen relevant voor $k \geq 0$, aangezien er geen boom van hoogte $N - 1$ geconstrueerd kan worden met minder dan N knopen. De factor $[t^{1\dots\infty}]$ geeft aan dat alleen de voorgaande termen van t met een exponent $1, 2, \dots$ geïnccludeerd hoeven te worden. Met andere woorden: de constante term in $t^0 = 1$, die staat voor een deelboom met nul hoofdtakken, wordt weggelaten. $[t^{1\dots\infty}]$ geeft hiermee dus aan dat er tenminste één boom van hoogte $N - 1$ genomen moet worden (in figuur 14 waren dit er twee, namelijk a en b), zodat er een boom met hoogte N geconstrueerd kan worden. Tegenwoordig zouden we voor de eerste factor een productnotatie gebruiken:

$$\prod_{n=1}^{\infty} (1 - tx^{N+1})^{-l_n} \quad (9)$$

Een aanpassing aan de factor $[t^{1\dots\infty}]$ zal naar voren komen wanneer we specifiek naar de telling van centrumbomen en de telling van alkanen gaan kijken.

Het tweede deel van het product,

$$x + (t)x^2 + (t, t^2)x^3 + (t, t^2, t^3)x^4 + \dots \quad (10)$$

is ondanks de notatie eenvoudiger te begrijpen. Deze factor telt het aantal mogelijke bomen van hoogte *maximaal* $N - 1$ (c in het voorbeeld van figuur 14). De recursie in het tweede deel van het product zit verwerkt in het feit dat er wordt aangenomen dat het aantal bomen van hoogte maximaal $N - 1$ reeds berekend is. Het aantal mogelijke bomen van hoogte maximaal $N - 1$ kan zo dus herleid worden uit eerdere recursiestappen. Het aantal bomen van hoogte maximaal $N - 1$ hangt af van de combinaties van het aantal knopen n en het aantal hoofdtakken α van dit component. Ter illustratie kunnen we zien dat de waarde $(t, t^2, t^3, t^4)x^5 = (\alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3 + \delta t^4)x^5$ het volgende betekent: voor de bomen met hoogte maximaal $N - 1$ en 5 knopen (afkomstig van de exponent van x), geeft α het aantal bomen weer dat kan worden gevormd met 1 hoofdtak (afkomstig van de exponent van t), β het aantal bomen dat kan worden gevormd met 2 hoofdtakken, etc.

Nu we de voortbrengende functie voor het aantal gewortelde bomen hebben, kunnen we de link leggen met de termen ‘centrum’ en ‘bicentrum’ die we hierboven hebben gedefinieerd. We hebben gezien dat alle mogelijke bomen ofwel centrumbomen, ofwel bicentrumbomen zijn. Dit feit gebruikt Cayley om twee verschillende voortbrengende functies op te zetten: één voor centrumbomen en één voor bicentrumbomen. Tellen we aan de hand van deze twee voortbrengende functies het aantal bomen, dan hebben we het totaal aantal bomen geteld.

De voortbrengende functie voor bomen met een centrum kunnen we verkrijgen uit de voortbrengende functie van het aantal gewortelde bomen, wanneer we de factor $[t^{1\dots\infty}]$ vervangen door $[t^{2\dots\infty}]$. Dit is in te zien wanneer we terugkijken naar de manier waarop we bomen van hoogte N tellen, zoals bij $N = 3$ in figuur 14. Duidelijk is hier dat de wortel van de boom meteen het centrum is: strepen we immers de eindpunten van de boom weg zoals we dit in het bewijs van Stelling 1 hebben gedaan, dan houden we de wortel over. Wanneer we algemener uitgaan van de definitie die Cayley geeft van een centrum, dan kunnen we de volgende uitspraak doen:

Een gewortelde boom die geconstrueerd is op de manier van figuur 14, heeft zijn wortel als centrum dan en slechts dan als het aantal deelbomen van hoogte precies $N - 1$ groter of gelijk is aan twee.

Aangezien de eerste factor (8) van de VF (7) alleen ingaat op de deelbomen van hoogte precies $N - 1$, volstaat het om de factor $[t^{1\dots\infty}]$ te vervangen door $[t^{2\dots\infty}]$, zodat er minstens twee hoofdtakken, en dus minstens twee deelbomen van hoogte precies $N - 1$ worden geïnccludeerd in de samengestelde boom. In de moderne notatie van (9) verandert de ondergrens van het product bij deze aanpassing in $n = 2$. Schrijven we de eerste factor (8) als $x^N(\alpha t + \beta t^2 + \dots) + x^{N+1}(\alpha' t + \beta' t^2 + \dots) + \dots$, dan vallen de termen met t^1 weg, en wordt de eerste factor van de VF van de centrumbomen

$$(1 - tx^N)^{-1}(1 - tx^{N+1})^{-l_1}(1 - tx^{N+1})^{-l_2} \dots [t^{2\dots\infty}] = x^N(\beta t^2 + \dots) + x^{N+1}(\beta' t^2 + \dots) + \dots \quad (11)$$

De voortbrengende functie voor bomen met een bicentrum kunnen we halen uit de VF van de centrumbomen, maar kan ook onafhankelijk hiervan opgesteld worden. Hiertoe definiëren we de hoogte van een bicentrumboom met bicentrum AB als de afstand van A tot de top van de boom via de hoofdtakken, of de afstand van B tot de top van de boom via de hoofdtakken (deze afstanden zijn hetzelfde, per definitie van een bicentrum). Hierbij wordt het lijnstuk dat A en B verbindt zelf niet meegenomen. Het aantal knopen in de samengestelde bicentrumboom is tweemaal het aantal knopen van een deelboom. Zoals we hierboven hebben gezien, is er sprake van een bicentrum wanneer er twee hoofdtakken zijn (nul hoofdtakken en één hoofdtak geven triviale of reeds getelde bomen). Om het aantal bicentrumbomen te tellen, hoeven we dus niet noodzakelijkerwijs het aantal hoofdtakken te tellen, en de factoren t^α vallen dan ook weg uit de VF van de bicentrumbomen. Schrijven we $x^{N+1}(a + \beta x + \gamma x^2 \dots)$ als VF van de gewortelde bomen van hoogte N , dan kunnen we de VF van de bicentrumbomen als volgt schrijven:

$$x^{2N+2}(1 + \beta^* x + \gamma^* x^2 + \dots), \quad (12)$$

waarbij β^* is uitgedrukt in β , γ^* is uitgedrukt in β en γ , etc. Zetten we $\phi(x) = x^{N+1}(a + \beta x + \gamma x^2 \dots)$, dan volgt volgens Cayley dat de voortbrengende functie voor het aantal bicentrumbomen gelijk is aan

$$\frac{1}{2}\{(\phi(x))^2 + \phi(x^2)\}. \quad (13)$$

Cayley bewijst de bovenstaande uitspraak niet.

Nu we weten hoe de voortbrengende functies van centrumbomen en bicentrumbomen eruit zien, zijn we dicht bij de isomeertelling van alkanen. We kunnen als volgt inzien dat een alkaan die volgens de definities van Cayley ‘nilvalent’ is, wel een boom moet zijn (dit wordt niet in Cayley’s artikel behandeld, maar wij zullen dit voor de volledigheid wel doen). Voor een alkaan met molecuulformule C_nH_{2n+2} tellen we het aantal verbindingen aan de hand van de valenties van koolstof- en waterstofatomen (respectievelijk 4 en 1). Het aantal verbindingen moet dan dus $q = \frac{1}{2}(4n + (2n + 2)) = 3n + 1$ zijn. Het aantal knopen is $p = 2n + 2 + n = 3n + 2$. Aan de hand van de onderstaande stelling kunnen we bewijzen dat de alkanen dus graaftheoretisch als bomen voorgesteld kunnen worden [42, p. 63]¹¹.

Stelling 2. *Stel de graaf G is samenhangend en $p = q + 1$, waarbij p het aantal knopen en q het aantal verbindingen is. Dan is G een boom.*

Bewijs. Voor de definities ‘boom’, ‘samenhangende graaf’, ‘pad’ en ‘(a)cyclische graaf’ verwijzen we naar de appendix. Het is duidelijk dat voor een verbonden graaf G met p knopen er minstens $p - 1$ verbindingen moeten zijn, anders is G niet verbonden. Stel dat G cyclisch is. Dan kunnen we de graaf G' vormen door tenminste één zijde in de cykel te verwijderen, waarbij G' verbonden blijft. Dan geldt echter dat $E(G') < p - 1$, maar $p - 1$ is het minimaal aantal zijden voor een verbonden graaf. Dit is een tegenspraak, en G is dus niet cyclisch. We hebben dus een verbonden graaf G met $p = q + 1$ die acyclisch is, en dus is G een boom. \square

¹¹Voorbeelden van chemische structuren die niet topologisch overeenkomen met een boom, zijn benzeenringen. Ringstructuren als deze kunnen wel als zogenaamde ‘Hückelgraaf’ getekend worden, waarbij rekening gehouden wordt met de orbitalen van de ring. We zullen hier niet verder op ingaan [36, p. 237].

Aangezien alkanen duidelijk samenhangend zijn en $p = q + 1$, zoals we hierboven hebben berekend, geldt dat we alkanen inderdaad kunnen representeren door bomen.

Voordat we de tabellen kunnen bekijken waarin Cayley het aantal isomeren van alkanen telt door middel van de eerder genoemde voortbrengende functies, moeten we nog een opmerking maken over de VF van de gewortelde bomen. De VF (8) geeft door de factor $[t^{1 \dots \infty}]$ een algemene telling van bomen weer, waarbij geen grens wordt gesteld aan het maximum aantal hoofdtakken van de deelbomen van hoogte $N - 1$: de exponent van t loopt immers door tot ∞ , wat betekent dat we voor een willekeurig groot aantal hoofdtakken de bijbehorende bomen moeten tellen. Cayley verbindt vanaf hier echter het chemische inzicht over valentie met zijn wiskundig inzicht door als volgt te redeneren. Een koolstofatoom heeft valentie 4, wat betekent dat er maximaal vier hoofdtakken uit een knoop mogen ontspringen. Volgens de opbouw van figuur 14 verbinden we de deelbomen a, b, \dots met c via een lijn. Bekijken we de originele wortels van de deelbomen a, b, \dots als koolstofatomen, dan moet gelden dat er niet meer dan vier lijnen uit deze wortels mogen ontspringen. Omdat we bij het opbouwen van deze deelbomen tot een grotere boom één extra lijn uit de wortel toevoegen, mogen de deelbomen a, b, \dots elk dus maar maximaal drie hoofdtakken hebben: immers, $3 + 1 = 4$, de valentie van een koolstofatoom. Om deze reden vervangen we voor alkanen (koolstofbomen) de factor $[t^{1 \dots \infty}]$ in (8) door $[t^{1 \dots 4}]$. Bijgevolg verandert ook $[t^{2 \dots \infty}]$ in de eerste factor (11) van de centrumbomen in $[t^{2 \dots 4}]$. Kijken we weer naar de moderne notatie (9), dan verkrijgen we de ondergrens $n = 2$ en de bovengrens $n = 4$.

5.2.4 Cayley's isomeertelling van alkanen

Het resterende deel van Cayley's artikel [11] bestaat uit een enorm aantal grote tabellen waarin gewortelde bomen en centrum- en bicultrumbomen worden geteld, onder andere voor alkanen. Cayley is ondanks de grote omvang van zijn tabellen erg kort over hoe hij de getallen in zijn tabellen heeft gevonden. We zullen echter zelf een poging doen om enkele tabellen, waarvan delen zijn weergegeven in figuur 15 en 16 af te lezen.

In figuur 15 wordt het aantal gewortelde koolstofbomen geteld. Cayley zegt in zijn werk dat hij dit met behulp van een 'onafhankelijke methode' doet die hij niet nader uitlegt.

Index s , or number of knots.	Index t , or number of main branches.	Altitude or number of column.															
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12			
1	0	1	1														
	Total	1	1														
2	1		1	1													
	Total		1	1													
3	1			1	1												
	2		1		1												
	Total		1	1	2												
4	1			1	1	2											
	2			1		1											
	3		1			1											
	Total		1	2	1	4											

Figuur 15: Tabel waarin alle gewortelde koolstofbomen worden geteld tot vier knopen. Uit [11, p. 454].

De enige indicatie dat de gewortelde bomen geteld zijn door middel van de voortbrengende functies die we hierboven hebben afgeleid, krijgen we uit figuur 16. Deze hulptabel geeft voor een gegeven aantal hoofdtakken

Index t .	Index of x .															
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		13	
0		1														<i>GF</i> , column 0.
*		-1														<i>GF</i> , column 1.
0	1															First factor.
1		1														
2			1													
3				1												
4					1											
0		1														Second factor.
*			-1	-1	-1											<i>GF</i> , column 2.
0	(1)															First factor.
1			1	1	1											
2					1	1	2	1	1							
3							1	1	2	2	2	1	1			
4									1	1	2	2	2	3		
0		1														Second factor.
1			1													
2				1												
3					1											

Figuur 16: Hulptabel die de voortbrengende functies weergeeft behorende bij Figuur 14. Uit [11, p. 457].

α en gegeven aantal knopen n de voortbrengende functie weer van de bijbehorende kolom in figuur 15. We nemen de voortbrengende functie (7) weer voor ons.

Uit figuur 16 kunnen we aflezen dat de voortbrengende functie voor een boom van hoogte 0 gelijk is aan x , omdat we één knoop hebben. Vervolgens gaan we naar de VF van het aantal bomen met hoogte 1. De rij 'first factor' kan worden gezien als de eerste factor $(1 - tx)^{-1} = (1) + tx + t^2x^2 + t^3x^3 + t^4x^4$ in de voortbrengende functie. In de tweede factor is de VF gelijk aan x , zoals we kunnen aflezen. Dit maakt dat de volledige VF voor gewortelde alkaanbomen met hoogte 1 gelijk is aan $(tx + t^2x^2 + t^3x^3 + t^4x^4) \times x = tx^2 + t^2x^3 + t^3x^4 + t^4x^5$. We kunnen in figuur 15 zien dat een deel van de coëfficiënten van dit resultaat (allemaal 1) in de kolom van bomen met hoogte 1 staan. We kunnen dus concluderen dat Cayley aan de hand zijn voortbrengende functies de data in figuur 15 heeft verkregen.

Vervolgens moeten we het aantal centrum en bicentrum koolstofbomen tellen aan de hand van de data uit figuur 15 en 16. Het aantal centrum koolstofbomen met hoogte 1 tellen we als volgt. We hebben zojuist gezien dat $tx^2 + t^2x^3 + t^3x^4 + t^4x^5$ de voortbrengende functie is van gewortelde koolstofbomen. We hebben bij de afleiding van de VF voor centrubomen opgemerkt dat $[t^1 \dots \infty]$ moest worden vervangen door $[t^2 \dots \infty]$. Passen we dit toe, dan krijgen we voor hoogte 1 de VF $t^2x^3 + t^3x^4 + t^4x^5$. De coëfficiënten van deze VF kunnen ook weer in een tabel gevat worden, die wij hier niet weergeven.

Voor de bicentrum koolstofbomen gebruiken we de uitdrukking $\phi^*(x) = \frac{1}{2}\{(\phi(x))^2 + \phi(x^2)\}$ die we hiervoor hebben gezien. Stellen we voor hoogte 1 de VF gelijk aan $\phi(x)$, dat wil zeggen $\phi(x) = t^2x^3 + t^3x^4 + t^4x^5$, dan kan hieruit $\phi^*(x)$ worden berekend. Dit vereist nog een aanzienlijk stuk rekenwerk, dat Cayley als vanzelfsprekend bestempelt.

Tellen we het aantal centrum en bicentrum koolstofbomen op, dan kunnen we het totaal aantal koolstofbomen weergeven aan de hand van de hoeveelheid knopen:

Aantal knopen n	Aantal alkaanisomeren
1	1
2	1
3	1
4	2
5	3
6	5
7	9
8	18
9	35
10	75
11	159
12	357*
13	799*

Hierbij geeft * aan dat het door Cayley in [11] gegeven aantal alkaanisomeren niet klopt met het theoretisch aantal isomeren dat tegenwoordig bekend is.

Het gebruik van de tabellen zoals we hierboven hebben gedaan, blijkt in de praktijk een enorm werk te zijn [36, p. 186], waarbij eenvoudig fouten worden gemaakt. Dit kunnen we al zien aan onze voorbeeldberekening, waar we slechts de bomen van hoogte 1 hebben geteld. Ook hebben we hierbij niet alle berekeningen uitgeschreven. Het is dan ook begrijpelijk dat er vanaf $n = 12$ fouten in de berekening sluipen. Het vervelende aan een recursieve constructie van bomen van hoogte N is dat het aantal alkanen met meer dan 12 knopen ook direct niet meer klopt. Al met al is de alkaantelling van Cayley aan de hand van voortbrengende functies een ingenieus stuk wiskunde, dat echter nog wel verbeterd kan en moet worden. In het volgende hoofdstuk zullen we ingaan op de ontwikkelingen in de isomeertelling als gevolg van de bomen van Cayley.

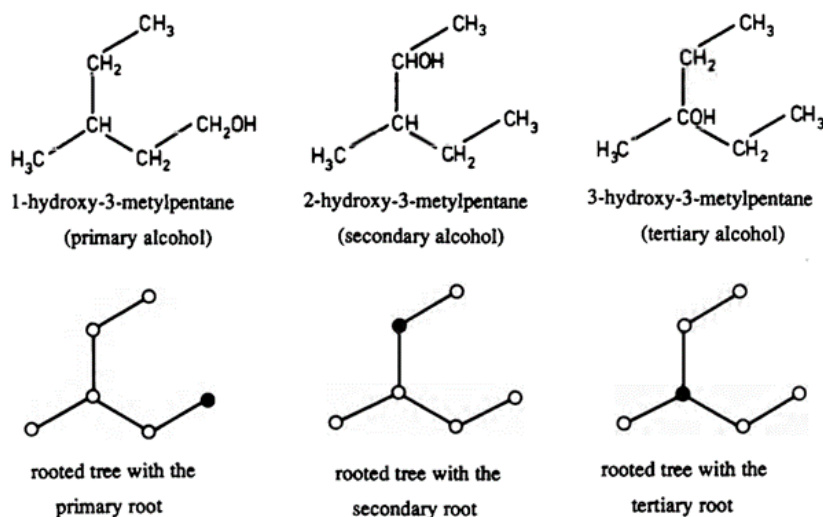
6 Isomeertelling na Cayley

In het vorige hoofdstuk hebben we stilgestaan bij Arthur Cayley's idee om alkaanisomeren te tellen met behulp van voortbrengende functies. Cayley heeft met zijn bomentelling op deze manier zowel belangrijke fundamenteen gelegd voor de grafentheorie, die eerder weinig serieus werd genomen, als de chemische isomeertelling. We kunnen het best bestuderen welke invloed Cayley heeft gehad op de chemische isomeertelling, wanneer we kijken naar nieuwe en verbeterde manieren om isomeren te tellen die naar aanleiding van Cayley's werk zijn ontwikkeld. We zullen hieronder zien dat naarmate de tijd vordert, er steeds meer invloeden van bijvoorbeeld de groepentheorie, en niet slechts de grafentheorie, zichtbaar zijn in de isomeertelling. Aangezien we ons in dit onderzoek hoofdzakelijk richten op grafentheorie, zullen we hier kort bij stilstaan.

6.1 Henze en Blair

In het voorgaande hoofdstuk is duidelijk geworden dat Cayley's methode voor isomeertelling van alkanen gevoelig is voor fouten, zoals te zien is aan de verkeerde waarden voor alkaanisomeren van $n = 12$ en $n = 13$ knopen. Vijf jaar na Cayley's artikel [11], werden de juiste aantallen gevonden (355 voor $C_{12}H_{26}$ en 802 voor $C_{13}H_{28}$), maar ook hiervoor werden omslachtige technieken gebruikt die het goede antwoord niet altijd konden garanderen vanaf $n = 14$ knopen [37, p. 280], [36, p. 186]. We laten hier in het midden of de fouten in het aantal isomeren tot stand kwamen door rekenfouten of door onjuistheid van de voortbrengende functies. In 1930, meer dan vijftig jaar na Cayley's artikel over alkaantelling, stelden Henry Henze en Charles Blair dat het onrealistisch was om aan de hand van voortbrengende functies alle alkaanisomeren te tellen voor een willekeurig groot aantal knopen. In plaats daarvan richtten zij zich op het opstellen van een volledig recursieve formule [42, p. 68], [4, p. 3079]. Om een idee te krijgen van de manier waarop Henze en Blair zulke recursies verkregen, is het eenvoudiger om te kijken naar de hydroxylisomeren $C_nH_{2n+1}OH$ dan de alkanen C_nH_{2n+2} . Het principe is echter gelijk.

Een belangrijke notie voor de isomeertelling van alcoholen $C_nH_{2n+1}OH$ bleek wederom de koppeling van structuurchemische begrippen aan graaftheoretische kennis (zie figuur 17).



Figuur 17: Primaire, secundaire en tertiaire alcoholen met hun graaftheoretisch equivalente gewortelde bomen. Uit [37, p. 281].

Henze en Blair zagen in dat, om de alcoholisomeren te kunnen tellen, er een onderverdeling nodig was in het soort alcoholen. Hiertoe onderscheidden zij de primaire, secundaire en tertiaire alcoholen, zoals deze ook nu nog worden genoemd. Een primair alcohol heeft hierbij een CH_2OH -groep die is verbonden aan één koolstofatoom, de $CHOH$ -groep van een secundair alcohol en de COH van een tertiair alcohol zijn

respectievelijk met twee en drie koolstofatomen verbonden. Voor het aantal isomeren T_n van gewortelde hydroxylobomen geldt [37, p. 282]

$$T_n = p_n + s_n + t_n, \quad (14)$$

waarbij p_n het aantal primaire, s_n het aantal secundaire en t_n het aantal tertiaire alcoholen is. Vervolgens berekenen Henze en Blair recursief het aantal isomeren voor deze drie typen alcoholen [3, p. 3042].

Voor de telling van het aantal primaire alcoholen moet worden opgemerkt dat een primair alcohol RCH_2OH met n koolstofatomen, waarbij R een willekeurige restgroep is, altijd uit een alcohol met $n - 1$ koolstofatomen kan worden gevormd door de OH-groep te vervangen door een CH_2OH -groep. Om dit in te zien is het belangrijk om stil te staan bij de definities van primaire, secundaire en tertiaire alcoholen, zoals in figuur 17 visueel weergegeven is. Substitutie van de OH-groep door de CH_2OH -groep zorgt ervoor dat het koolstofatoom aan de hydroxylgroep met precies één ander koolstofatoom verbonden is, onafhankelijk van het type alcohol. Dit levert per definitie een primair alcohol op met een extra koolstofatoom. Aangezien er maar één OH-groep in het molecuul mag zitten, kan het substitueren van de OH-groep door de CH_2OH -groep slechts op één manier voor elk alcohol met $n - 1$ koolstofatomen. Op deze manier kunnen we de volgende recursieve uitspraak over het aantal primaire alcoholen met n koolstofatomen opstellen [3, p. 3042]

$$p_n = T_{n-1} \quad (15)$$

Voor de telling van de secundaire alcoholen en tertiaire alcoholen moet gekeken worden naar alkyldradicalen, iets waar we hier verder geen aandacht aan zullen besteden. De resulterende formule voor de secundaire alcoholen is [3, p. 3043]

$$s_n = \begin{cases} T_1 T_{n-2} + T_2 T_{n-3} + \cdots + T_{(n-2)/2} T_{(n/2)}, & \text{als } n \text{ is even} \\ T_1 T_{(n-2)} + T_2 T_{(n-3)} + \cdots + \frac{T_{(n-1)/2} (1 + T_{(n-1)/2})}{2}, & \text{als } n \text{ is oneven} \end{cases} \quad (16)$$

Voor de tertiaire alcoholen gelden de volgende vergelijkingen, waarbij R_i , R_j en R_k de zogenaamde alkyldradicalen zijn met respectievelijk i , j en k koolstofatomen, waarbij $i + j + k = n - 1$ [37, p. 282]:

$$t_n = \begin{cases} \sum_{i,j,k} T_i T_j T_k, & \text{als } R_i \neq R_j \neq R_k; i + j + k = n - 1 \\ (1/2) \sum_{i,j,k} (1 + T_i) T_j, & \text{als } R_i = R_j \neq R_k; 2i + k = n - 1 \\ (1/6) T_i (1 + T_i) (2 + T_i), & \text{als } R_i = R_j = R_k; 3i = n - 1 \end{cases} \quad (17)$$

We hoeven de bovenstaande uitspraken niet volledig te begrijpen om in te kunnen zien dat ze een heel stuk compacter zijn dan die van Cayley. Hoewel er nog steeds een hoop rekenwerk bij de berekening is betrokken, zijn de bovenstaande recursieve definities zeker een vooruitgang ten opzichte van de voortbrengende functies van Cayley. De recursieve definities van Henze en Blair zijn dan ook veertig jaar na de publicatie gebruikt om het eerste computerprogramma te programmeren dat isomeren moest tellen [37, p. 286].

6.2 Pólyatheorie en verdere ontwikkelingen

We zullen hieronder kort stilstaan bij de ontwikkelingen op het gebied van de chemische isomeertelling die na Cayley hebben plaatsgevonden. In dit schetsmatige overzicht zullen we ook kort ingaan op de huidige ontwikkelingen in het vakgebied.

In 1937 ontwikkelde György Pólya (1887-1985) een nieuwe manier om isomeren te tellen, die gebaseerd was op groepswerkingen en cykelindices. We moeten opmerken dat Pólya eerst zijn bekende opsommingsstelling heeft geformuleerd en deze vervolgens op isomeren heeft toegepast: de telling van isomeren was niet het hoofddoel van Pólya, maar bleek een waardevolle toepassing. Pólya paste na de uitstap van Henze en Blair wederom voortbrengende functies toe, zoals Cayley ook heeft gedaan, maar Pólya voegde dit samen met theorie over permutatiegroepen [42, p. 68]. Cayley was voor een groot deel betrokken was bij de vroege ontwikkeling van de groepentheorie, en was ook verantwoordelijk was voor de fundamentele van de permutatietheorie die Pólya uiteindelijk gebruikte voor zijn isomeertelling. We kunnen hier onder andere uit concluderen dat deelgebieden van de wiskunde die op het eerste gezicht heel verschillend lijken, best dezelfde

toepassing kunnen hebben.

Hoewel Pólya's isomeertelling ruim na de ontdekking van de stereochemie (ontwikkeld door onder andere van 't Hoff) kwam, is zijn theorie nog steeds gericht op het tellen van structuurisomeren, en niet van stereoisomeren. Hoewel bekend is dat het aantal stereoisomeren met n asymmetrische koolstofatomen (koolstofatomen verbonden met vier verschillende groepen) maximaal gelijk is aan 2^n , is het lastig om hier een algemene uitspraak voor te verzinnen. Dit komt veelal door meso-isomerie, waarbij een molecuul wel asymmetrische koolstofatomen heeft, maar er een symmetrievlak is zodat er in praktijk minder isomeren van het molecuul bestaan. We kunnen ons voorstellen dat Pólya's opsommingstheorie hier ook een uitkomst biedt, vanwege deze symmetrievlakken binnen een molecuul. Het toepassen van Pólya's theorie op de telling van stereoisomeren is ook nu nog in volle gang [17, p. 266].

Pólya's opsommingstelling wordt ook nu nog gebruikt voor het tellen van structuurisomeren van moleculen met ingewikkeldere molecuul- en structuurformules. Voorbeelden van zulke moleculen zijn polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAKs), die primair uit aromatische ringen bestaan [36, p. 211]. Deze PAKs staan bekend om hun carcinogene eigenschappen, en het is dan ook van belang om te weten welke isomeren er van deze stoffen bestaan en of deze isomeren dezelfde carcinogene eigenschappen hebben. De berekening van het aantal PAK-isomeren kan mogelijk helpen bij het in kaart brengen van de theoretisch mogelijke isomeren, zodat op deze stoffen kan worden gescreend.

Het is vanaf de komst van de computer aanzienlijk eenvoudiger geworden om isomeertellingen uit te voeren [36, p. 219]. Onderzoekers zijn echter tot op de dag van vandaag nog steeds bezig met het ontwikkelen van snelle en effectieve methoden om isomeren van verschillende typen te kunnen berekenen.

7 Conclusie

Het doel van dit onderzoek was het bestuderen van de relatie tussen de chemische structuurtheorie en de grafentheorie, door te kijken naar de oorsprong en ontwikkeling van beide vakgebieden. In het bijzonder hebben we gekeken naar de chemische isomeertelling.

We hebben gezien dat Euler zijn Koningsbergenprobleem beschouwde als ‘meetkunde van plaats’, wat overeen lijkt te komen met de manier waarop wij nu de topologie bekijken. Nemen we de raakvlakken tussen de topologie en de grafentheorie in ogenschouw, dan zouden we kunnen zeggen dat Euler inderdaad de grondlegger van de grafentheorie is geweest. We hebben echter gezien dat Euler in zijn bewijs voor het Koningsbergenprobleem nergens blijkt geeft van een zelfstandig graaftheoretisch concept dat breder is dan stukken land waartussen bruggen lopen. Euler lost dus schijnbaar het probleem van Koningsbergen op zonder naar de fundamentele te kijken waaruit het probleem en zijn bewijs bestaan - iets wat karakteristiek lijkt voor de achttiende eeuwse wiskunde. Ook is gebleken dat er maar weinig graaftheoretische problemen werden bestudeerd naar aanleiding van het Koningsbergenprobleem, en dat deze problemen veelal nog recreatief van aard waren.

Pas rond de tijd van Arthur Cayley, of wellicht vanaf Kirchhoff, halverwege de negentiende eeuw, wordt grafentheorie gebruikt om meer dringende wiskundige problemen op te lossen. Cayley gebruikte in zijn werken graaftheoretische gewortelde bomen, die hij telde aan de hand van voortbrengende functies. Deze bomen werden ingezet als middel om een algebraïsch probleem op te lossen. Na het uitbrengen van zijn artikel over bomentelling realiseerde Cayley zich, waarschijnlijk deels door contacten met Thomas Kirkman, structuurchemicus Edward Frankland en andere collega's uit de Royal Society of London, dat zijn bomentelling ook losgelaten kon worden op de isomeertelling van alkanen C_nH_{2n+2} . Dit verschijnsel typeert de wiskunde van Cayley, maar misschien ook de wiskunde in het algemeen: abstracte concepten als bomen kunnen op zichzelf worden bestudeerd, maar ze kunnen ook gebruikt worden in andere contexten. Juist deze eigenschap van de wiskunde heeft in eerste instantie voor de koppeling tussen de grafentheorie en de chemische isomeertelling gezorgd.

Rond 1850 vond er een aantal ontwikkelingen plaats in de chemische structuurtheorie die Cayley in staat stelden om een topologische overeenkomst te zien tussen zijn grafen en moleculaire structuurformules. Allereerst werd het begrip ‘valentie’ geïntroduceerd door Frankland en werd dit begrip verder uitgebreid door Kekulé. Het belangrijkste resultaat was de tetravalentie van koolstof, waarvan Cayley gebruik maakt in zijn isomeertelling door zijn voortbrengende functies voor het tellen van koolstofbomen aan te passen. De structuurtheoretische weergave van Kekulé en tijdgenoten was echter nog niet voldoende duidelijk om structuurisomerie, die al aangetoond was aan de hand van experimenten, in een structuurformule te kunnen weergeven. Pas toen Alexander Crum Brown in 1861 nieuwe structuurformules introduceerde die gepopulariseerd werden door Frankland, was isomerie te begrijpen vanuit een structuurformule van een molecuul. Dit gaf een natuurlijke aanleiding tot de vraag of deze isomeren ook geteld konden worden. Aan de hand van deze reeks structuurtheoretische ontwikkelingen heeft Cayley voor het eerst de ‘valentie’ geïntroduceerd in de grafentheorie, en heeft hij zijn bomentelling toegepast op structuurisomeren.

Uit het bovenstaande komt duidelijk naar voren dat de structuurchemie een belangrijke invloed heeft gehad op de grafentheorie, aangezien Cayley aan de hand van deze structuurchemie zijn grafentheorie heeft uitgebreid om structuurisomeren te tellen. Ook hebben de chemische structuren van Crum Brown veel invloed gehad op de ontwikkeling van de knopentheorie, een deelgebied van de topologie. De topologie kwam mede door deze ontwikkeling in de negentiende eeuw op gang. Andersom kunnen we ook concluderen dat de grafentheorie een enorme invloed heeft gehad op de structuurisomerie, en wel door het wegnemen van de noodzaak om via een *brute force* methode het aantal isomeren uit te rekenen. Hier kwamen namelijk de voortbrengende functies van Cayley en vervolgens de recursieve formules van Henze en Blair voor in de plaats. De grafentheorie heeft op deze manier voor resultaten gezorgd die zonder het gebruik van wiskunde niet haalbaar waren, en heeft zo voor theoretische ondersteuning bij chemische experimenten gezorgd. Misschien wel het meest fascinerende resultaat is de overkoepelende conclusie dat de (natuur)wetenschappen in Cayley's tijd in grote mate met elkaar verweven waren, zodat wetenschapsgebieden elkaar wederzijds sterk beïnvloedden. De bomentelling van Cayley is hier een belangrijk voorbeeld van. Het is waarschijnlijk dat

er nog veel meer van deze onderlinge verbanden tussen wetenschapsgebieden te vinden zijn, wanneer we de geschiedenis van deze gebieden beter bestuderen.

Cayley's alkaantelling was revolutionair, maar niet eenvoudig en transparant. In tegenstelling tot bij Eulers Koningsbergenprobleem zien we dat Cayley's werk wel aanzet tot verdere belangrijke ontwikkeling op graaf-theoretisch gebied. Vlak na Cayley's artikelen werden de fouten in zijn werk verbeterd en de isomeertelling van Henze en Blair uit 1930 zorgde voor een duidelijke recursieve bepaling van het aantal structuurisomeren van onder andere alkanen. Eind 1930 ontwikkelde György Pólya aan de hand van zijn opsommingsstelling een nieuwe isomeertelling, waarbij permutatiegroepen een belangrijke rol speelden. Ook nu nog wordt onderzoek gedaan naar het tellen van isomeren, zij het stereoisomeren of structuurisomeren van moleculen met ingewikkeldere sturctuurformules. Tegenwoordig wordt de computer gebruikt om verschillende soorten isomeren sneller te kunnen tellen. Ook hier is weer terug te zien dat de synthese van verschillende vakgebieden, in dit geval de scheikunde en de informatica, kan leiden tot resultaten die juist door deze integratie van wetenschapsgebieden mogelijk worden gemaakt.

8 Appendix

8.1 Appendix A: begrippen uit de grafentheorie

Deze appendix dient als houvast bij de tekst. De onderstaande definities komen uit [23]. De definities en stellingen zijn overgenomen uit tekstboeken over de grafentheorie, en komen dus niet altijd overeen met de definities die de ‘ontdekkers’ zelf aan de begrippen gaven. De genoemde begrippen worden hier op een moderne graaftheoretische manier gedefinieerd.

Definitie. Een graaf G is een paar (V, E) , waarbij $V = \{v_1, v_2, \dots, v_n\}$ een eindige, niet lege verzameling knopen (of: punten) en E een verzameling van paren knopen uit V . Wanneer $\{v_i, v_j\} \in E$ voor $i, j < n$, dan is er een zijde (of: lijn) tussen de knopen v_i en v_j in de graaf G . De knopen v_i en v_j heten dan verbonden via de zijde $\{v_i, v_j\}$ en v_i, v_j heten buren. Een lus is een verbinding van een knoop v_i met zichzelf, zodat $\{v_i, v_i\} \in E$.

Definitie. Een multigraaf is een graaf zonder lussen, maar waarbij twee punten v_i en v_j via meerdere zijden verbonden kunnen zijn. E bevat dan meer dan een kopie van $\{v_i, v_j\}$ voor $i, j < n, i \neq j$.

Definitie. De valentie (of: graad) van een knoop v_i is het aantal buren van v_i .

Definitie. Een wandeling van een graaf G is een rij knopen (v_0, v_1, \dots, v_k) waarbij alle v_i, v_{i+1} verbonden zijn voor elke $i = 0, \dots, (k - 1)$. Een wandeling met enkel verschillende knopen heet een pad.

Definitie. Een graaf G heet samenhangend als tussen elk paar punten tenminste één pad loopt.

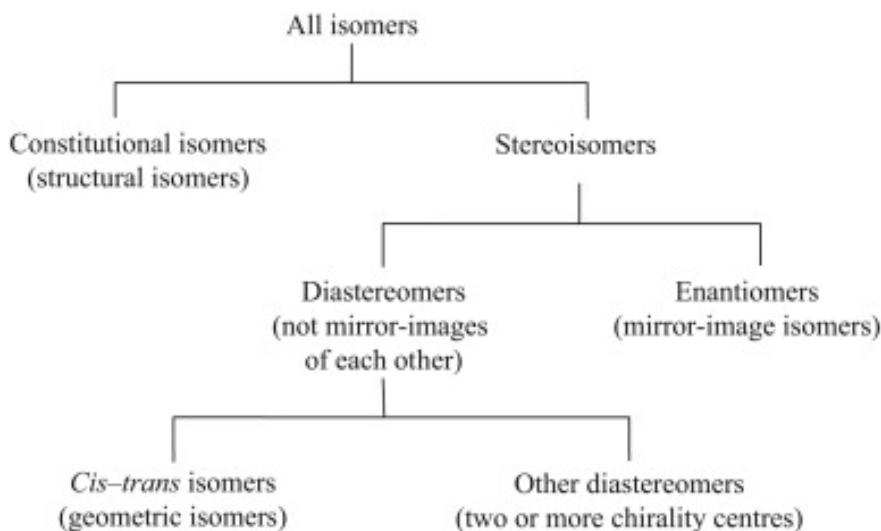
Definitie. Een wandeling heet gesloten wanneer $v_0 = v_k$. Een gesloten wandeling heet een cykel als alle punten in de wandeling verschillend zijn en $k \geq 3$. Een graaf G heet acyclisch als deze geen cyclen heeft.

Definitie. Een boom is een samenhangende, acyclische graaf.

8.2 Appendix B: begrippen uit de scheikunde

De onderstaande definities over isomerie zijn afkomstig uit [32].

Een *molecuulformule* is een weergave van een molecuul aan de hand van de hoeveelheden atomen die in het molecuul voorkomen. Een voorbeeld van een molecuulformule is CH_3OH voor methanol.



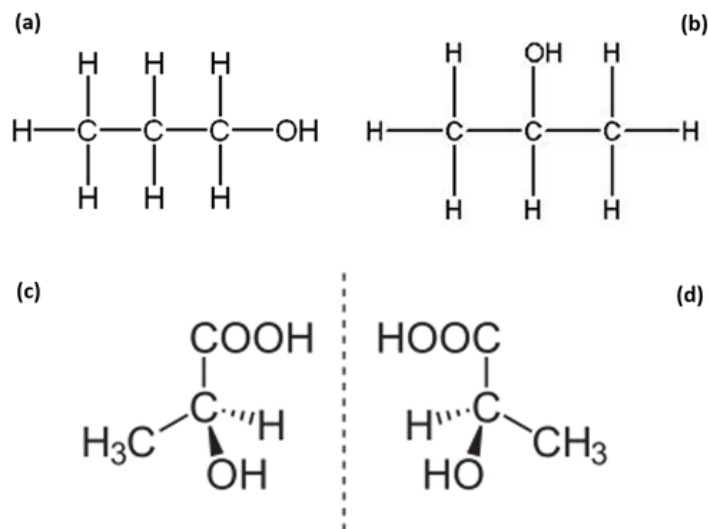
Figuur 18: Overzicht van verschillende soorten isomeren van moleculen. Uit [40].

Een *structuurformule* is een twee- of driedimensionale weergave van een molecuul, die de bindingen tussen elementen aangeeft door middel van lijnen.

Twee moleculen heten *isomeren* wanneer ze dezelfde molecuulformule hebben, terwijl de atomen op een verschillende manier in het molecuul zijn gerangschikt. Dit kan als gevolg hebben dat de moleculen driedimensionaal verschillende vormen hebben en dat stoffeigenschappen verschillen. Er zijn meerdere vormen van isomerie, waarvan de belangrijkste zijn weergegeven in figuur 18. Voor dit onderzoek zijn voornamelijk de constitutionele isomeren en in mindere mate de stereoisomeren van belang.

Twee moleculen zijn *constitutionele isomeren*, ofwel *structuurisomeren* van elkaar, wanneer de atomen in de moleculen op verschillende wijze zijn verbonden. Propaan-1-ol is bijvoorbeeld een structuurisomeer van propaan-2-ol, aangezien de hydroxylgroep (-OH) bij beide moleculen anders verbonden is. Dit voorbeeld van structuurisomerie is afgebeeld in figuur 19 (a) en (b).

Twee moleculen zijn *stereoisomeren* wanneer de atomen op dezelfde manier binnen het molecuul met elkaar verbonden zijn, maar waarbij de driedimensionale structuur verschilt. Dit verschil in driedimensionale structuur kan op verschillende manieren worden geclassificeerd, zoals te zien is in figuur 18. *Enantiomerie*, ofwel *spiegelbeeldisomerie* is de meest bekende vorm van stereoisomerie, waarbij twee moleculen elkaars spiegelbeeld zijn, maar niet over elkaar heen te leggen zijn. Een voorbeeld van enantiomerie is gegeven in figuur 19 (c) en (d).



Figuur 19: Voorbeelden van structuurisomerie en enantiomerie.
(a) en (b): de structuurisomeren propaan-1-ol en propaan-2-ol.
(c) en (d): de enantiomeren S-melkzuur (linksdraaiend) en R-melkzuur (rechtsdraaiend).

Referenties

- [1] Dalton's atomic theory. <https://www.oxfordreference.com/view/10.1093/oi/authority.20110803095658664>. Geraadpleegd: 28-09-2022.
- [2] Amir Alexander. Tragic Mathematics: Romantic Narratives and the Refounding of Mathematics in the Early Nineteenth Century. *Isis*, 97(4):714–726, 2007.
- [3] Henry R. Henze, Charles M. Blair. The number of isomeric alcohols of the methanol series. *Journal of the American Chemical Society*, 53(8):3042–3046, 1931.
- [4] Henry R. Henze, Charles M. Blair. The number of isomeric hydrocarbons of the methane series. *Journal of the American Chemical Society*, 53(8):3077–3085, 1931.
- [5] Carl B. Boyer. *A History of Mathematics*. John Wiley & Sons, inc., 1968.
- [6] Alexander Crum Brown. On the theory of chemical combination: a thesis, 1861. Gepubliceerd in 1879.
- [7] Alexander Crum Brown. On the theory of Isomeric Compounds. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 23(3):707–719, 1864.
- [8] Davide Castelvechi. History: A Mathematical revolutionary. *Nature*, 528:190–191, 2015.
- [9] Arthur Cayley. On the theory of the analytical forms called trees. *The philosophical magazine*, 13:172–176, 1857.
- [10] Arthur Cayley. On the Mathematical Theory of Isomers. *The philosophical magazine*, 47:444–447, 1874.
- [11] Arthur Cayley. On the analytical forms called trees, with application to the theory of chemical combinations. *Report of the British Association for the Advancement of Science*, 9:427–460, 1875.
- [12] Tony Crilly. The Young Arthur Cayley. *Notes and Records of the Royal Society of London*, 52(2):267–282, 1998.
- [13] John Dalton. *A new system of chemical philosophy*. William Dawson & Sons, 1808.
- [14] Jean-François Dunyach. The Europe of knowledge (seventeenth-eighteenth century). <https://ehne.fr/en/node/12296>, 2020. Geraadpleegd: 16-12-2022.
- [15] Moritz Epple. Topology, Matter, and Space, I: Topological Notions in 19th-century Natural Philosophy. *Archive for History of Exact Sciences*, 52(4):297–392, 1998.
- [16] Craig G. Fraser. Joseph Louis Lagrange's Algebraic Vision of the Calculus. *Historia Mathematica*, 14:38–53, 1987.
- [17] Shinsaku Fujita. Enumeration of Alkanes as Stereoisomers. *MATCH Communications in Mathematical and in Computer Chemistry*, 57(2):265–298, 2006.
- [18] Walter Gautschi. Leonhard Euler: His Life, the Man, and His Works. *SIAM Review*, 50(1):3–33, 2008.
- [19] Enrique A. Gonzalez-Velasco. Connections in Mathematical Analysis: The Case of Fourier Series. *American Mathematical Monthly*, 99(5):427–441, 1992.
- [20] Judith V. Grabiner. *The Origins of Cauchy's Rigorous Calculus*. Dover publications, 1981.
- [21] Ivor Grattan-Guinness. The "Ecole Polytechnique", 1794-1850: Differences over Educational Purpose and Teaching Practice. *The American Mathematical Monthly*, 112(3):233–250, 2005.
- [22] Nenad Trinajstić, Ivan Gutman. Mathematical Chemistry. *Croatica Chemica Acta*, 75(2):329–356, 2002.
- [23] Frank Harary. *Graph Theory*. Addison-Wesley Publishing Company, 1969.

- [24] Victor J. Katz. *A History of Mathematics: An Introduction*. Addison-Wesley, 2009.
- [25] Israel Kleiner. Rigor and Proof in Mathematics: A Historical Perspective. *Mathematics Magazine*, 64(5):291–314, 1991.
- [26] Helge Kragh. The Vortex Atom: A Victorian Theory of Everything. *Centaurus*, 44(1-2):32–114, 2002.
- [27] Hans Niels Jahnke, Jesper Lützen. *A history of analysis*. The American Mathematical Society, 2003.
- [28] Carmen J. Giunta, William B. Jensen, Leopold May, David E. Lewis, William H. Brock, Gary Patterson, Jim Marshall, Jenny Marshall. *Atoms in Chemistry: From Dalton's predecessors to complex atoms and beyond*. American Chemical Society, 2011.
- [29] James Newman. *The World of Mathematics*. George Allen and Unwin Ltd London, 1956.
- [30] A. J. Roche. Kekulé, Butlerov, and the Historiography of the Theory of Chemical Structure. *The British Journal for the History of Science*, 14(1):27–57, 1981.
- [31] Alan J. Roche. In search of El Dorado: John Dalton and the origins of the atomic theory. *Social Research*, 72(1):125–158, 2005.
- [32] Jill Barber, Chris Rostron. *Pharmaceutical Chemistry*. Oxford University Press, 2013.
- [33] D.H. Rouvray. The pioneering contributions of Cayley and Sylvester to the mathematical description of chemical structure. *Journal of Molecular Structure*, 185:1–14, 1989.
- [34] Peter J. Olver, Chehrzad Shakiban. Graph theory and classical invariant theory. *Advances in Mathematics*, 75(2):212–245, 1989.
- [35] James Joseph Sylvester. On Differential Transformation and the Reversion of Serieses. *Proceedings of the Royal Society of London*, 7:219–223, 1854.
- [36] Danail Bonchev, Dennis H. Rouvray, Oskar E. Polansky, Alan L. Goodson, Ivan Gutman, Alexandru T. Balaban, Nenad Trinajstić. *Chemical Graph Theory: Introduction and Fundamentals*. Gordon and Breach Science Publishers, 1991.
- [37] Nenad Trinajstić. *Chemical graph theory*. CRC Press, 1992.
- [38] Jeremy Gray, Bart van Kerkhove. *New Perspectives on Mathematical Practice*. World Scientific, 2009.
- [39] Jacobus Henricus van 't Hoff. Voorstel tot uitbreiding der tegenwoordig in de scheikunde gebruikte structuur-formules in de ruimte: benevens een daarmee samenhangende opmerking omtrent het verband tusschen optisch actief vermogen en chemische constitutie van organische verbindingen. <https://www.gutenberg.org/files/66255/66255-h/66255-h.htm>. Geraadpleegd: 18-12-2022.
- [40] Scott A. Stout, Zhendi Wang. *Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics*. Academic Press, 2016.
- [41] Brian Hopkins, Robin J. Wilson. The Truth about Königsberg. *The College Mathematics Journal*, 35(3):198–207, 2004.
- [42] Norman L. Biggs, E. Keith Lloyd, Robin J. Wilson. *Graph Theory 1736-1936*. Clarendon Press, 1998.