

分子の対称性（群論の補足資料）

1 群とは

1-1 定義

群とは、ある一定の規則が成立している要素(element)の集合である。空でない集合 $\{G\}$ が次の条件(1)~(3)を満たすとき群をなすという。

- (1) G の任意の要素 a, b, c に対し、 $a(bc) = (ab)c$ （結合則, associative law）
 - (2) $ae = ea = a$ となる G の要素 e が一意的に存在する。(単位元の存在, identity element)
 - (3) $a a^{-1} = a^{-1} a = e$ となる G の要素 a^{-1} が一意的に存在する。(逆元の存在, reciprocal)
- 一般的に $ab \neq ba$ であり非可換(noncommutative)である。ただし可換な(commutative) $ab = ba$ の成立する群をアーベル群(Abelian group)という。
- (4) G の任意の要素 a, b に対し、それぞれの二乗とそれらの積 ab は G の要素である。
 - (5) $(abc)^{-1} = c^{-1}b^{-1}a^{-1}$

ここでいう要素は集合の構成要素であり、抽象的なものである。点群では要素＝対称操作として考えればよい。

1-2 要素の数 群の要素の数を位数という。有限の場合は有限群(finite group)、無限の場合は無限群(infinite group)。

1-3 掛算表（乗法表） 有限群の h 個の要素を重複なく並べて、そのリストを作れば可能な積は h^2 個ある。各々の要素は一般的に可換出ないため、 X 行と Y 列の積は要素 XY とする。掛算票に関連してつぎの定理が知られている。

再配列の定理 掛算表の各行、各列には その群の要素が一度だけ出てくる。そのことから二つの行で同じものはなく、どの二つの列でも同じものはない。各行、列は要素を再配列したリストである。

1-4 掛算表の例

位数 2 の群 G_2 はただ一つきまり次のような掛算表をもつ

G_2	E	A
E	E	A
A	A	E

位数 3 の場合 G_2 はただ一つきまり次のような掛算表をもつ

G_2	E	A	B
E	E	A	B
A	A	B	E
B	B	E	A

位数 4 の場合 G_4 は次のような掛算表をもつ 2 種類の群 ($G_4^{(1)}$ 、 $G_4^{(2)}$) が得られる。

$G_4^{(1)}$	E	A	B	C	$G_4^{(2)}$	E	A	B	C
E	E	A	B	C	E	E	A	B	C
A	A	B	C	E	A	A	E	C	B
B	B	C	E	A	B	B	C	E	A
C	C	E	A	B	C	C	B	A	E

1-5 巡回群 群の要素 a とその冪 a^n をとることによって発生する群を巡回群(cyclic group)という。巡回群の重要な性質として、それらはすべてアーベル群である。巡回群の要素 a の位数が有限であれば、群 G の位数は $a^n = e$ を満たす最小の n である。ここで a を巡回群 G の生成元という。

1-6 部分群 $G_4^{(2)}$ は内部に G_2 を持つことが分かる。大きな群の中に含まれるそれより小さな群を部分群(subgroup)という。群 G の恒等要素それ自体が位数 1 の群 $\{e\}$ であり、また、群 G 自身も部分群である。 $\{e\}$ とも G とも異なる群を真部分群という。

部分群の位数 位数 h の群の、任意の部分群の位数 g は h の約数でなければならない。

(ただし、 h の約数である全ての位数で部分群があるということは一般的に正しくない)

定義

群 G の部分集合 H が次の条件(1)(2)を満たす時、部分群という

(1) $a, b \in H \Rightarrow ab \in H$

(2) $a \in H \Rightarrow a^{-1} \in H$

これらの条件は(3)のように言い換えることも可能

(3) $a, b \in H \Rightarrow ab^{-1} \in H$

1-7 共役と類 群の要素をより少ない集合で分類する方法の一つ。

X を群の要素とするとき $B = X^{-1}AX$ B は群の要素であり、 A の X による相似変換

(similarity transformation)であると言われる。A と B の関係は共役(conjugate)である。

互いに共役である要素すべてからなる集合を、その群の類と定義する。

共役と類には次の性質がある。

- 1 すべての要素は、それ自身と共役である。
- 2 A が B と共役であれば、B は A と共役である
- 3 A が B および C と共役であれば、B と C は互いに共役である
- 4 すべての類の位数は群の位数の約数である。

2 対称操作と対称要素

対称操作とは、物体を移動させたとき、移動の前後で物体の全ての点が一貫しているときの移動である。つまり、前後で配置を区別できない移動のことである。

対称要素とは、線、面、点などであって、それをもとに対称操作がおこなわれる。対称操作は対称要素に関してのみ定義可能である。E, C, S, σ

分子については4つのタイプの対称要素とそれに対応する対称操作がある。

表 分子の対称性を指定するのに必要な4種の対称要素と対称操作

(注意事項 対称要素がまずあり、それに対して対称操作が実行される。)

対称要素	対称操作
1 面 (σ)	面での鏡映
2 対称中心、反転中心 (i)	中心を通過して全ての原子の反転
3 本義回転軸 (回転) (C)	軸まわりの回転
4 転義回転軸 (回映) (S)	軸まわりの回転+回転軸に垂直な面内での鏡映

上記に恒等要素 E を加える場合もある。

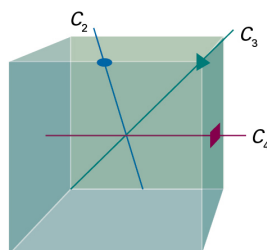


Figure 11A.1 Some of the symmetry elements of a cube. The twofold, threefold, and fourfold axes are labelled with the conventional symbols.

2-1 鏡映 操作を繰り返す場合 σ^n と書き、 n が奇数のとき $\sigma^n = \sigma$, n が偶数のとき $\sigma^n = E$
 例 鏡映面を持たない分子は存在する。また、直線分子には無限個の鏡映面をもつ。アンモニア型分子には3つの鏡映面があり、それらが平面の場合は4つの鏡映面がある。また、正四面体には6つ、正八面体には9つの対称面がある。

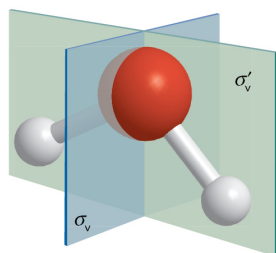


Figure 11A.3 An H_2O molecule has two mirror planes. They are both vertical (that is, contain the principal axis), so are denoted σ_v and σ_v' .

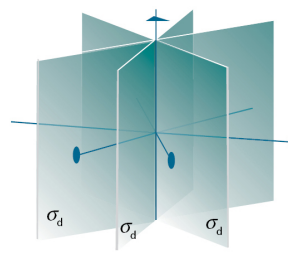


Figure 11A.4 Dihedral mirror planes (σ_d) bisect the C_2 axes perpendicular to the principal axis.

2-2 反転 操作を繰り返す場合 i^n と書き、 n が奇数のとき $i^n = i$, n が偶数のとき $i^n = E$
 反転中心にはただ一つの原子しか存在できない。

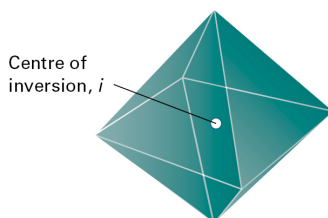


Figure 11A.5 A regular octahedron has a centre of inversion (i).

2-3 回転 C_n と表示される。 n は $2\pi/n$ の回転に対応し、これらの操作を m 回行う操作は C_n^m 定義より $C_n^n = E$ となる。

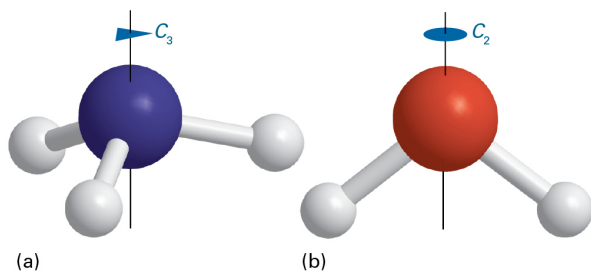


Figure 11A.2 (a) An NH_3 molecule has a threefold (C_3) axis and (b) an H_2O molecule has a twofold (C_2) axis. Both have other symmetry elements too.

2-4 回映

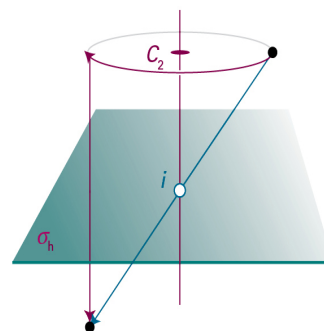
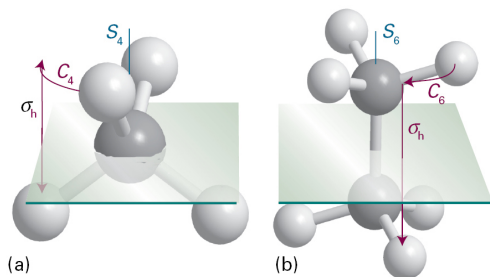


Figure 11A.6 (a) A CH_4 molecule has a fourfold improper rotation axis (S_4): the molecule is indistinguishable after a 90° rotation followed by a reflection across the horizontal plane, but neither operation alone is a symmetry operation. (b) The staggered form of ethane has an S_6 axis composed of a 60° rotation followed by a reflection.

Figure 11A.9 The presence of a twofold axis and a horizontal mirror plane jointly imply the presence of a centre of inversion in the molecule.

2-5 対称操作の積

対称操作 X を行ってから Y を行う時、 YX のように書く。これらの変換は集団の中にある変換 Z と等価になる。つまり、 $YX=Z$ 。ここで対称操作の集まりは群の定義を満たし、群をなす。

2-6 可換 次の操作の対は可換である。

- 1 同じ軸のまわりの二つの回転
- 2 互いに垂直な面による鏡映
- 3 反転と任意の鏡映あるいは回転
- 4 垂直軸のまわりの二つの C_2 回転
- 5 回転とその回転軸に垂直な面での鏡映

4 分子の対称による分類（点群） シェーンフリース系

$n =$	2	3	4	5	6	∞
C_n						
D_n						
C_{nv}						
C_{nh}						
D_{nh}						
D_{nd}						
S_{2n}						

Figure 11A.8 A summary of the shapes corresponding to different point groups. The group to which a molecule belongs can often be identified from this diagram without going through the formal procedure in Fig. 11A.7.

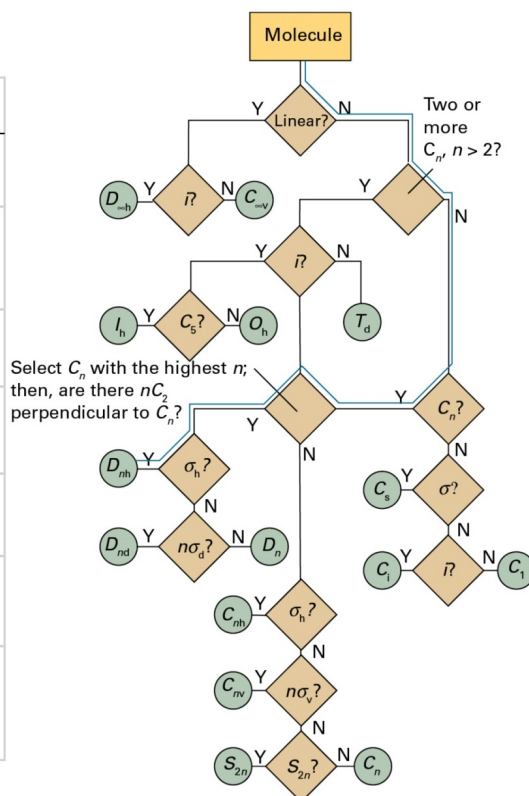


Figure 11A.7 A flow diagram for determining the point group of a molecule. Start at the top and answer the question posed in each diamond (Y=yes, N=no).

主軸 0~3

主軸 0 C_1 C_i C_s

主軸 1 C_n C_{nv} C_{nh}

D_n D_{nh} D_{nd}

S_{2n}

主軸 3 の例 2 回回転軸のため、主軸が区別できない。 D_2 D_{2h} D_{2d}

多面体群 T_d T_h T O_h O I_h

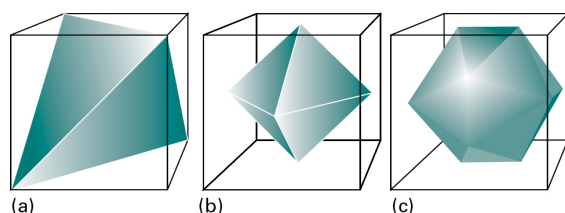


Figure 11A.10 (a) Tetrahedral, (b) octahedral, and (c) icosahedral molecules are drawn in a way that shows their relation to a cube: they belong to the cubic groups T_d , O_h , and I_h , respectively.

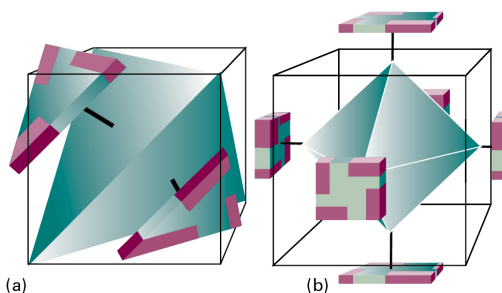


Figure 11A.11 Shapes corresponding to the point groups (a) T and (b) O . the presence of the decorated slabs reduces the symmetry of the object from T_d and O_h , respectively.

全回転群— R_3

原子について用いられ、角運動量による分類がよく用いられる。その場合、オービタル量子数 l によって分類する。その場合の $2l+1$ 個の状態が取れる縮重状態になるので $2l+1$ 個の次元を持つ。

光学異性と対称要素

対称中心(S_1)や鏡映面(S_2)をもたないことが条件として述べられるが正確ではない。正確には転義回転軸 S_n を持たないことが条件である。つまり、光学活性な分子は対称性をなにももたないか、本義回転軸のみをもつ。

極性 対称軸がなくかつ反転中心を持たない場合は極性を持つ。この場合は C_1 と C_s が当てはまる。回転軸を持つ場合には分極は主軸内で発生するため、 $D_n, D_{nh}, D_{nd}, C_{nh}$ は分極しない。よって C_{nv}, C_n のみが分極を持つ

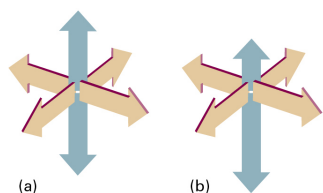


Figure 11A.13 (a) A molecule with a C_n axis cannot have a dipole perpendicular to the axis, but (b) it may have one parallel to the axis. The arrows represent local contributions to the overall electric dipole, such as may arise from bonds between pairs of neighbouring atoms with different electronegativities.

4 群の表現(マリケン記号)

(1) A, B, E, T, G, H

1次元表記には A, B を用い、主軸の回転に対して変化しないものを A, 反転するものを B とする。E, T, G, H はそれぞれ 2,3,4,5 次元表記に対応する。3次元空間の最大縮退は I_h の H である。縮退を持つためには3回以上の回転軸が必要である。

(2) 添字 ' 1 2 g u

'は鏡映に対して全対称、"は反対称に用いられる。(Cs のみ)

1、2 は主軸とは別の対象操作 (通常は C_2 軸、ない場合は σ) に対して、1 は全対称、2 は反対称に用いられる。g,u は対称心があるときに用いられる。

(3) 大文字と小文字の違い

通常は大文字だが、軌道に対応するときだけ小文字を使用する。

結晶点群の分類

中心対称性を持つ $\bar{1}$, $2/m$, mmm , $4/mmm$, $\bar{3}$, $\bar{3}m$, $6/m$, $6/mmm$, $m\bar{3}$, $m\bar{3}m$

極性を持つ 1 , m , 2 , $2mm$, 4 , $4mm$, 3 , $3m$, 6 , $6mm$

極性を持たない 222 , $\bar{4}$, 422 , $\bar{4}2m$, 32 , $\bar{6}$, 622 , $\bar{6}m2$, 23 , 432 , $\bar{4}3m$

ホロシンメトリック それぞれの結晶形で最も対称性の高い点群

$\bar{1}$, $2/m$, mmm , $4/mmm$, $\bar{3}m$, $6/mmm$, $m\bar{3}m$

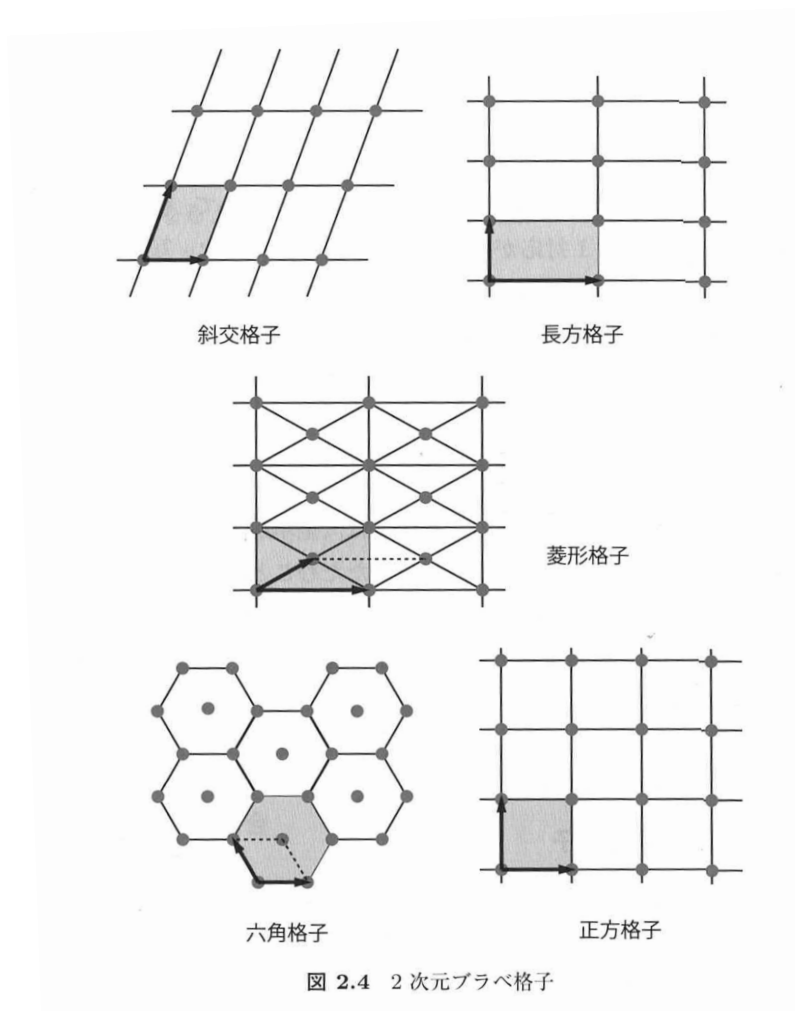
エアアンチモーフィックな点群 反転中心も存在せず、右手系と左手系が混在しない 1 1

の点群 1 , 2 , 222 , 4 , 422 , 3 , 32 , 6 , 622 , 23 , 432

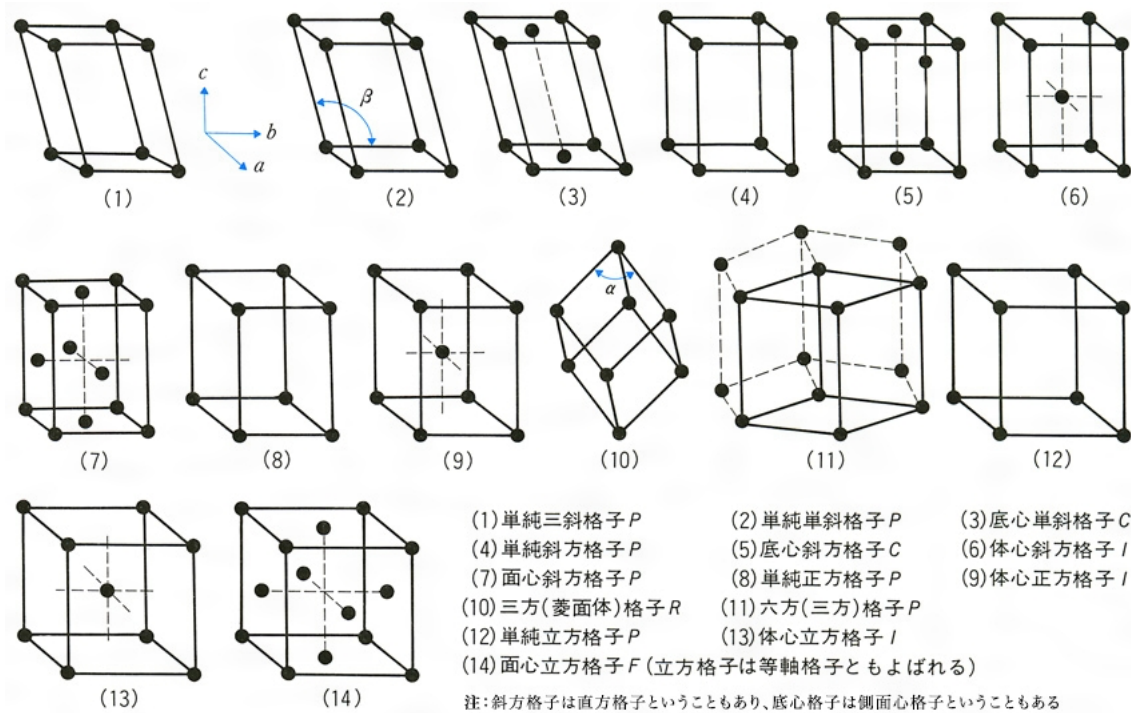
ブラベー格子

平面結晶群 (文様群) 5

斜方格子、長方格子、菱形格子(面心長方格子)、六角格子、正方格子



3次元結晶群（空間群） 14



1次元 鏡映点

2次元 回転点、鏡映線、映進線

3次元 対称中心、回転軸、螺旋軸、鏡映面、映進面、

7 1次元結晶の対称性 2種類

8 フリーズ群の対称性 7種類の分類

フリーズ(frieze)とは一方向に伸びた装飾である。このパターンは7種類に分類される。下の図はフリーズの例

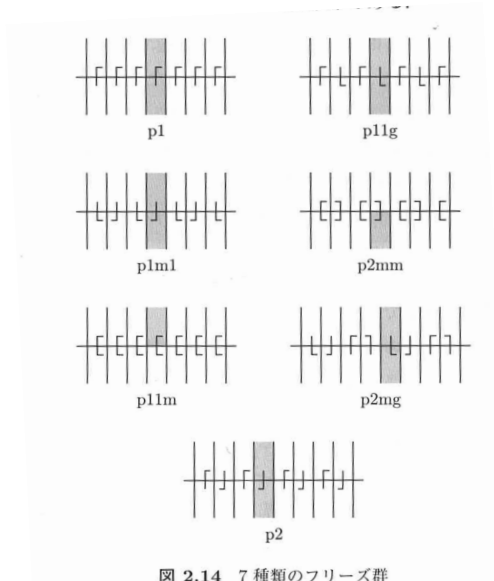


図 2.14 7 種類のフリーズ群

2.4.2 一方向の連続模様

フリーズ群を対称性を表す群とするような、一方向に周期的な連続模様を作ることができる。図 2.15 に、このような連続模様の例を挙げた。

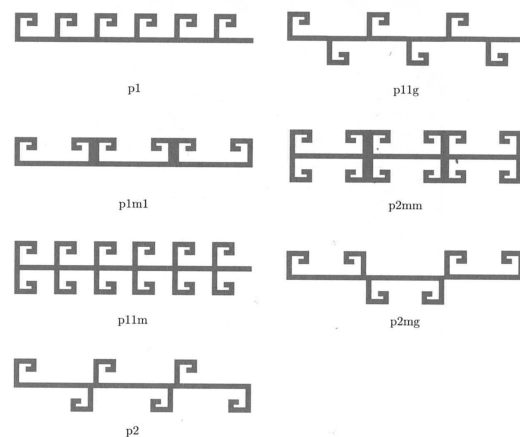


図 2.15 7 種類のフリーズ群を対称性にもつ一方向の連続模様

河野俊丈 (2015) 結晶群 共立出版

9 並進対称操作 (ノンシンモルフィック操作)

2次元の場合はグライド操作 $1/2$ だけ進んで並進軸を含むように反転させる操作 (並進 + 鏡映) を行うことができる。3次元の場合はらせんとグライド操作の二種類がある。

らせんは N_m と表記して回転軸の方向に $360/N$ 度回転するたびに軸方向に m/N 進むような操作である。グライドは2次元と同じだが a, b, c 軸に対して行うため以下の分類がある。

軸グライド a, b, c 軸へ $1/2$ だけ移動した後に a, b, c 軸を含む鏡映面について鏡映操作をとる。これらは a グライド、 b グライド、 c グライドという。

対角グライド $a+b, b+c, c+a$ 軸へ $1/2$ だけ移動した後に各2軸を含む鏡映面についての鏡映操作をとる。これらは n グライドという。立方晶と正方の場合は $a+b+c$ 軸へ $1/2$ だけ移動した後に鏡映も取ることがある。

ダイヤモンド(d)グライドと二重(e)グライド 省略

対称軸、対称面の方向と操作

Printed symbol 記号	Symmetry element and its orientation 対称要素とその方向 ($\perp$ は垂直な方向を表す)	Defining symmetry operation with glide or screw vector 対称操作 (太字は軸を表す)
m	鏡映面 Reflection plane, mirror plane	面に対して鏡映
a, b or c	軸映進面 'Axial' glide plane	面に鏡映したのち、引き続いて下記の方法へ平行移動
	a	$\perp[010]$ or $\perp[001]$ $\frac{1}{2} \mathbf{a}$
	b	$\perp[001]$ or $\perp[100]$ $\frac{1}{2} \mathbf{b}$
	c	$\perp[010]$ or $\perp[010]$ $\frac{1}{2} \mathbf{c}$
		$\perp[1-10]$ or $\perp[010]$ $\frac{1}{2} \mathbf{c}$
		$\perp[010]$ or $\perp[010]$ or $\perp[\bar{1}\bar{1}0]$ $\frac{1}{2} \mathbf{c}$ (hexagonal coordinate system) (三方・六方晶系)
		$\perp[1\bar{1}0]$ or $\perp[120]$ or $\perp[-2\bar{1}0]$ $\frac{1}{2} \mathbf{c}$ (hexagonal coordinate system) (六方晶系のみ)
e	二重映進面 'Double' glide plane	面に鏡映したのち、面に平行で互いに垂直な 2 方向にそれぞれ下記の方法へ平行移動
		$\perp[001]$ $\frac{1}{2} \mathbf{a}$ and $\frac{1}{2} \mathbf{b}$
		$\perp[100]$ $\frac{1}{2} \mathbf{b}$ and $\frac{1}{2} \mathbf{c}$
		$\perp[010]$ $\frac{1}{2} \mathbf{c}$ and $\frac{1}{2} \mathbf{a}$
		$\perp[1\bar{1}0]$; $\perp[110]$ $\frac{1}{2} (\mathbf{a} + \mathbf{b})$ and $\frac{1}{2} \mathbf{c}$; $\frac{1}{2} (\mathbf{a} - \mathbf{b})$ and $\frac{1}{2} \mathbf{c}$
		$\perp[01\bar{1}]$; $\perp[011]$ $\frac{1}{2} (\mathbf{b} + \mathbf{c})$ and $\frac{1}{2} \mathbf{a}$; $\frac{1}{2} (\mathbf{b} - \mathbf{c})$ and $\frac{1}{2} \mathbf{a}$
		$\perp[\bar{1}01]$; $\perp[101]$ $\frac{1}{2} (\mathbf{c} + \mathbf{a})$ and $\frac{1}{2} \mathbf{b}$; $\frac{1}{2} (\mathbf{c} - \mathbf{a})$ and $\frac{1}{2} \mathbf{b}$
n	対角映進面 'Diagonal' glide plane	面に鏡映したのち、引き続いて下記の方法へ平行移動
		$\perp[001]$; $\perp[100]$; $\perp[010]$ $\frac{1}{2} (\mathbf{a} + \mathbf{b})$; $\frac{1}{2} (\mathbf{b} + \mathbf{c})$; $\frac{1}{2} (\mathbf{c} + \mathbf{a})$
		$\perp[1\bar{1}0]$ or $\perp[01\bar{1}]$ or $\perp[\bar{1}01]$ $\frac{1}{2} (\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})$
		$\perp[110]$; $\perp[011]$; $\perp[101]$ $\frac{1}{2} (-\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})$; $\frac{1}{2} (\mathbf{a} - \mathbf{b} + \mathbf{c})$; $\frac{1}{2} (\mathbf{a} + \mathbf{b} - \mathbf{c})$
d	ダイヤモンド映進面 'Diamond' glide plane	面に鏡映したのち、引き続いて下記の方法へ平行移動
		$\perp[001]$; $\perp[100]$; $\perp[010]$ $\frac{1}{4} (\mathbf{a} \pm \mathbf{b})$; $\frac{1}{4} (\mathbf{b} \pm \mathbf{c})$; $\frac{1}{4} (\mathbf{c} \pm \mathbf{a})$
		$\perp[1\bar{1}0]$; $\perp[01\bar{1}]$; $\perp[\bar{1}01]$ $\frac{1}{4} (\mathbf{a} + \mathbf{b} \pm \mathbf{c})$; $\frac{1}{4} (\mathbf{b} + \mathbf{c} \pm \mathbf{a})$; $\frac{1}{4} (\mathbf{c} + \mathbf{a} \pm \mathbf{b})$
		$\perp[1\bar{1}0]$ or $\perp[01\bar{1}]$ or $\perp[\bar{1}01]$ $\frac{1}{4} (-\mathbf{a} + \mathbf{b} \pm \mathbf{c})$; $\frac{1}{4} (-\mathbf{b} + \mathbf{c} \pm \mathbf{a})$; $\frac{1}{4} (-\mathbf{c} + \mathbf{a} \pm \mathbf{b})$
g	映進面 (2 次元のみ)	面に鏡映したのち、引き続いて下記の方法へ平行移動
		$\perp[01]$; $\perp[10]$ $\frac{1}{2} \mathbf{a}$; $\frac{1}{2} \mathbf{b}$
1	なし	恒等操作 (なにもしない)
2,3,4,6	回転軸 n -fold rotation axis, n	軸の周りを反時計回りに $360/n^\circ$ 回転
$\bar{1}$	一回回反、対称心、中心対称 Centre of symmetry, inversion centre	点に対して反転
$\bar{2} = m, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$	回反軸 Rotoinversion axis, $\bar{n}$, and inversion point on the axis	軸の周りを反時計回りに $360/n^\circ$ 回転したのち、引き続いて軸上のある点について反転
2_1 $3_1, 3_2$ $4_1, 4_2, 4_3$ $6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$	らせん軸 n -fold screw axis, n_p	軸の周りを反時計回りに $360/n^\circ$ 回転したのち、引き続いて軸の方向に軸の単位周期長さの p/n だけ平行移動

10 2次元結晶の対称性（文様群） 17 種類の分類

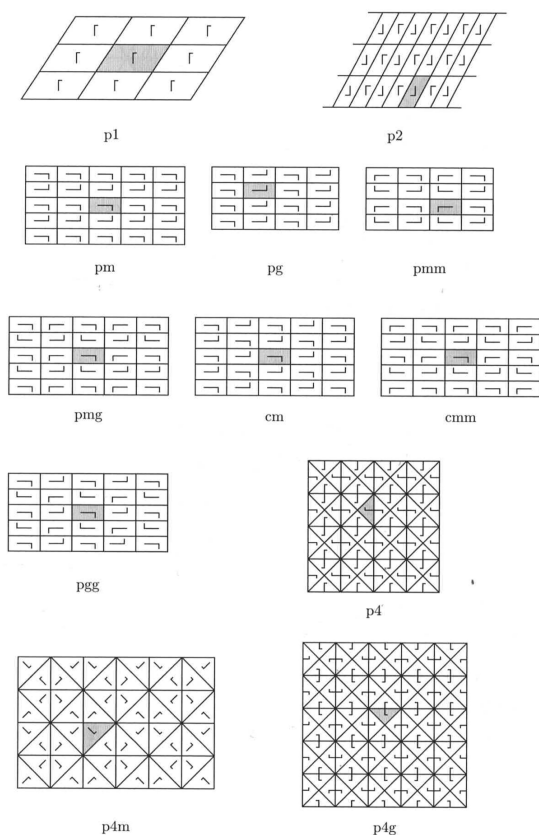


図 2.7 17 種類の平面結晶群 (1)

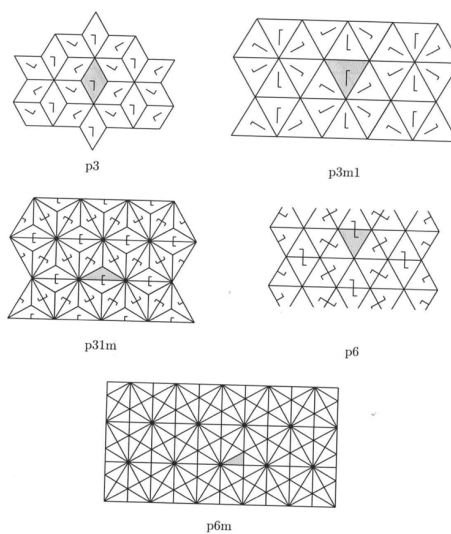


図 2.8 17 種類の平面結晶群 (2)

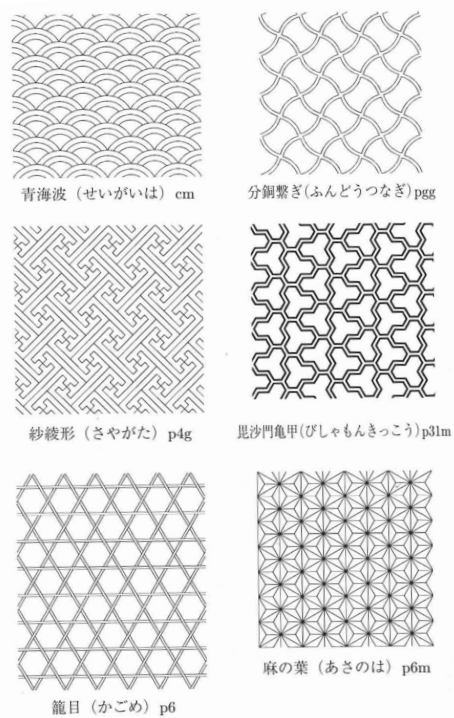


図 2.9 日本の伝統的な連続模様

以下:

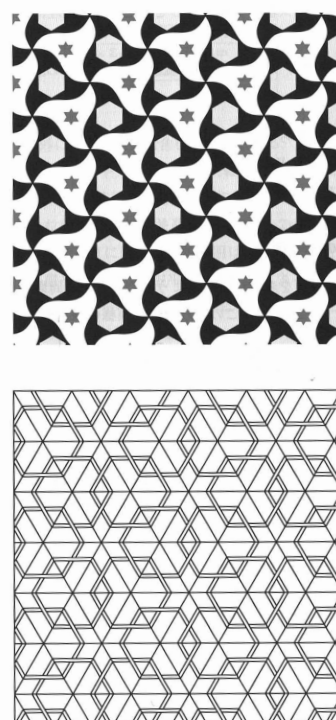


図 2.16 アラベスク模様：上はアルハンブラ宮殿の壁面に見られる模様をもとに構成したもので p3 の対称性をもつ。下はサラゴサのモスクの欄干の模様をもとにしたもので p6 の対称性をもつ。

12 3次元結晶の対称性（空間群） 230 種類の分類

13 シンモルフィック 73 （結晶点群と並進だけで作られる）

14 ノンシンモルフィック 157 （グライドとらせんを含む）