点群を用いた分子の対称性の定量化・分類

（久留米高専　生物応用化学科[1]、電気電子工学科[2]、
一般科目（理科系）[3]）
〇河北多聞[1]・中村倫太郎[1]・花岡端生[2]・酒井道宏[3]

キーワード：群、点群、分子の対称性

１．緒言

本稿は，ゼミ形式の４年次学科横断科目「リベラルアーツ特論」で実践しているSTEAM教育における工学分野(E)と数学(M)に着目し、分子の対称性と群論の関連性について調査結果を報告する。

２．群の定義

群論は、数学として発展を見せる一方で、化学や物理の議論の武器としても用いられている。

$a.b \in G$に対し、ある演算$a * b$があり、
次の（1）‐（3）を満たすとき、Gを群という
（1）（結合法則）　$a, b, c \in G$に対し、$(a * b) * c$が成り立つ。
（2）（単位元の存在）　$e \in G$があり，
各$a \in G$に対し　$a * e = e * a$　が成り立つ。
（3）（逆元の存在）　各$a \in G$に対し、$a^{-1} \in G$があり　$a^{-1} * a = a * a^{-1} = e$　が成り立つ。

３．化学への群論の応用（点群）

分子のある場所である操作を行うと元の分子の形と区別がつかなくなることがある。この時ある操作を「対称操作」といい、ある場所を「対称要素」という。この対称操作の集合は群を成す。この群のことを点群と呼ぶ。
以下に分子における対称要素、それに対応する対称操作を示す。対称操作は行列で表現可能だが、ここでは割愛する。

表１　対称要素とそれに対応する対称操作

回転軸	Cn	その軸の周りの2π/n回転
対称面	σ	その平面に対する鏡映
対称心	i	その点に関する反転
回映軸	Sn	その軸の周りの2π/n回転、続いてそれに直交する平面での鏡映

４．o,m,p 位二置換ベンゼン

同種の置換基による二置換ベンゼンの構造は図１に示した３通りが考えられる。

オルト、メタ、パラの構造の対称性は直感的にも明らかにパラのそれが最も高い。この対称性の高さを点群の考えを用いて定量化する。オルト、メタの構造は二つの対称面、一つの180°回転軸を有する。したがってこれに対応する対称操作は（E、C_2、σ、σ*）。パラの構造は三つの対称面と三つの180°回転軸、一つの対称心、180°回映軸を有する。したがってこれに対応する対称操作は（E、σ、σ*、σ**、C_2、C_2*、C_2**、i、S_2）。明らかにパラ構造に適用できる対称操作はオルト、メタ構造に適用できるものと比べて多い。これは、オルト、メタ構造に比べ、パラ構造が高い対称性があることを定量的に表している。

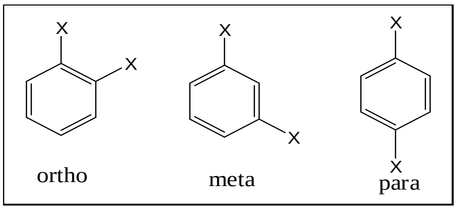

図 1.　二置換体ベンゼンの構造

5.　酢酸銅(II)の点群への分類

酢酸銅（II）が属する点群を決定する。酢酸銅（II）の概形はある一定方向に伸びた八面体である。したがって、この化合物は二つの90°回転軸、五つの180°回転軸、一つの対称心、二つの90°回映軸、五つの対称面がある。

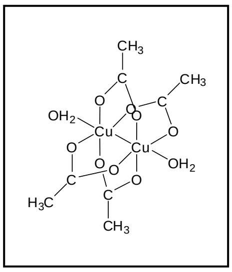

図 2.　酢酸銅(Ⅱ)の構造

これに対応する対称操作をまとめると（E、C_4*、C_4**、C_2*～C_2*****、i、S_2*、S_2**、σ*～σ*****）。酢酸銅（Ⅱ）は高度な対称性を有していることがわかる。一定方向に伸びた八面体が属する点群をD_{4h}群という。

６．今後の展望

他の化合物が属する点群も調べたい。化合物が属する点群より化合物の物性を考察したい。

<参考文献>

・藤永茂他『化学や物理のためのやさしい群論入門』㈱　岩波書店　（2013）

お問い合わせ先
氏名：酒井道宏
E-mail：sakai@kurume-nct.ac.jp

点群を用いた分子の対称性の定量化・分類

久留米高専　生物応用化学科[1]、電気電子工学科[2]、一般科目（理科系）[3]

〇河北多聞[1]・中村倫太郎[1]・花岡端生[2]・酒井道宏[3]

1.緒言

本稿では群の一種である点群の考えを導入し、分子の分類、対称性の定量化に取り組んだ。また、酢酸銅（Ⅱ）が属する点群に関して定性的な対称性の考察を行い、同化合物の物性を考察した。

2.群の定義

$a.b \in G$に対し、ある演算$a * b$があり、
次の（1）-（3）を満たすとき、 Gを群という。

（1）（結合法則）　$a, b, c \in G$に対し $(a * b) * c$が成り立つ。

（2）（単位元の存在）　$e \in G$があり、各$a \in G$に対し　$a * e = e * a$　が成り立つ。

（3）（逆元の存在）
各$a \in G$に対し、$a^{-1} \in G$があり　$a^{-1} * a = a * a^{-1} = e$　が成り立つ。

3.点群

分子のある場所である操作を行うと元の分子の形と区別がつかなくことがある。
この時、ある場所を対称要素、ある操作を対称操作という。

表1　対称要素とそれに対応する対称操作

回転軸	Cn	その軸の周りの2π/n回転
対称面	σ	その平面に対する鏡映
対称心	i	その点に関する反転
回映軸	Sn	その軸の周りの2π/n回転、続いてそれに直交する平面での鏡映

例1　右図のような物体について考えてみる。
中心にあるC_3の対称操作を施すと、
$S_1 \Rightarrow S_3$、$S_2 \Rightarrow S_3$、$S_3 \Rightarrow S_1$　というようにうつる。

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S1 \\ S2 \\ S3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S2 \\ S3 \\ S1 \end{bmatrix}$$

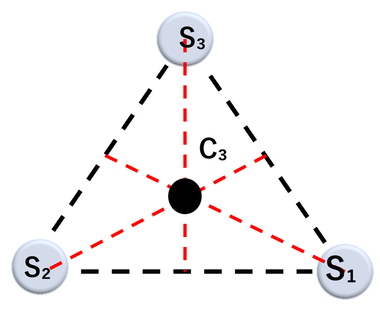

図1　C_3回転軸を有する分子

4.水分子の点群への帰属

簡単例として、水分子の属する点群を決定する。

水分子が有する対称要素（操作）はC_2回転軸と二つのσである。（操作には恒等操作も含む。）

この対称操作の集合を群という。
C_{2v} ＝ {E、C_2、σ、σ*}

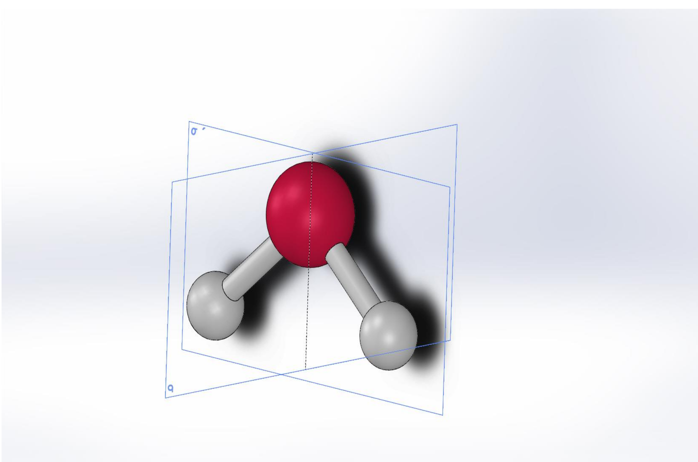
図2　水分子の模型

以下に上記の対称操作を視覚的に表したステレオ投影図を示す。

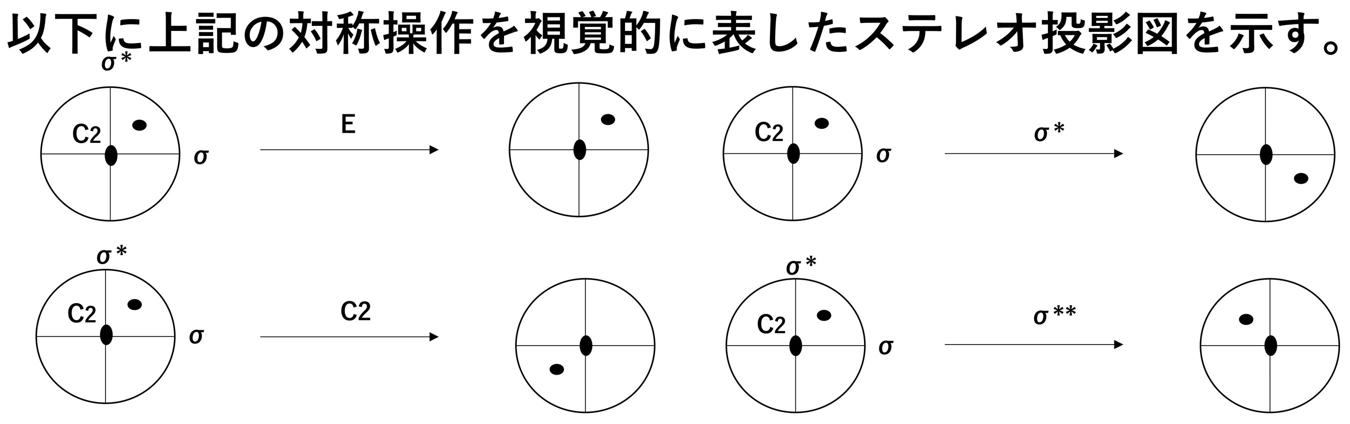

図3　C_{2v}群のステレオ投影図

5.対称操作の行列表現

前述の対称操作は行列によって表現可能である。
C_{2v}群を成す対称操作をまとめた表を以下に示す。

表2　C_{2v}群の対称操作

恒等操作　E	回転軸　C_2	対称面　σ_v	対称面　σ_v’
$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$

表3　対称操作の積

	E	C2	σv	σv*
E	E	C2	σv	σv*
C2	C2	E	σv*	σv
σv	σv	σv*	E	C2
σv*	σv*	σv	C2	E

表３にはC_{2v}群の対称操作を表す行列の積をまとめた。

表３より対称操作の集合が群を成していることが読み取れる。

6.o,m,p-二置換ベンゼンの対称性

・本稿ではオルト、メタ、パラ二置換ベンゼンの対称性の定量化を試みる。

●オルト二置換ベンゼン

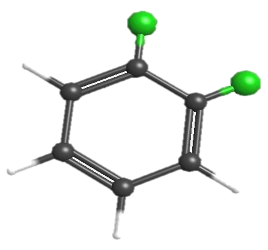
図4　o-二置換ベンゼン

オルト二置換ベンゼンは分子内に一つのC_2回転軸、二つの鏡面を有している。

したがってこれに対応する対称操作の集合は
{E、C_2、σ、σ*}　と表される。

●メタ二置換ベンゼン

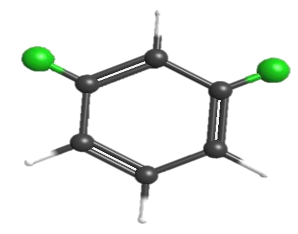
図5　m-二置換ベンゼン

メタ二置換ベンゼンはオルト体と同様に分子内に、ひとつのC_2回転軸、二つの鏡面を有している。

したがってこれに対応する対称操作の集合は
{E、C_2、σ、σ*}　とあらわされる。

●パラ二置換ベンゼン

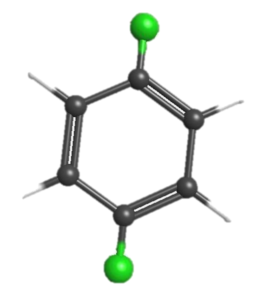
図6　p-二置換ベンゼン

パラ二置換ベンゼンは分子内に、三つのC_2回転軸、三つの鏡面、一つの対称心、三つのS_2回映軸を有する。

したがってこれに対応する対称操作の集合は
{E、σ、σ*、σ**、C_2、C_2*、C_2**、i、S_2、S_2*、S_2**}
と表される。

7.酢酸銅（Ⅱ）の属する点群

酢酸銅（Ⅱ）の概形は一定方向に伸びた八面体である。

これに対応する対称操作の集合はD_{4h}群である。

D_{4h}　＝ {E、C_4、$C_4$3、C_2*～C_2*****、
σ*～σ*****、i、S_4、$S_4$3}

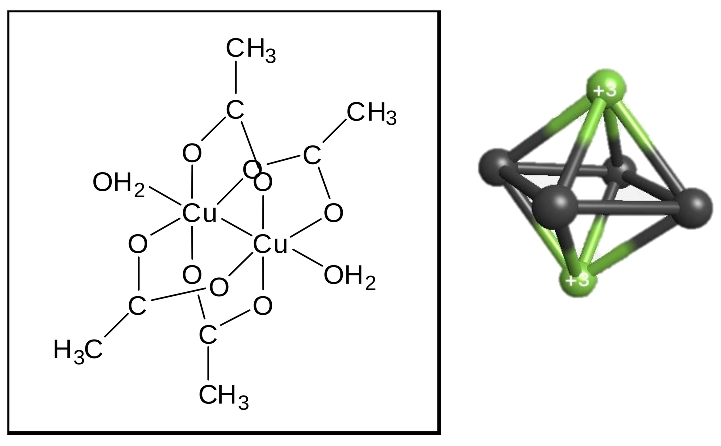

図7　酢酸銅（Ⅱ）の化学構造とその概形

8.点群による酢酸銅（Ⅱ）の物性の考察

ここでは酢酸銅（Ⅱ）の有する物性をその対称性から考察する。

●キラリティ
鏡に映し合ったような鏡像異性体を有する分子はキラルであり、反対に有さない分子をアキラルであるという。

キラルである場合その物質の構造はＳｎ回映軸を有する。
逆にこれを有さない物質はアキラルである。
酢酸銅（Ⅱ）はSn軸を有するためアキラルである。

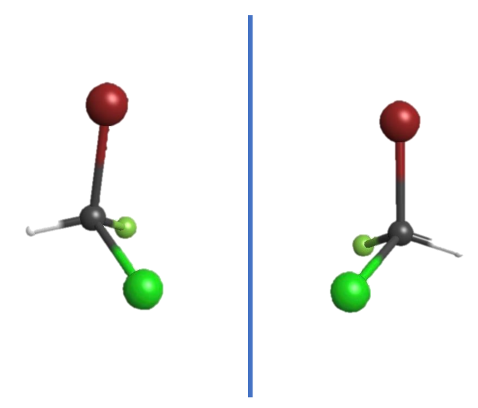
図8　キラルな分子

●極性
ある分子がCn回転軸を有しているとき、これに垂直な双極子モーメントが生じるような電荷分布を持つことができない。

酢酸銅（Ⅱ）は各方向にCn回転軸を有しているため、双極子モーメントを有さない物質であると考察できる。

9.結言

点群での分類によりオルト、メタ、パラ二置換ベンゼンの対称性を定量づけることができた。酢酸銅（Ⅱ）の属する点群はD_{4h}群であった。このことから酢酸銅（Ⅱ）は双極子モーメントを有さない、アキラルな物質であることがわかった。

参考文献

・アトキンス物理化学(上)（第10版）， Peter Atkins・Judio de Paula著，2017.3.10，P474-P491
・化学や物理のためのやさしい群論入門，藤永茂・成田進著，2013.1.25，P45
・群論と結晶場.pdf
・WebMO

謝辞
水分子の分子模型は久留米高専機械工学科　4年　廣田航大氏に提供していただきました。心より感謝申し上げます。