

点群のまとめ

1 対称操作と対称要素

対称操作と対称要素をはっきり区別することが点群を理解する第一歩です。鏡映という対称操作を行うには鏡映面（平面）が必要ですし、回転操作には回転軸（直線）、反転操作には反転中心（点）が必要です。これらの平面、線、点が対称要素というものです。回転と鏡映が一組になった回映操作の対称要素は回転軸とそれに垂直な鏡映面です。

対称要素	対称操作
(1) 平面（鏡映面）	平面についての鏡映： σ
(2) 直線（回転軸）	直線のまわりの回転： C_n
(3) 直線-平面（回映軸）	直線のまわりの回転とその直線の垂直な平面についての鏡映を組み合わせた回映。 はじめに鏡映，つぎに回転を行っても結果は同じ： S_n
(4) 点（反転中心）	中心点を原点とし，そのまわりの任意の点の座標を (x, y, z) とすると，その点の位置を (x, y, z) から $(-x, -y, -z)$ に移すのが反転の操作： i

なお，対称操作の群では何もしないことも対称操作の1つと考え，これを E という記号で表わします。また，全く対称性を持たない図形（または分子）でもそれを任意の軸のまわりに $360^\circ (= 2\pi)$ 回転させると，もちろん，もとの状態にもどり，何もしなかったことと同じです。

2 点群

空間的図形（本書では主に分子や結晶）の，少なくとも1つの点を不動に保つ対称操作のセットが作る群があり，それらは点群と呼ばれます。以下では，その1つ1つも取り上げて説明します。

[点群 C_1]

これは何らの対称性も持たない図形を指定する群です。

$$C_1 = \{E\}$$

(例) CIFSO (図1)

[点群 C_s]

この群で指定される図形は1つの鏡映面だけを持っています。

$$C_s = \{E, \sigma\}$$

(例) ClHCO, F₂SO (図1)

[点群 C_i]

対称要素として反転中心だけを持つ図形はこの群に属します。

$$C_i = \{E, i\}$$

(例) 図1にあります。

[点群 C_n]

この群に属する図形は一本の n -回回転軸を唯一の対称要素として持っています。図形をその回転軸のまわりに $(2\pi/n)$, $2(2\pi/n)$, $3(2\pi/n)$, ……と回転しても, 始めの状態と区別が付きません。これらの対称操作を普通 C_n , C_n^2 , C_n^3 , ……と書き表します。 C_1 はすでに上で取り上げました。 $n(2\pi/n) = 2\pi$ の回転操作は何もしないこと (E) と同じですから

$$C_n = \{C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}, C_n^n = E\}$$

これらの元はすべて可換ですから, この群はアーベル群(可換群)で, また, それぞれの元が1つの類を成しています。見て明らかなように, この群は巡回群です。

群 C_2 は対称操作 E と C_2 から成っています:

$$C_2 = \{E, C_2\}$$

群 C_3 の元は E, C_3, C_3^2 です。

$$C_3^3 = C_3 C_3^2 = C_3^2 C_3 = E$$

ですから, C_3^2 は C_3 の逆元, つまり, C_3^{-1} と書けますから

$$C_3 = \{E, C_3, C_3^2\} \quad \text{または} \quad C_3 = \{E, C_3, C_3^{-1}\}$$

と表わせます。

群 C_4 には4つの対称操作 E, C_4, C_4^2, C_4^3 がありますが, 普通にはこれを E, C_4, C_2, C_4^3 と書いてあります。 $2(2\pi/4) = (2\pi/2)$ だから, というわけですが, この書き方は対称要素が4-回回転軸であるということを少しかくしてしまう嫌いがあります。

$$C_4 = \{E, C_4, C_4^2, C_4^3\} = \{E, C_4, C_2, C_4^3\} = \{E, C_4, C_4^2, C_4^{-1}\}$$

ここで, $C_4^3 C_4 = C_4 C_4^3 = E$ ですから, $C_4^3 = C_4^{-1}$ と書けることにも注意して下さい。

[点群 D_n]

群 D_n で対称性を指定される図形は次の対称要素を持っています:

(a) 主軸と呼ばれる一本の n -回回転軸。その回りの対称操作は $C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}$ 。

(b) n 本の2-回回転軸。これらの軸はすべて主軸に垂直でお互いの間の角度は (π/n) 。

したがって, 群 D_n には $2n$ の対称操作があります; E , 主軸の回りの $(n-1)$ 個の回転, そして n 本の2-回回転軸のそれぞれの回りの角度 π の C_2 回転操作。この n 本の2-回回転軸は2面角軸 (dihedral axes) とも呼ばれます。

群 D_n の内で最も簡単なのは D_2 で, この場合には主軸も2-回回転軸になり, それに垂直な2本 ($n=2$) の2-回回転軸と合わせて, お互いに直交する3本の2-回回転軸があり, そのどれを主軸に選ぶかは任意ですが, 分子ではその中の最も多くの数の原子を通る軸を Z 軸に選び, それをまた主軸とするのが習慣です。少しよじれた C_2H_4 などがその例です (3.1参照)。

$$D_2 = \{E, C_2(z), C_2(x), C_2(y)\}$$

群 D_3 は $n=3$ ですから

$$D_3 = \{E, C_3, C_3^2, C_2, C_2', C_2''\}$$

群 D_4 は対称操作 $E, C_4, C_2 (= C_4^2), C_4^3, C_2, C_2', C_2'', C_2'''$ から成っていますが, 4本の2面角軸が"面"軸と"かど"軸との2つのグループに組み分けされ, それらは群 D_4 の別の類 (classes) に属します。図2を見て下さい。同様のことが群 D_6 の場合にも, 一般に偶数の n の場合に起ります。奇数の n の場合にそうしたことは起らず, 主軸に直交する2-回回転軸はすべて同じ類に属します。

主軸の回りの回転操作の組み分けにも注意が必要です。群 D_5 (図3参照)を例にすると, $\{C_5, C_5^4\}$ と $\{C_5^2, C_5^3\}$ は別の類に属し, はじめの2つの回転は $+2\pi/5$ と $-2\pi/5$, 次の2つは $+4\pi/5$ と $-4\pi/5$ の回転です。つまり, 同じ角度の時計逆回りとき計回りの回転操作が対になって類を作っています。群 D_n の類の構造は次のとおりです:

$$D_2: \{E\}, \{C_2(z)\}, \{C_2(x)\}, \{C_2(y)\}$$

$$D_3: \{E\}, \{C_3, C_3^2\}, \{C_2, C_2^2, C_2^3\}$$

$$D_4: \{E\}, \{C_4, C_4^3\}, \{C_2\}, \{C_2^2, C_2^4\}, \{C_2^2, C_2^4\}$$

$$D_5: \{E\}, \{C_5, C_5^4\}, \{C_5^2, C_5^3\}, \{C_2, C_2^2, C_2^4, C_2^3\}$$

$$D_6: \{E\}, \{C_6, C_6^5\}, \{C_3, C_3^2\}, \{C_2\}, \{C_2^2, C_2^4, C_2^3\}, \{C_2^2, C_2^4, C_2^3\}$$

ここで群 D_n は可換群 (アーベル群) ではないことに注意して下さい。

[点群 C_{nv}]

この群の対称要素は

(a) 1本の主軸。その回りの対称操作は $C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}$ 。

(b) 主軸を含む n 枚の鏡映面。それぞれの間の角度は (π/n) で、対称操作は $\sigma_v, \sigma_v^2, \dots$

$\dots, \sigma_v^{(n-1)}$ 。記号 v は " vertical " から来ています。垂直方向に z 軸をとって主軸とし、それを含む面も垂直面と呼ぶのが習慣です。

C_{nv} の n 枚の鏡映面と主軸との関係は、 D_n の n 本の2-回回転軸と主軸との関係と似ていますから、その類の構造の解析も同じように行えます。おなじ次数 n の C_{nv} と D_n は同じ積表と同じ類構造を持っています。

$$C_{2v}: \{E\}, \{C_2\}, \{\sigma_v\}, \{\sigma_v^2\}$$

$$C_{3v}: \{E\}, \{C_3, C_3^2\}, \{\sigma_v, \sigma_v^2, \sigma_v^3\}$$

$$C_{4v}: \{E\}, \{C_4, C_4^3\}, \{C_2\}, \{\sigma_v, \sigma_v^2\}, \{\sigma_d, \sigma_d^3\}$$

$$C_{5v}: \{E\}, \{C_5, C_5^4\}, \{C_5^2, C_5^3\}, \{\sigma_v, \sigma_v^2, \sigma_v^3, \sigma_v^4\}$$

$$C_{6v}: \{E\}, \{C_6, C_6^5\}, \{C_3, C_3^2\}, \{C_2\}, \{\sigma_v, \sigma_v^2, \sigma_v^3\}, \{\sigma_d, \sigma_d^2, \sigma_d^3\}$$

C_{4v} と C_{6v} の鏡映操作を表すのに σ_v と σ_d の2つの記号が使われていますが、その区別は図4に示されています。 σ_v の鏡映面は " かど " を通り、 σ_d は " 面 " を2分しています。記号 d は dihedral から来ています。これらの鏡映操作は別の類に属しています。

[点群 C_{nh}]

この群の対称要素は次の通り。

(a) 1本の n -回回転軸。これが主軸です。

(b) 主軸に直角の1枚の鏡映面。それについての鏡映操作は σ_h と書かれます。 h は水平 (horizontal) を意味し、垂直に取られた主軸に直交する平面だからです。

(c) 1本の n -回回映軸。実は主軸と同一の軸について $S_n, S_n^2, S_n^3, \dots, S_n^{2n-1}$ という回映操作が対称操作として存在しますが、その中には群の他の対称操作で表わせるものがあり、その場合には、それは S_n^p の形では群の対称操作の表の中に含まれません。人によっては、この回映軸を群の対称要素として含めないこともあります。と言うのも、

$$S_n = \sigma_h C_n = C_n \sigma_h$$

であるからです。

最も簡単な C_{nh} は C_{2h} です。主軸の回りの対称操作は C_2 、主軸に直角な平面についての対称操作は σ_h 。回映軸 (主軸と同じ) についての操作 S_2 は

$$S_2 = \sigma_h C_2 = C_2 \sigma_h = i$$

ですから、回映操作 S_2 の代りに反転操作 i を使うのが習慣で、 C_{2h} の対称要素としては2-回回映軸の代りに反転中心を取るようになります。ついでのことですが

$$S_1 = C_1 \sigma_h = E \sigma_h = \sigma_h$$

なので、 σ_h の代りに S_1 と書けます。しかし、これは習慣ではなく、 σ_h が用いられます。

C_{2h} の積表は次の通り。元はそれぞれにその逆元になっています。

C_{2h}	E	C_2	σ_h	i
E	E	C_2	σ_h	i
C_2	C_2	E	i	σ_h
σ_h	σ_h	i	E	C_2
i	i	σ_h	C_2	E

C_{2h} は可換群で，したがって，各元はそれぞれに類をなしています。このことはすべての C_{nh} について当てはまることであり，それは， σ_h の操作，主軸のまわりの C_n の操作，同じ軸についての S_n の操作がすべてお互いに可換だからです。

群 C_{3h} の回転操作は C_3 と C_3^2 ，鏡映操作は σ_h ，回映操作は $S_3, S_3^2, S_3^3, S_3^4, S_3^5$ です。 S_3^3 で止まらないように注意して下さい。 S_3 の操作を含めなければならないのは，

$$C_3\sigma_h = \sigma_h C_3 = S_3$$

だからです。しかし， S_3^2, S_3^3, S_3^4 は対称操作のリストに含める必要はありません。何故ならば，

$$S_3^2 = S_3 S_3 = C_3 \sigma_h C_3 \sigma_h = C_3 \sigma_h \sigma_h C_3 = C_3 C_3 = C_3^2$$

$$S_3^3 = S_3^2 S_3 = C_3^2 C_3 \sigma_h = C_3^3 \sigma_h = E \sigma_h = \sigma_h$$

$$S_3^4 = S_3^3 S_3 = \sigma_h \sigma_h C_3 = E C_3 = C_3$$

しかし， S_3^5 は

$$S_3^5 = S_3^4 S_3 = C_3 C_3 \sigma_h = C_3^2 \sigma_h = \sigma_h C_3^2$$

ですから，群の元， C_3^2 と σ_h との積を表わすために必要です。最後に

$$S_3^6 = S_3^3 S_3^3 = \sigma_h \sigma_h = E$$

以上をまとめると

$$C_{3h} = \{E, C_3, C_3^2, \sigma_h, S_3, S_3^5\}$$

群 C_{4h} の回転操作は $C_4, C_4^2 = C_2, C_4^3$ の3つです。回映操作をしらべます：

$$S_4 = C_4 \sigma_h = \sigma_h C_4$$

$$S_4^2 = C_4 \sigma_h \sigma_h C_4 = C_4^2 = C_2$$

$$S_4^3 = C_2 S_4$$

$$S_4^4 = C_2 S_4 S_4 = C_2 C_2 = E$$

したがって，これ以上続ける必要はありません。一般的に，回映操作 S_n の群の元としての位数は，もし n が奇数ならば $2n$ ，もし n が偶数ならば n になります。また，群 C_{3h} がその一例ですが，もし n が奇数ならば，回映操作 S_n の積を重ねて行くことで群 C_{nh} の元のすべてを生成することが出来ます。つまり， n が奇数ならば C_{nh} は巡回群です。 n が偶数の場合には巡回群ではありませんが，可換群であることに変わりはありません。

群 C_{2h} は2つの群 C_2 と C_s との直積をとって作ることが出来ます。直積については，前に3.3で取り上げました。

$$\begin{aligned} C_{2h} &= C_2 \times C_s = \{E, C_2\} \times \{E, \sigma_h\} \\ &= \{EE, C_2E, E\sigma_h, C_2\sigma_h\} = \{E, C_2, \sigma_h, i\} \end{aligned}$$

同様に

$$\begin{aligned} C_{3h} &= C_3 \times C_s = \{E, C_3, C_3^2\} \times \{E, \sigma_h\} \\ &= \{EE, C_3E, C_3^2E, E\sigma_h, C_3\sigma_h, C_3^2\sigma_h\} = \{E, C_3, C_3^2, \sigma_h, S_3, S_3^5\} \end{aligned}$$

一般的に書けば

$$C_{nh} = C_n \times C_s$$

また， n が偶数の場合には

$$C_{nh} = C_n \times C_i$$

とも書けます。例えば

$$\begin{aligned}
 C_4 \times C_i &= \{E, C_4, C_2, C_4^3\} \times \{E, i\} \\
 &= \{EE, C_4E, C_2E, C_4^3E, Ei, C_4i, C_2i, C_4^3i\} \\
 &= \{E, C_4, C_2, C_4^3, i, S_4^3, \sigma_h, S_4\} \\
 &= C_{4h}
 \end{aligned}$$

しかし, n が奇数の場合には, 例えば

$$\begin{aligned}
 C_3 \times C_i &= \{E, C_3, C_3^2\} \times \{E, i\} \\
 &= \{EE, C_3E, C_3^2E, Ei, C_3i, C_3^2i\} = \{E, C_3, C_3^2, i, S_6^5, S_6\}
 \end{aligned}$$

となり, これは C_{3h} ではなく, あとで説明するように, S_6 という別の群になります。

[点群 D_{nh}]

この群の対称要素は

- (a) 1本の n -回回転軸(主軸)。
- (b) D_n の場合と同様な, n 本の2-回2面角軸。
- (c) 主軸に垂直な1つの鏡映面。対称操作は σ_h 。

今からわかるとおり, 上の対称要素に関する対称操作の積として反転操作や回映操作も現われますが, 反転中心や回映軸は対称要素として追加しないのが習慣です。

まず D_{2h} から始めます。この群は3.1で分子 C_2H_4 を例として論じました。主軸を z 軸に選び, 3つの2回回転操作を $C_2(z), C_2(x), C_2(y)$ と書き, σ_h は $\sigma(xy)$ と書くことにします。これら4つの操作の積もまた D_{2h} の元の中に含まれていなければなりませんから, どのような対称操作が得られるかを見るために, まず, 4つの操作の積表を作ってみると

	$C_2(z)$	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$\sigma(xy)$
$C_2(z)$	E	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i
$C_2(x)$	$C_2(y)$	E	$C_2(z)$	$\sigma(zx)$
$C_2(y)$	$C_2(x)$	$C_2(z)$	E	$\sigma(yz)$
$\sigma(xy)$	i	$\sigma(zx)$	$\sigma(yz)$	E

となるので, D_{2h} の元として反転操作 i と z 軸 (主軸) を含む2枚の鏡映面についての鏡映操作 $\sigma(zx), \sigma(yz)$ を含ませる必要があります。そして, もとものの $C_2(z), C_2(x), C_2(y)$ と $\sigma(xy)$ に, i と $\sigma(zx), \sigma(yz)$ を加えて, これらの元についての積表を作ってみると, 群として閉じていることが確かめられます。 D_{2h} は D_2 と C_i の直積として得られます:

$$\begin{aligned}
 D_2 \times C_i &= \{E, C_2(z), C_2(x), C_2(y)\} \times \{E, i\} \\
 &= \{E, C_2(z), C_2(x), C_2(y), i, \sigma(xy), \sigma(yz), \sigma(zx)\} \\
 &= D_{2h}
 \end{aligned}$$

この D_{2h} も可換群です。

D_{3h} は D_3 と C_i とではなく, C_s との直積として得られます:

$$\begin{aligned}
 D_{3h} &= D_3 \times C_s = \{E, C_3, C_3^2, C_2, C_2', C_2''\} \times \{E, \sigma_h\} \\
 &= \{E, C_3, C_3^2, C_2, C_2', C_2'', \sigma_h, S_6^5, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}
 \end{aligned}$$

D_{3h} の類の構造は $\{E\}, \{C_3, C_3^2\}, \{C_2, C_2', C_2''\}, \{\sigma_h\}, \{\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}$ です。

一般に

$$\begin{aligned}
 n \text{ が偶数ならば} & \quad D_{nh} = D_n \times C_i \\
 n \text{ が奇数ならば} & \quad D_{nh} = D_n \times C_s
 \end{aligned}$$

であり, D_{3h} の類の構造は, D_n のそれがそのまま保たれ, それが i または σ_h で拡張された分が加わります。

[点群 D_{nd}]

D_{3d} については3.2で学びました。分子の形では60°よじれたメタン (H_3CCH_3) がよい例です。幾何学的図形の例は図5(a)にあります。(b)は D_{4h} を持つ図形の例です。(a)は、正3角形の底面を持つピラミッドを2つ正確に60°よじらせて底面を合わせたものと考えたとよいでしょう。同様に、(b)は、正4角形の底面を持つピラミッドを2つ正確に45°よじらせて底面を合わせたものと考えて下さい。これを一般化すると、正 n 角形の底面を持つピラミッドを2つ正確に (π/n) の角度だけよじらせて底面を合わせて出来る空間図形の持つ対称性が群 D_{nd} で指定されることになります。この群の対称要素は次の通り：

- (a) 1本の n -回回転軸(主軸)。
- (b) D_n の場合と同様な、 n 本の2-回2面角軸。
- (c) 主軸を含み、(b)の n 本の2-回2面角軸の間の角を2分する位置に割り込む n 枚の鏡映面。

(a)と(b)は D_n を定義する対称要素ですから、群 D_{nd} は D_n ともう一つの適当な群との直積として得られることが期待されます。 n が奇数の場合には、上に説明した図5(a)からも明らかのように、群 D_{nd} で指定される対称性を持つ空間図形は反転対称性を持っていますので、直積の相手として C_i をとればうまく行きます。例えば

$$\begin{aligned} D_3 \times C_i &= \{E, C_3, C_3^2, C_2, C_2^2, C_2^3\} \times \{E, i\} \\ &= \{E, C_3, C_3^2, C_2, C_2^2, C_2^3, S_6, S_6^5, \sigma_d, \sigma_d^5, \sigma_d^2, \sigma_d^4\} \end{aligned}$$

ここで、 σ_d は(c)の鏡映面についての鏡映操作を表わしています。回映操作 S_6^5 、 S_6 は上の直積をとる時に

$$C_3 i = S_6^5 \quad C_3^2 i = S_6$$

として現われます。図6にはその有様がステレオ投影図を使って示してあります。一般的に n が奇数の場合には

$$D_{nd} = D_n \times C_i$$

です。その類構造も、 D_{nh} の場合と同じく、 D_n のそれに平行する構造を持っています。

しかし、 n が偶数の場合の D_{nh} では、事情は大変違います。図5(b)の $n=4$ の例で明らかのように、 n が偶数の場合には反転中心がありません。実際、私たちは、すでに

$$D_n \times C_i = D_{nh}$$

であることを知っています。かと言って、 C_s も使えません。 n が偶数の場合には

$$D_n \times C_s = D_{nh}$$

であることも、すでに学びました。しかしながら、 σ_h の代りに上の(c)で定義される鏡映操作 σ_d を含む"別の" C_s を使えばよいことがわかります：

$$\begin{aligned} &\{E, C_4, C_4^3, C_2, C_2^3, C_2^5, C_2^7\} \times \{E, \sigma_d\} \\ &= \{E, C_4, C_4^3, C_2, C_2^3, C_2^5, C_2^7, \sigma_d, \sigma_d^3, \sigma_d^5, \sigma_d^7, S_8, S_8^7, S_8^3, S_8^5\} \\ &= D_{4d} \end{aligned}$$

対称操作 σ_d は主軸のまわりの他の対称操作と可換ではないので、 n が偶数の場合の D_{nh} の類構造が D_n のそれと異なるのは不思議ではありません。 D_{4d} の場合には

$$\{E\}, \{C_4, C_4^3\}, \{C_2, C_2^3, C_2^5, C_2^7\}, \{\sigma_d, \sigma_d^3, \sigma_d^5, \sigma_d^7\}, \{S_8, S_8^7\}, \{S_8^3, S_8^5\}$$

となります。

[点群 S_n]

回映という対称操作 S_n に基づく巡回点群があります。

$$S_1 = \sigma \quad S_2 = i$$

ですから群 S_1 と群 S_2 は群 C_s と群 C_i と同じものです。 n が奇数の場合に、回映操作 S_n の積で生成される群は C_{nh} に含まれることはすでに見たとおりですから、 n が偶数の場合、 $S_4, S_6, S_8, \dots$ などを調べればよいことになります：

$$\begin{aligned} S_4, S_4^2 = C_2, S_4^3, S_4^4 = E \\ S_6, S_6^2 = C_3, S_6^3 = i, S_6^4 = C_3^2, S_6^5, S_6^6 = E \\ S_8, S_8^2 = C_4, S_8^3, S_8^4 = C_2, S_8^5, S_8^6 = C_4^3, S_8^7, S_8^8 = E \end{aligned}$$

これらの群は巡回群ですから、すべて可換群であり、元の一つ一つが類を成します。

