

構造化学配布資料 第 5 回 2025 年 5 月 16 日 (金)

9. フーリエ変換 (おまけ)

ガウス関数のフーリエ変換はガウス関数になる。ガウス関数は、

$$f(t) = e^{-at^2}$$

のような形をしている。 $f(t)$ のフーリエ変換 $F(\omega)$ は

$$F(\omega) = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{-\omega^2/4a}$$

となる。

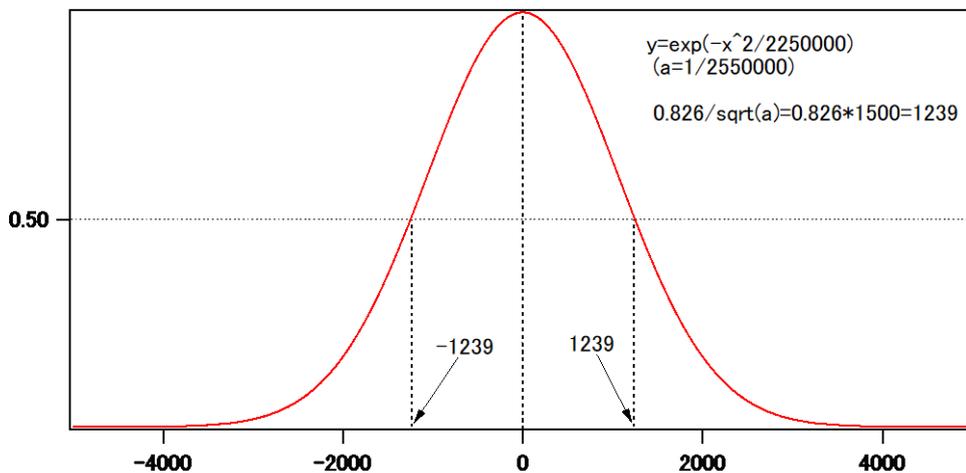
ちなみに、 $f(t) = e^{-at^2}$ のとき、 $t=0$ で $f(0)=1$ である。 $f\left(\frac{1}{\sqrt{a}}\right) = e^{-1}$ になる。 $f(t_{1/2}) = \frac{1}{2}$ となる $t_{1/2}$ を求めると、

$$f(t_{1/2}) = e^{-at_{1/2}^2} = \frac{1}{2}$$

両辺の対数をとって、

$$\begin{aligned} -at_{1/2}^2 &= -\log 2 \\ t_{1/2} &= \pm \sqrt{\frac{\log 2}{a}} = \pm \sqrt{\frac{0.6931}{a}} = \pm \frac{0.8326}{\sqrt{a}} \end{aligned}$$

したがって、ガウス関数 $f(t) = e^{-at^2}$ の半値全幅 (FWHM) は $\frac{1.665}{\sqrt{a}}$ となる。



10. 分子の対称性と点群

分子の形および対称性は、その性質と密接に結びついている。分子の対称性を体系的に議論するために、群論 (group theory) の「点群」 point group を利用する。

ある操作を行ったあとでも分子が同じ形に見えるとき、その操作を「対称操作」と呼ぶ。対称操作を行うときに基準となる点・線・平面を「対称要素」と呼ぶ。点群では、5種類の対称操作・対称要素がある。以下で説明する。

(1) 恒等 E identity

何もしないことである。

(2) n 回回転 n -fold rotation

対応する対称要素は n 回対称軸 n -fold axis of symmetry C_n
 n 回対称軸の周りを $360/n$ 度回転する。例えば、 H_2O は C_2 軸を 1 個、 NH_3 は C_3 軸を 1 個持っている。分子に複数の種類の C_n 軸があるときは、 n が最大の対称軸を「主軸」と呼ぶ。ベンゼンの主軸は C_6 軸である。

(3) 鏡映 reflection

対応する対称要素は 鏡面 mirror plane σ
 鏡面の両側を反転させる。分子の主軸に平行な鏡面 (分子の主軸を含む鏡面) を「垂直」な鏡面 σ_v と呼ぶ。 σ_v の一部を σ_d と呼ぶこともある。 H_2O には 2 個の σ_v がある。主軸に垂直な鏡面を「水平」な鏡面 σ_h と呼ぶ。ベンゼンには 1 個の σ_h がある。

(4) 反転 inversion

対応する対称要素は 対称中心 center of symmetry i
 全ての点について座標の符号を反転する。 (x, y, z) を $(-x, -y, -z)$ に移す。 H_2O , NH_3 , CH_4 は対称中心を持っていない。ベンゼンは対称中心を持っている。

(5) n 回回映 n -fold improper rotation

対応する対称要素は n 回回映軸 n -fold improper rotation axis S_n
 C_n とその C_n 軸に垂直な鏡映面に対する鏡映を連続して行う。 CH_4 分子は S_4 軸を 3 個持っている。トランス型のエタンは S_6 軸を 1 個持っている。

どのような対称要素を持つかによって分子を分類することができる。分子では、シェーンフリース (Schönflies) 系の名称が使われる。

(a) C_1 , C_i , C_s 群

分子が恒等 E 以外の対称要素を持たなければ C_1 群に属する。 E と反転 i のみを持てば C_i 群。 E と鏡映面 σ を持てば C_s 群。 C_1 の例は $CBrClFI$ 。 C_i の例は 1,2-dichloro-1,2-difluoroethane ($C_2H_2Cl_2F_2$) のトランス型。 C_s の例は NH_2Cl (アンモニアの H の 1 個を Cl で置換した分子)。

(b) C_n , C_{nv} , C_{nh} 群

分子が E と C_n 軸を 1 個持つとき、その分子は C_n 群に属する。例えば、 H_2O_2 は C_2 群に属する。

分子が E と C_n 軸に加えて σ_v を n 個持つとき、その分子は C_{nv} 群に属する。例えば、1 個の E 、1 個の C_2 、2 個の σ_v を持っている H_2O は C_{2v} 群に属する。 NH_3 は C_{3v} 群に属する。

HCl は、1 個の C_∞ 軸と、無限大個の σ_v を持つと考える。 HCl は $C_{\infty v}$ 群に属する。

分子が E と C_n 軸に加えて σ_h を持つとき, その分子は C_{nh} 群に属する. 例えば, 1 個の E , 1 個の C_2 , 1 個の σ_h を持っている *trans*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ は C_{2h} 群に属する.

(c) D_n, D_{nh}, D_{nd} 群

分子が, E と主軸となる C_n 軸をそれぞれ 1 個, およびこの C_n 軸に垂直な C_2 軸を n 個持つとき, その分子は D_n 群に属する. 分子がさらに σ_h を持っている, その分子は D_{nh} 群に属する. 平面の BF_3 は $E, C_3, 3C_2, \sigma_h$ を持っている. BF_3 は D_{3h} 群に属する. ベンゼンは $E, C_6, 3C_2, 3C_2', \sigma_h$ を持っている (CH 結合と一致する C_2 軸と CC 結合を二等分する C_2 軸の 2 種類を区別した書き方). ベンゼンは D_{6h} 群に属する.

アセチレンは, 1 個の C_∞ 軸と σ_h , 無限大個の C_2 軸を持つと考える. アセチレンは $D_{\infty h}$ 群に属する. N_2 や O_2 などの等核二原子分子は $D_{\infty h}$ 群に属する.

分子が D_n 群の対称要素に加えて C_2 軸を 2 等分する σ_d を n 個持つとき, その分子は D_{nd} 群に属する. アレン ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$) は D_{2d} 群に属する.

(d) 立体群

主軸を複数持つ分子は立体群のどれかに属する. 代表的な立体群には, 正四面体群 (T, T_d, T_h) と正八面体群 (O, O_h) がある. CH_4 は T_d 群, SF_6 は O_h 群に属する. フラーレン C_{60} は二十面体群 I に属する.