2.1 点群とは不動点をもつ対称操作からなる群

ある分子に回転や鏡映などの操作をおこなっても元の形とピッタリ重なるとき、その分子は「対称要素」（symmetry element）を持つといい、そのように重ね合わせる操作を「対称操作」（symmetry operation）といいます。

対称要素	記号	対称操作
恒等（identity）	E	恒等操作（なにもしない）
回転（rotation）	C_n	対称軸の回りの反時計方向への $2\pi/n$ 回転（n 回軸）
鏡映（reflection）	$\sigma(S_1)$	ある面（対称面）に対する鏡映
対称心による反転（inversion）	$i(S_2)$	対称中心に関する反転。S_2 と同じ
回映（improper rotation）	S_n	ある軸（回映軸）の回りの $2\pi/n$ 回転に続きその軸に垂直な面での鏡映

表 2.1: 対称要素と対称操作

このような対称操作においては，対称操作で変わらない少なくとも 1 つ不動点（動かない点）が存在します。恒等操作ではすべての点が不動点です。回転操作では回転軸上の点、鏡映操作では鏡映面上の点、反転操作[14]では対称中心、回映操作では回映軸上の 1 点が不動点となっています。このように，少なくとも 1 つの不動点を持つものを元とする対称操作がつくる群のことを「点群」（point group）といいます。

2.2 点群には名前が付いている

点群はそれを構成する元の種類で分けられ，各点群にはシェーンフリース記号[15]というもので区分されます。シェーンフリース記号には「主記号と添え字」が用いられ，鏡映面をもつ場合は，鏡映面の回転軸に対する配向を表す「付加記号」を付けます（尚，本稿では登場しない正四面体型 $\boldsymbol{T}$，正八面体型 $\boldsymbol{O}$，正二十面体型 $\boldsymbol{I}$ と呼ばれる点群は省略します)。

・**主記号：** 対称要素の種類により以下の記号と添え字を用いる。

- $\boldsymbol{C}_n$：n 回軸のみをもつ点群（回転対称)。
- $\boldsymbol{D}_n$：n 回軸とそれに垂直な n 本の 2 回軸 C_2 をもつ点群（回転対称＋主軸に垂直な 2 回回転軸 C_2' ：主軸に垂直な回転軸は「覆転軸」（Umklappung）と呼ばれます。)。
- $\boldsymbol{S}_n$：n 回対称操作 C_n に引き続きその軸に垂直な平面についての鏡像をとると自らと重なる点群（回映対称)。

[14]分子の重心（座標の原点）を中心に分子内のすべての原子が対称的に配されているとき，その重心を「対称心」といい $\boldsymbol{i}$ で表します。そして，座標 (x_i, y_i, z_i) に位置するすべての原子と座標 $(-x_i, -y_i, -z_i)$ に位置するすべての原子とを交換する操作を「反転」といいます。

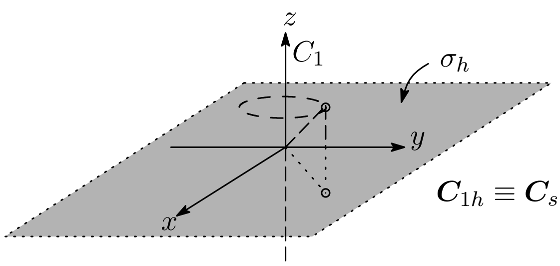
[15]A.M. Schoenflies ドイツの数学者，1853- 1928。C : Cyclic（周期的な）, D : Dihedral（二面の）, S : Spiegel（鏡）, i : inversion（反転）

- $\boldsymbol{C}_i$：反転中心について点対称な空間反転と恒等操作 E だけからなる点群（反転対称）。
- $\boldsymbol{C}_s$：恒等操作 E と一つの鏡映面だけからなる点群（鏡映対称）。

・付加記号： 鏡映面をもつ場合は，鏡映面の配置に応じて次の付加記号が付けられます。

$$\begin{cases} h\,(\text{horizaontal}) & : \ \text{水平（主回転軸に垂直）} \\ v\,(\text{vertical}) & : \ \text{垂直（主回転軸に平衡）} \\ d\,(\text{dihedral}) & : \ \text{対角的（主回転軸に平衡）} \end{cases} \tag{2.1}$$

なお，記号の組み合わせの一部には同じ対称操作を表すものがあるということに留意して下さい。例えば $\boldsymbol{C}_{1h}$ という点群は「対称軸まわりの 2π の回転 (C_1) と軸に垂直な面の鏡映 (σ_h)」の組み合わせですが，これは鏡映対称操作 $\boldsymbol{C}_s$ と同じことになります。ということで，同じ対称操作となるものは一つの記号で表すことにしています。



- $n = 1$ のケース

$$\begin{cases} \boldsymbol{C}_{1h},\, \boldsymbol{C}_{1v},\, \boldsymbol{S}_1 \equiv \boldsymbol{C}_s & : \ \boldsymbol{C}_{1h},\, \boldsymbol{C}_{1v},\, \boldsymbol{S}_1 \Longrightarrow \boldsymbol{C}_s \text{と表記する。} \\ \boldsymbol{D}_1 \equiv \boldsymbol{C}_2 & : \ \boldsymbol{D}_1 \Longrightarrow \boldsymbol{C}_2 \text{と表記する。} \\ \boldsymbol{D}_{1h} \equiv \boldsymbol{C}_{2v} & : \ \boldsymbol{D}_{1h} \Longrightarrow \boldsymbol{C}_{2v} \text{と表記する。} \\ \boldsymbol{D}_{1d} \equiv \boldsymbol{C}_{2h} & : \ \boldsymbol{D}_{1d} \Longrightarrow \boldsymbol{C}_{2h} \text{と表記する。} \end{cases}$$

- 回転角のケース

$$\boldsymbol{S}_n \text{は } n \text{ が奇数のとき } \boldsymbol{C}_{nh} \text{と一致するので、} n \text{ が偶数の場合にのみ用いる。}$$

- 付加記号

$$\begin{cases} \boldsymbol{C}_i,\, \boldsymbol{C}_s \text{に対しては付加記号は用いられない} \\ \boldsymbol{S}_{nh} \text{は } \boldsymbol{C}_{nh} \text{と一致するので用いられない} \\ \boldsymbol{S}_{2nv} \text{は } \boldsymbol{D}_{nd} \text{と一致するので用いられない} \end{cases}$$

•直積から生まれる点群： 点群の中で空間反転を含むものは $\boldsymbol{C}_i,\, \boldsymbol{C}_{3h},\, \boldsymbol{C}_{4h},\, \boldsymbol{C}_{6h},\, \boldsymbol{D}_{2h},\, \boldsymbol{D}_{4h},\, \boldsymbol{D}_{6h},\, \boldsymbol{D}_{3d},\, \boldsymbol{S}_6$ などがありますが，これらはすべて回転のみからなる点群 $\boldsymbol{C}_n$ と反転対称の点群 $\boldsymbol{C}_i$ あるいは $\boldsymbol{C}_s$ との直積で表すことができます。

$$\begin{cases} \boldsymbol{C}_{3h} = \boldsymbol{C}_3 \times \boldsymbol{C}_s, \quad \boldsymbol{C}_{4h} = \boldsymbol{C}_4 \times \boldsymbol{C}_i, \quad \boldsymbol{C}_{6h} = \boldsymbol{C}_6 \times \boldsymbol{C}_i \\ \boldsymbol{D}_{2h} = \boldsymbol{D}_2 \times \boldsymbol{C}_i, \quad \boldsymbol{D}_{4h} = \boldsymbol{D}_4 \times \boldsymbol{C}_i, \quad \boldsymbol{D}_{6h} = \boldsymbol{D}_6 \times \boldsymbol{C}_i \quad \boldsymbol{D}_{3d} = \boldsymbol{D}_3 \times \boldsymbol{C}_i, \\ \boldsymbol{S}_6 = \boldsymbol{C}_3 \times \boldsymbol{C}_i \end{cases} \tag{2.2}$$

(exa) $\boldsymbol{C}_{3h} = \{E, C_3, {C_3}^2, \sigma_h, S_3, {S_3}^5\}$, $\boldsymbol{C}_3 = \{E, C_3, {C_3}^2\}$, $\boldsymbol{C}_s = \{E, \sigma_h\}$

$$\boldsymbol{C}_3 \times \boldsymbol{C}_s = \{E, C_3, {C_3}^2, E\sigma_h, C_3\sigma_h, {C_3}^2\sigma_h\} = \{E, C_3, {C_3}^2, \sigma_h, S_3, {S_3}^5\} = \boldsymbol{C}_{3h}$$

$$\boldsymbol{D}_{4h} = \{E, 2C_4, C_2, 2C_2', 2C_2'', i, 2S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d\},\ \boldsymbol{D}_4 = \{E, 2C_4, C_2, 2C_2', 2C_2"\},\ \boldsymbol{C}_i = \{E, i\}$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{D}_4 \times \boldsymbol{C}_i &= \{E, 2C_4, C_2, 2C_2', 2C_2'', i, 2C_4 i, C_2 i, 2C_2' i, 2C_2'' i\} \\ &= \{E, 2C_4, C_2, 2C_2', 2C_2'', i, 2S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d\} = \boldsymbol{D}_{4h} \left\{ \begin{array}{ll} S_4 = C_4 i = iC_4, & \sigma_h = C_2 i = iC_2 \\ \sigma_v = C_2' i = iC_2', & \sigma_d = C_2 i = iC_2 \end{array} \right.\end{aligned}$$

●回転軸，鏡映面の取り決め

分子の対称性を眺めていると，回転軸や鏡映面などはいろいろ設定できることに気がつきます。したがってどの回転軸，どの鏡映面を指しているのかを明確にしておかないと混乱のもとになります。そこで次の取り決めがなされています。

- **対称軸 $\boldsymbol{C_n}$：** z 軸をメインの対称軸（主軸）と設定する。x, y, z 軸の選定は，分子の幾何学的重心を原点として

z 軸
- ・回転軸が 1 本の場合，その軸を z 軸とする。
- ・回転軸が n 本の場合，最大の n の軸を z 軸とする。
- ・最大の n の軸が複数ある場合，最も多くの原子を通過する軸を z 軸とする。

x 軸
- ・平面型分子で z 軸がその平面にあるとき，この平面に垂直な軸を x 軸とする。
- ・また, z 軸がその平面に垂直なら，その平面内で最も多くの原子を通過する軸を x 軸とする。

y 軸
- ・z 軸, y 軸が決まれば自動的に決まる（右手座標系）

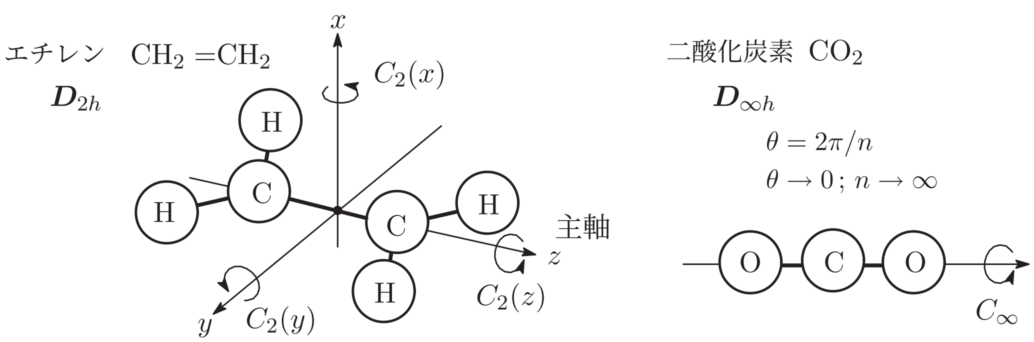


図 2.1: 対称軸の選び方

- **鏡映面（対称面）σ：**

$$\left\{ \begin{array}{lll} \sigma_v & : & \text{主軸（}z\text{ 軸）を含む鏡映面。} \\ \sigma_d & : & \text{主軸を含みかつ主軸に直交する }C_2\text{軸を 2 等分する鏡映面。} \\ \sigma_h & : & \text{主軸に垂直な鏡映面。} \end{array} \right.$$

平面上に原子が並んだ水分子 H_2O の場合，主軸 z 軸 (C_2) を含む鏡映面が 2 枚あり，それぞれを図に示すように σ_v，$\sigma_v{}'$ とします。

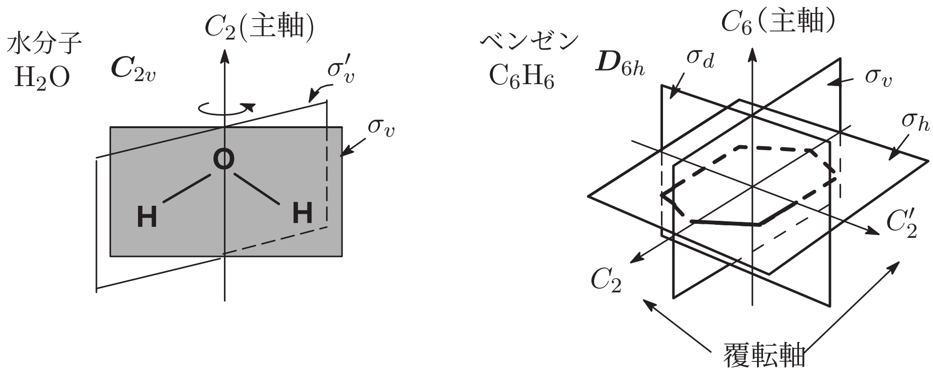


図 2.2: 水分子とベンゼンの鏡映面

2.3 点群の対称要素と主な分子

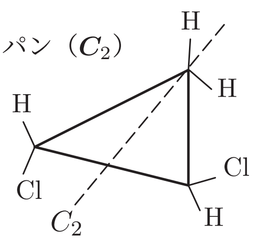
点群の元である対称要素とその点群に属する主な分子を挙げておきます。

- $\boldsymbol{C}_n$：主軸まわりの回転操作で C_n だけをもつ群（元の数：n 個)。

$$\boldsymbol{C}_n = \{E,\, C_n,\, C_n^2,\, \cdots,\, {C_n}^{n-1}\}$$

(exa) $\boldsymbol{C}_2 = \{E,\, C_2\}$　$trans - 1,2$ ジクロロシクロプロパン $C_3H_4Cl_2$

$1,2 - trans$ ジクロロシクロプロパン（$\boldsymbol{C}_2$）

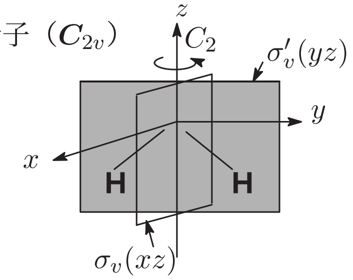


- $\boldsymbol{C}_{nv}$：群 $\boldsymbol{C_n}$ に主軸を含む鏡映面 σ_v を加えた群（元の数：$2n$ 個)。

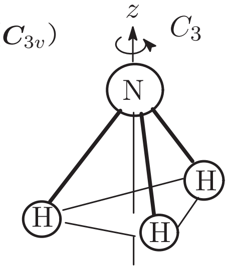
$$\boldsymbol{C}_{nv} = \{E,\, C_n,\, {C_n}^2,\, {C_n}^{n-1},\, \sigma_v,\, \sigma_v^{(1)},\, \sigma_v^{(2)},\, \cdots,\, \sigma_v^{(n-1)}\}$$

(exa) $\boldsymbol{C}_{2v} = \{E,\, C_2, \sigma_v, {\sigma_v}'\}$　水分子 H_2O,　　$\boldsymbol{C}_{3v} = \{E,\, 2C_3,\, 3\sigma_v\}$　アンモニア NH_3

水分子（$\boldsymbol{C}_{2v}$）



アンモニア（$\boldsymbol{C}_{3v}$）

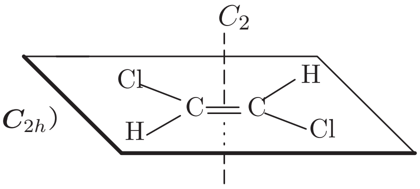


- $\boldsymbol{C}_{nh}$： 群 $\boldsymbol{C}_n$ に主軸に垂直な鏡映面 σ_h を加えた群（元の数：$2n$ 個)。

$$\boldsymbol{C}_{nh} = \{E,\, C_n,\, {C_n}^2, \cdots,\, {C_n}^{n-1},\, \sigma_h,\, \sigma_h C_n,\, \sigma_h {C_n}^2, \cdots,\, \sigma_n {C_n}^{n-1}\}$$

(exa) $\boldsymbol{C}_{2h} = \{E,\, C_2,\, \sigma_h,\, i\}$　$trans - 1,2$ ジクロロエチレン $C_2H_2Cl_2$

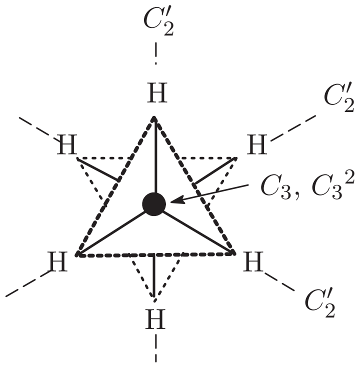
$1,2-trans$ ジクロロエチレン（$\boldsymbol{C}_{2h}$）



- $\boldsymbol{D}_n$： 群 $\boldsymbol{C}_n$ に主軸に垂直な n 本の 2 回回転軸 C_2' を加えた群（元の数：$2n$ 個）。

$$\boldsymbol{D}_n = \{E,\, C_n,\, {C_n}^2, \cdots, {C_n}^{n-1},\, C_2',\, {C_2'}^{(1)},\, {C_2'}^{(2)}, \cdots, {C_2'}^{(n-1)}\}$$

(exa) $\boldsymbol{D}_3 = \{E,\, 2C_3,\, 3C_2'\}$　ねじれ型配座エタン C_2H_6



ねじれ配座型エタン（$\boldsymbol{D}_3$）
$CH_3{-}CH_3$

- $\boldsymbol{D}_{nh}$：群 $\boldsymbol{D}_n$ に主軸に垂直な鏡映面 σ_h を加えた群（元の数：$4n$ 個）。

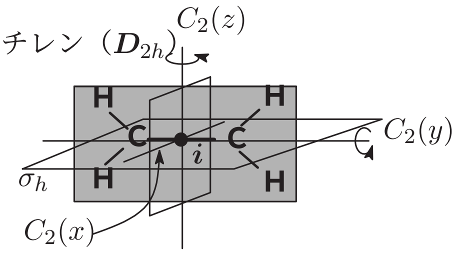
$$\boldsymbol{D}_{nh} = \{E,\, C_n,\, C_n^2, \cdots, {C_n}^{n-1},\, C_2',\, {C_2'}^{(1)},\, {C_2'}^{(2)}, \cdots, {C_2'}^{(n-1)},$$
$$\sigma_h,\, \sigma_h C_n,\, \sigma_h {C_n}^2, \cdots, \sigma_h {C_n}^{(n-1)},\, \sigma_v,\, {\sigma_v}^{(1)},\, {\sigma_v}^{(2)}, \cdots, {\sigma_v}^{(n-1)}\}$$

(exa) $\boldsymbol{D}_{2h} = \{E,\, C_2,\, 2C_2',\, \sigma_h,\, i,\, 2\sigma_v\}$ エチレン C_2H_2

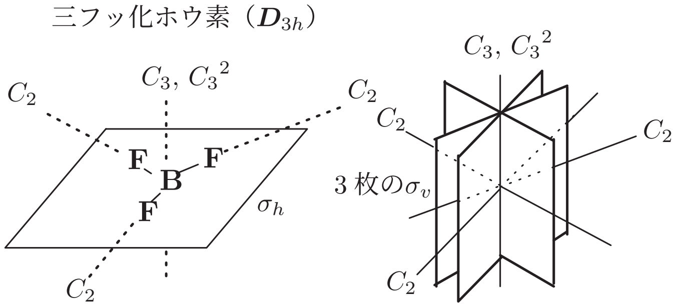
$\boldsymbol{D}_{3h} = \{E,\, 2C_3,\, 3C_2,\, \sigma_h,\, 2S_3,\, 3\sigma_v\}$ 三フッ化ホウ素 BF_3

$\boldsymbol{D}_{6h} = \{E,\, 2C_6,\, 2C_3,\, C_2,\, 3C_2',\, 3C_2'',\, \boldsymbol{i},\, 2S_3,\, 2S_6,\, \sigma_h,\, 3\sigma_d,\, 3\sigma_v\}$　ベンゼン C_6H_6

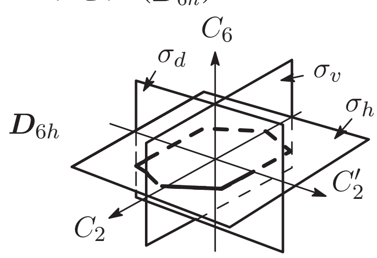
エチレン（$\boldsymbol{D}_{2h}$）



三フッ化ホウ素（$\boldsymbol{D}_{3h}$）



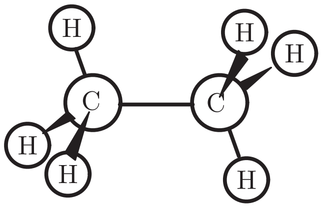
ベンゼン（$\boldsymbol{D}_{6h}$）



- $\boldsymbol{D}_{nd}$：群 $\boldsymbol{D}_n$ に主軸を含み 2 回回転軸を二等分する鏡映面 σ_d を加えた群（元の数：$4n$ 個）。

$$\boldsymbol{D}_{nd} = \{E,\, C_n,\, C_n^2,\, \cdots,\, {C_n}^{n-1},\, C_2',\, {C_2'}^{(1)},\, {C_2'}^{(2)},\cdots,\, {C_2'}^{(n-1)},\, \sigma_d,\, {\sigma_d}^{(1)},\, {\sigma_d}^{(2)},\, \cdots,\, {\sigma_d}^{(n-1)},\, \sigma_d C_2',\, \sigma_d {C_2'}^{(1)},\, \cdots,\, \sigma_d {C_2'}^{(n-1)}\}$$

(exa) $\boldsymbol{D}_{3d} = \{E,\, C_3,\, 2C_3,\, 3C_2,\, i,\, 2S_6,\, 3\sigma_d\}$　エタン C_2H_6



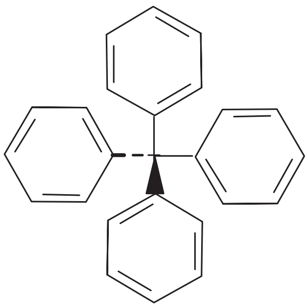
エタン（$\boldsymbol{D}_{3d}$）

- $\boldsymbol{S}_{2n}$：主軸まわりの回映操作で $\boldsymbol{S}_{2n}$ だけをもつ群（元の数：n 個）。

$$\boldsymbol{S}_{2n} = \{E,\, S_{2n},\, {S_{2n}}^2, \cdots,\, {S_{2n}}^{2n-1}\}$$

(exa) $\boldsymbol{S}_4 = \{E,\, S_4,\, C_2,\, {S_4}^3\}$　テトラフェニルメタン $C_{25}H_{20}$

$\boldsymbol{S}_4$



テトラフェニルメタン

$\boldsymbol{C}_n$ ← 1 本の C_n 軸

$\boldsymbol{C}_{nv}$ ← C_n 軸　主軸を含む n 枚の鏡映面 (σ_v)

$\boldsymbol{C}_{nh}$ ← C_n 軸　主軸に垂直な 1 枚の鏡映面 (σ_h)

$\boldsymbol{D}_n$ ← 群 $\boldsymbol{C}_n$ と主軸に垂直な n 本の C_2 軸

$\boldsymbol{D}_{nh}$ ← 群 $\boldsymbol{D}_n$ と n 枚の σ_v　1 枚の σ_h

$\boldsymbol{D}_{nd}$ ← 群 $\boldsymbol{D}_n$とn 枚の σ_d