

軌道のスフェリシティー，巡回のスフェリシティー， および二重剰余類のスフェリシティー

○ 藤田 眞作

湘南情報数理化学研究所

表題にあげた三種のスフェリシティーは，三次元構造の数え上げにとって重要な概念である．これに関して，最近刊行したモノグラフ [1] に沿って説明する．

1 軌道のスフェリシティー

オキシラン骨格を例にとって考えよう．この骨格の対称性は，点群 C_{2v} であらわされる．1 に示すように，オキシランの4個の置換位置に連番を付ける．

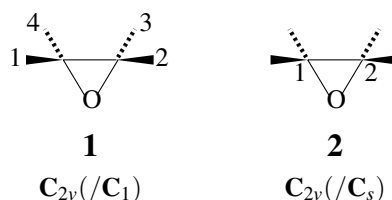


図 1: Orbits in an oxirane skeleton

この4個の位置は等価であり，点群 C_{2v} のもとに軌道をなす．これを $\Delta_1 = \{1, 2, 3, 4\}$ とあらわす．一方，2 に示すオキシラン炭素は，別の軌道 $\Delta_2 = \{1, 2\}$ を形成する．これらの位置に置換基を置くととき，許される置換基の点群対称性は，それぞれの軌道の剰余類表現で規定される [2]．さらに抽象的に置換基のキラリティー/アキラリティーを考えると，軌道のスフェリシティーにより規定される．これらの剰余類表現には，そのスフェリシティーに応じてスフェリシティー指数 (sphericity index, SI) を割り当てる．エナンチオスフェリックな次数 d の軌道には SI_{c_d} を，ホモスフェリックな次数 d の軌道には SI_{a_d} を，ヘミスフェリックな次数 d の軌道には SI_{b_d} を，それぞれ割り当てる．

$$\begin{array}{lllll} \Delta_1 = \{1, 2, 3, 4\} & \mathbf{1} & C_{2v}(/C_1) & \text{enantiospheric} & c_4 \\ \Delta_2 = \{1, 2\} & \mathbf{2} & C_{2v}(/C_s) & \text{homospheric} & a_2 \end{array}$$

置換基の種類を変化させると対称性が低下し，生じた生成物は C_{2v} 点群の部分群に属するようになる．対称性低下は，剰余類表現の減縮によって記述することができる [2]．減縮の結果，生じた剰余類表現の和に USCI (unit subduced cycle index) を割り当てる．

$C_{2v}(/C_1)$	$\downarrow C_1$	$\downarrow C_2$	$\downarrow C_s$	$\downarrow C'_s$	$\downarrow C_{2v}$
subduction	$4C_1(/C_1)$	$2C_2(/C_1)$	$2C_s(/C_1)$	$2C'_2(/C_1)$	$C_{2v}(/C_1)$
USCI	b_1^2	b_2^2	c_2^2	c_2^2	c_4
coefficient	1/4	1/4	1/4	1/4	0

上の表から，CI-CF (cycle index with chirality fittingness) は，次のように求められる．

$$\text{CI-CF}(\mathbf{1}, a_d, b_d, c_d) = \frac{1}{4} (b_1^4 + b_2^2 + 2c_2^2) \quad (1)$$

この CI-CF は，マーキャラクター法や特性単項式法などによる数え上げの基礎となる [1, 第 3, 6 章]．

2 巡回のスフェリシティー

剰余類表現は、置換 (または巡回積) としてあらわされる。たとえば、 C_{2v}/C_1 の巡回積を表 1 に示す。回転に対応する巡回積について、 d が奇数・偶数にかかわらず d -巡回積に b_d を割り当てる。鏡映・回映に対応する巡回積について、 d が奇数の d -巡回積に a_d を、 d が偶数の d -巡回積に c_d を、それぞれ割り当てる。巡回積に応じて、これらのスフェリシティー指数 (SI) を掛け合わせたものを、スフェリシティー指数積 (PSI) といい、上記の USCI-CF と関係付けることができる [1]。

表 1: オキシラン骨格の対称性と PSI

対称操作	置換 (巡回積)	PSI
I	(1)(2)(3)(4)	b_1^4
C_2	(1 3)(2 4)	b_2^2
$\sigma_{v(1)}$	(1 2)(3 4)	c_2^2
$\sigma_{v(2)}$	(1 4)(2 3)	c_2^2

これらの PSI を足し合わせて、点群の位数で割ったものは、上記の CI-CF と一致することが証明できる。

$$\text{CI-CF}'(\mathbf{1}, a_d, b_d, c_d) = \frac{1}{4} (b_1^4 + b_2^2 + 2c_2^2) \quad (2)$$

この式は、藤田のプロリガンド法による数え上げの基礎となる [1, 第 7 章]。

3 二重剰余類 (両側剰余類) のスフェリシティー

ある部分群の剰余類分解にさらに別の部分群を作用させると二重剰余類 (両側剰余類) 分解がえられる。たとえば、

$$\begin{aligned} C_{2v} &= C_1 I + C_1 C_2 + C_1 \sigma_{v(1)} + C_1 \sigma_{v(2)} \\ &= \underbrace{C_1 I C_s}_{\{I, \sigma_{v(1)}\}} + \underbrace{C_1 C_2 C_s}_{\{C_2, \sigma_{v(2)}\}} \end{aligned} \quad (3)$$

この二重剰余類 (両側剰余類) 分解は、剰余類表現の減縮:

$$C_{2v}/C_1 \downarrow C_s = 2C_s/C_1 \quad (4)$$

に関係付けることができる [1]。 $C_1 I C_s$ (2 個の剰余類を含む) と C_s/C_1 (次数 2) が対応し、 $C_1 C_2 C_s$ (2 個の剰余類を含む) と C_s/C_1 (次数 2) が対応する。アキラルな点群を右から働かせたとき、二重剰余類 (両側剰余類) が偶数個 d の剰余類を含む場合に、エナンチオスフェリックといい、 c_d を割り当てることができる。したがって、式 3 には、 c_2^2 を割り当てることができる。この手順を各部分群について繰り返すと、上記の USCI-CF と形式的に同じ単項式をうることができ、式 1 と同じ CI-CF を導出できる。この CI-CF は、二重剰余類 (両側剰余類) 法や二重剰余類表現 (両側剰余類表現) 法による数え上げの基礎となる [1, 第 9, 10 章]。

参考文献

- [1] S. Fujita, "Combinatorial Enumeration of Graphs, Three-Dimensional Structures, and Chemical Compounds," University of Kragujevac, Faculty of Science, Kragujevac (2013).
- [2] S. Fujita, "Symmetry and Combinatorial Enumeration in Chemistry," Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1991).