

# パソコンによる分子の対称要素の発見と 点群への分類

矢 野 敬 幸  
吉 村 康 子

## 1 序論

### 1.1 はじめに

パソコン上で行う分子のモデリングソフト「GENE 3」を開発し、最近はそのを基に各種の物理化学計算を実行するプログラム開発を進めている。双極子モーメントとマイクロ波吸収に関するプログラム「DIPOLE」と「MICRO」については既に報告<sup>1)</sup>している。今回は分子がもっている各種の対称性を自動的に見つけ出し、分子が属する点群をそれらの対称性の組合せから判定するプログラム「SYMM」を開発したので報告する。分子構造の空間的イメージや対称性を理解する上で役立つものと信じる。

### 1.2 分子の対称性と点群<sup>2)</sup>

分子はミクロにみると非常に秩序だった構造をもっている。その結果、数種類の対称要素をもつこととなる。回転対称 ( $C_n$ )、面对称 ( $\sigma$ )、2回回転対称 ( $C_2$ )、反転中心に関する反転対称 ( $i$ )、そして回映対称 ( $S_n$ ) である。厳密にいうと対称要素と対称操作は区別しなくてはならないが、1対1で対応しているため同一の記号で表すことが多い。括弧内に示した記号がそれである。論理的一貫性のため何もしないという対称操作を  $E$  で表す。

回転対称  $C_n$  は回転軸回りに、 $2\pi/n$  ラジアンだけ分子を回転させたときに元の分子とすっかり重なって全く区別がつかないことである。ただし  $n$  は整数であり、その回転軸は  $n$  次の回転軸と言われる。例えば、正三角形の各

頂点に同一の原子があり、環状に結合しているとすれば、この分子は  $C_3$  の対称をもつ。2 回回転対称  $C_2$  は、分子をその軸回りに 180 度回転したときに元の分子にすっかり重なるような対称性のことで、その軸は  $C_n$  軸に直交し  $n$  本存在する。この例では正三角形の頂点を通して対辺を二等分する軸がそうであり、3 本存在する。面対称は  $C_n$  が存在する場合には、二つに分けられる。一つは回転軸に垂直な対称平面のとき、これを水平面と呼び、 $\sigma_h$  で表す。これに対して回転軸を含む対称平面（パーティカル平面）といい、 $\sigma_v$  ( $\sigma_v$  が偶数個存在するときは互いに直交する平面を  $\sigma_v$  とし、これらの平面のなす角を二等分する平面を  $\sigma_d$  で表す) で表され、 $n$  個存在する。回映対称  $S_n$  は直観的には把握しにくいが必要な内容である。まずある軸の回りに  $2\pi/n$  ラジアン回転し、しかる後に軸に垂直な平面で反射したときに以前の状態とすっかり重なることをいう。この軸のことを回映軸という。分子はその構造に応じて、上に述べた対称性の幾つかをもつ。例えば正三角形分子の例だと、 $\{C_3\}$ ,  $\{C_2\}$ ,  $\sigma_h$ ,  $\{\sigma_v\}$ ,  $\{S_3\}$ , および  $E$  をもつ。中括弧  $\{ \}$  の意味は同性質の複数の要素があることを示している。例えば  $2\pi/3$  ラジアン (120 度) 回転  $C_3$  のほかに、240 度回転  $C_3^2$  も存在する。

大変面白いことには、各々の分子がもつ対称操作の集合は数学で定義された群の要件を満たすということである。その定義を簡単に紹介すると、ある集合があって、集合内の要素間の演算規則が与えられているとき、①任意の二つの要素を演算して得られる要素が、同じ集合に含まれること。②恒等元 ( $E$ ) と呼ばれる特別の要素が存在し、如何なる要素もこの特別の要素と演算する限りは元のままである。③任意の要素に対して、演算結果が恒等元となるような要素 (逆元) が存在すること。④演算規則には結合法則が成立すること。以上 4 つの性質を満たすような集合は群と呼ばれる。分子の対称操作の作る群のことは点群と呼ばれている。

対称操作には積演算が自然に定義できる。 $A * B$  の意味は、操作  $B$  を施した後に操作  $A$  を施すことである。例えば  $C_3 * C_3$  は、120 度回転した後さらに 120 度回転することである。これは結局 240 度回転操作 ( $C_3^2$ ) に等し

い.  $C_3$  と  $C_3^2$  の積は  $C_3^3 = E$  に等しい.

## 2 分子の対称性を発見するアルゴリズム

### 2.1 回転対称軸をどうやって見いだすか?

対称平面を区別するのに回転対称軸を基軸として用いることから分かるように, 回転対称軸を見いだすことが, 分子のもつ全ての対称要素を見いだす上で鍵となる. また後で述べたように分子が属する点群の種類を決めていく上でも, 回転対称軸の存否が非常に重要である.

分子の重心を原点とするある特定の直交座標系を選ぶと, 分子の回転運動エネルギーを各々の軸回りの回転エネルギーの和として単純に表現できる. そしてこの座標軸のことを慣性主軸と呼ぶ. しかし一般の座標系では交差項が現れるのでこうはならない. 対称性の高い対称コマ分子では, 主軸の一個は特定の軸であるが, これに直交する2軸は自由に定められる. 付録に証明を与えるが, 回転対称軸が存在するとすれば, この特定の軸である. 従ってこの軸を見つける手続きは分子の回転運動を取り扱う「MICRO」で慣性主軸を決定し, それらの軸に付随する慣性モーメント値の相互比較から対称コマかそうでないかを決めた手続きそのものとなる. 対称コマにおける特定の軸は, その軸回りの慣性モーメント値が他の2個の軸回りの互いに等しい慣性モーメントと異なることから直ちに定まる.

### 2.2 回転対称軸の次数 $n$ の決定

対象分子が対称コマで特定の慣性主軸が得られたとする. 対称性が良くないにもかかわらず偶然的に対称コマになることがありえる(擬対称コマ)ので, 対称コマでその特別な慣性主軸が見つかったとしても, この軸は回転対称軸としての必要条件を満たしているに過ぎない. したがってこの軸が実際に次数  $n$  の回転対称軸であることを示す必要がある. しかしこれを実行するのに  $n$  の値をいちいち取り替えながら軸回りの回転操作を行って確かめるというのは非効率な方法である. しかも  $n$  の上限としては全原子数まで

とって確かめないと次数  $n$  が確定しないというのは大きな欠点と考えられる。ここでは無駄な計算を取り除くために次のような方法を考察した。

座標軸を慣性主軸に合わせる。その際、慣性主軸の特定の軸を新しい座標系の  $Z$  軸とする。その上で分子内原子を  $Z$  軸上原子と非  $Z$  軸上原子に分ける。問題は非  $Z$  軸上原子である。次のような基準でこれらをクラスに分類する。①同一の  $Z$  座標値をもつ。②同一の原子種である。③  $Z$  軸からその原子までの距離が等しいこと。これらの基準を満たす原子をとりあえず一つのクラスにまとめる。この部分はサブルーチン \* classify 1 が担当する。次にクラスのさらなる細分が可能かどうかをチェックする (\* classify 2)。クラス内においてそのメンバー数を  $m$  とするなら、 $Z$  軸からどれかの原子までをベクトルとみなしてそれを  $2\pi/m$  ずつ回転していく。回転後のベクトルがすべてどれかの原子までのベクトルと一致するなら、これは  $m$  次のクラスである。そうでないときは順次  $m$  から1ずつ差し引いて同様の処理をする。この処理を行うにあたって、\* classify 1 で生成されたクラス列を頭から順に処理し、そのクラス内から次数が確定した細分クラスが見つかり次第、これを現に処理していたクラスと置き換える。もし細分クラスに該当しない原子が残っている場合は、これを処理すべきクラス列の最後に付け加える。したがって、この \* classify 2 で処理を終えたクラス列は、全てそれぞれクラスのメンバー数に等しい次数をもった回転対称性をもつこととなる。上に述べた手続きにより、クラスの集合が得られる。その際クラスのメンバー数はそのクラスの回転対称の次数を与えることになる。したがって分子全体の回転対称の次数は、クラスのメンバー数の集合の最大公約数に等しい。サブルーチン \* ncount が、その役割を果たす。

ここでクラス処理に関係した主な変数等について説明をしておく。

classn( $i$ ) ;  $i$  番目のクラスのメンバー数

clasmate( $i, j$ ) ;  $i$  番目のクラス内部での  $j$  番目のメンバーの原子の背番号

zclass( $i$ ) ;  $i$  番目のクラスがもつ処理された  $Z$  座標値

dstclass( $i$ ) ;  $i$  番目のクラスがもつ処理された  $Z$  軸からの距離

$n_{\min}$ ; クラスのメンバー数の集合の最大公約数, すなわち分子の回転対称の次数

### 2.3 軸探し (\* C2 CHECK)

この軸は既に述べたように,  $C_n$  軸に直交する。したがって存在するとすれば  $C_n$  軸に直交しかつ重心(原点)を含む平面上にあることは明らかである。この場合も考察対象は分けて取り扱うのが効果的である。 $Z$  軸上の原子のグループについては, 同一の原子種は  $Z$  値に関して, 大きさは等しくて反対符号をもつ対をつくるのが  $C_2$  をもつための必要十分条件となる。この検査でひっかかれれば  $C_2$  はないので, そのことを示すフラグ, NC2 を 1 にしてこの検査全体を終了する。この検査を通過した場合は非軸上原子の検査に進む。

非軸上原子は既にクラス分けがなされている。そこでこのクラス列を代表  $Z$  値とクラスメンバー数と代表距離値および原子種によって並べ替え(ソート)を行う。ソートするときの優先順位は上に述べた順とする。ソートするときの具体的ルールは次の通りとする。 $Z$  値については常に昇順に, メンバー数については  $Z$  値が負のとき降順, 正のとき昇順, 距離については  $Z$  値が負のときは降順に, 正のときは昇順とする。原子種については原子量データを既に内蔵しているので,  $Z$  値が負のときに降順, 正のとき昇順とする。こうして得られたクラス列は次のような性質をもつことになる。すなわちクラス列の右端と左端から順に取り出してくると, それらはもし  $C_2$  軸が存在するとすれば必ず対応するクラス対とならなければならない。 $C_2$  軸が存在しないのに無駄な検査をするのは非効率であるので, 以下の簡単なチェックを行う。クラス列がその中心に関して, 確かに対応する対であるかどうかを調べる。対応しないときは  $C_2$  は存在しないので,  $C_2$  が無いことを知らせるフラグ NC2 を 1 にして検査を終了する。

この検査も通過したときは, 最終的なチェックを実施する。対応するクラス対のそれぞれのメンバー数を  $n$  とする。これらの正  $n$  角形の間を任意の

頂点間で結んでその中点をとり、この点と原点とを通る軸をつくると、この軸は多角形対の  $C_2$  軸となる。この軸を  $2\pi/n$  ずつ回転してできる軸もまた  $C_2$  軸である。別のクラス対があるときは、もし共通の  $C_2$  軸があるとするなら、これらの軸の間でどれかが一致する必要がある。もし3個目の対があるときは、その対から生ずる軸のいづれかが、1個目と2個目の共通の軸に一致しなくてはならない。このような検査過程でどこかで  $no$  がでたら、分子全体の  $C_2$  軸はないことになる。一方、クラス列の最後まで共通の軸が確認されたときは、 $C_2$  軸は存在することになる。そのときはフラグ、 $C2$  を1にし、その軸を記憶しておく。

## 2.4 対称平面

水平面  $\sigma_h$  (\* SIGMAH)

分子が  $C_n$  軸をもち、かつ平面分子であるなら、その平面が  $\sigma_h$  であることは自明である。平面分子かどうかの判定結果は、3個の慣性モーメントの値の関係<sup>3)</sup>から既に得られているので、それを利用する。

非平面分子の時は、全原子について同一の  $X, Y$  座標値をもつ原子が、 $Z$  座標値については反対符号をもつことを確認する。

バーティカル平面  $\sigma_v$  (\* SIGMAD)

$C_2$  軸の場合と同様に、 $n$  次の回転対称軸があるときは、存在するとすればこの平面は  $n$  個ある。その平面のどれか1個が分かれば、その平面を  $2\pi/n$  ずつ  $Z$  軸回りに回転することですべての平面が得られる。この平面の検査も、 $C_2$  軸の検査ほどでもないが、けっこう厄介である。 $Z$  軸上の原子は問題にならないから、ひたすらクラス集合について考察する。

個々のクラスをなす正多角形を、対称平面が真二つに分離するのであるから、切り分け方は自ずと制限されている。奇数の頂点をもつ正多角形では、切断線は必ずその中心と頂点を通過する。偶数の頂点をもつ正多角形の場合は、それだけでなく辺の中点を通る切断線も可能である。しかしプログラム

をシンプルにするため、その正多角形の全ての切断線を求める手続きは次のようにした。正  $m$  角形を考えているとしたら  $m$  の偶奇にかかわらず中心からどれか一つの頂点までの切断線ベクトルを定める。残りの切断線は、このベクトルを  $2\pi/m$  ずつ回転して求める。

検査の要点は、対称平面があるとしたら、全てのクラスに共通する切断線ベクトルが存在するということである。基準とする切断線ベクトルは、できればクラスメンバーの最大公約数と等しいメンバー数をもつクラスからとる。そして残りのクラスにつき、この基準ベクトルと一致するような切断線ベクトルがあるかないかをチェックする。全てのクラスにつき一致するようなら、対称平面が存在すると判定できる。そうでないときは存在しない。もし最大公約数に等しいクラスが無い場合は、たとえば  $m=6$  と  $m=9$  の2個のクラス集合のときは、最少のメンバーをもつクラスから基準ベクトルを選び出す。この例では  $m=6$  のクラスである。基準ベクトルの候補は6個あるが、正しい基準ベクトルは隣接した切断線ベクトルのいずれかである。したがってたまたま選んだ基準ベクトルが  $m=9$  の切断線ベクトルと一致すれば、対称平面が存在するが、そうでないときは、基準ベクトルを隣接したベクトルに変更してもう一度同じ手続きを繰り返す必要がある。

## 2.5 その他の対称要素

### 反転対称 (\* INVERS)

この対称性があるかどうかの検査は比較的簡単である。全ての原子にわたって座標値を反対符号に入れ換えたときに、対応する原子が存在すれば反転対称がある。

### 回映対称 (\* INPROP)

$\sigma_n$  と  $C_n$  が存在するときは、 $S_n = \sigma_n C_n$  であるから、この対称性があることは自明である。 $C_n$  があるとき、 $S_{2n}$  が存在する可能性<sup>2)</sup>があるので、非軸上原子全体について  $Z$  値の符号が互いに反対の原子同士が回転によって重

なる(軸から原子までのベクトルが)かどうかを判定する。このとき、回転角は  $2\pi/(2n)$  の系列を調べ、もし  $S$  対称性がないときは、ただちに  $2\pi/n$  の系列を調べるようにしてある。

## 2.6 数値間の同一性の判定

このプログラムではいたるところで、座標値や距離あるいは角度を比較して、一致するかどうかの判定が行われる。これらの数値は、もとをただせば「GENE3」で作成してデータベース化された原子の空間座標値から何等かの演算を経て導きだされたものである。そのため理論的には等しいと考えられる数値間に計算誤差による差異が生じている。したがって両者が等しいと判定するには一定の許容範囲を設定しなくてはならない。しかしこの範囲を余りに緩くすると、本来ゆがんだ分子に対して、それがある対称性をもつというような誤った判定することにもなる。以下に「SYMM」で採用した判定基準を示す。

**Z 座標値**：分子モデルはオングストローム単位で作られている。まず全ての Z 座標値は小数点以下第三位で四捨五入し、100 倍して整数化する。この値を「処理された Z 座標値」と呼ぶ。さらにクラスに分類していく過程で、クラスの最初のメンバーの処理された Z 座標値(これをクラスの代表値とする)と比較して、90%~110% 以内の値はすべてこの値と等しいと判定し、以後の取扱では代表値を用いる。

**Z 軸からの距離**：距離を計算してこれを 30 倍し、四捨五入する。これを「処理された距離」と呼ぶ。基準値と比較して、95%~105% 以内で一致すれば同一の距離を有すると判定する。同じクラスのメンバーの距離は、基準として選んだ原子の処理された距離で代表させる。

**角度**：Z 軸から原子に向かう XY 平面上のベクトルが基準とするベクトルと角度  $\theta$  をなすという判定は次のようにした。ベクトル間の内積をとりこれをそれぞれのベクトルの大きさでわってベクトルのなす角の余弦を求め、この値と  $\cos \theta$  を比較してその差が 0.02 以下なら角度  $\theta$  に等しいと判

定する。この許容範囲は角度に直せば、近似的に次式で表される。

$$\Delta\theta = 0.02(180/\pi)/\sin(\pi\theta/180)$$

すなわち許容範囲は角度に依存し、 $\theta \leq 10$ だと実用的ではないが、 $10 \leq \theta \leq 90$ では、6度から1度の範囲になる。回転対称性( $n \geq 3$ )を調べる上では、荒っぽく言って  $n$  個の内の95%についてはほぼ妥当な範囲で検査していることになる( $20/360 * 100 = 5\%$ )。

### 3 分子の群論的な分類と対称要素のディスプレイ

#### 3.1 点群への分類

図1に、分類手続き<sup>2)</sup>を示す。これから分かるように、 $C_n$ 軸が分類においてバックボーンをなしていることが分かる。

$n < 3$ であるような次数  $n$  をもつ低対称性分子の処理は、別個に行う。対称コマでも特に対称性が高い球対称コマに属する場合は、今回の報告では扱っていない。

「GENE3」で作成してデータベース化した分子モデル約50個につき、本プログラム「SYMM」で点群への分類を試みたが、すべて正しい答えが得られている。表1にはその中から代表的な例を選んで示した。

#### 3.2 対称要素の図示

簡単な分子では対称要素を頭の中でイメージすることもできるが、ちょっと複雑な分子になるとなかなか困難である。本プログラムでは、分子モデルそのものを透視法<sup>4)</sup>を採用することで、3D的に表現している。したがって、対称要素をこの図に加えるのは、比較的簡単である。図2はフェロセン分子の  $\sigma_h$  を示したものである。縦糸と横糸とで平面を表現している。パソコンの画面上では、カラー表現を利用することで、より分かりやすくなっている。対称要素がファンクションキーにセットされているのでユーザーは見たい要素を指定するだけでよい。

分子の配向や倍率も自由に変更できる。それに応じて対称要素も変化する

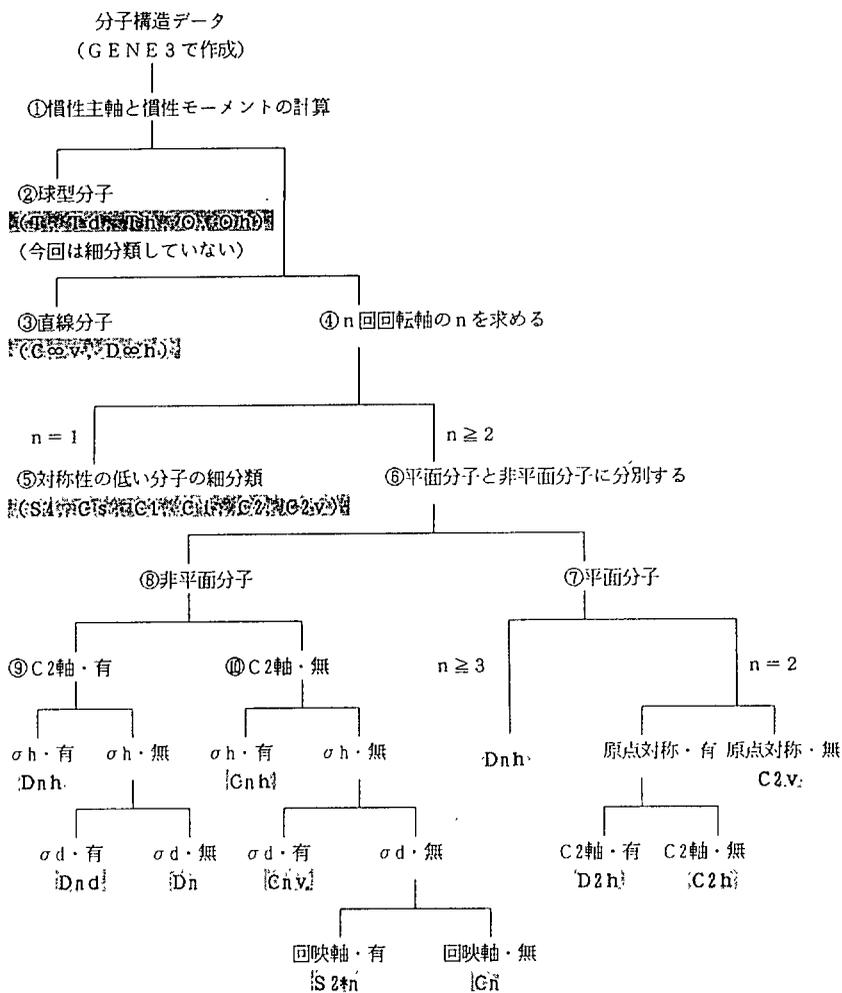
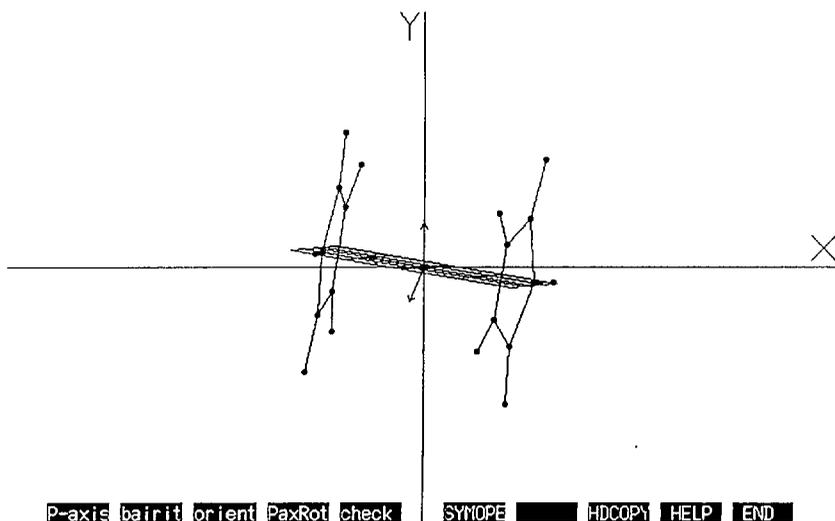


図1 構造データに基づく分子の群論的分類

分子名	Spherical Top Molecule	直線分子 平面分子	Asymmetric Symmetric	Prolate Oblate	グループ名	次数 $n$	C $2$ 軸	$\sigma_h$	$\sigma_d$	S	$\nu$
11-Dichloroethane			Asymmetric		C $s$	1		$\sigma_h$			
111-Trichloroethane			Symmetric	Oblate	C $3$	3					
12-Dichloroethane, trans			Asymmetric		C $2h$	2		$\sigma_h$			$\nu$
135-Trichlorobenzene		平面分子	Symmetric	Oblate	D $3h$	3	C $2$	$\sigma_h$	$\sigma_d$	S $3$	
2-Propanol			Asymmetric		C $1$	1					
Allene			Symmetric	Prolate	D $2d$	2	C $2$		$\sigma_d$	S $4$	
Ammonia			Symmetric	Oblate	C $3v$	3			$\sigma_d$		
Benzene		平面分子	Symmetric	Oblate	D $6h$	6	C $2$	$\sigma_h$	$\sigma_d$	S $6$	$\nu$
Carbon dioxide		直線分子	Asymmetric		D $\infty h$						$\nu$
Ethane			Symmetric	Prolate	D $3d$	3	C $2$		$\sigma_d$	S $6$	$\nu$
Ferrocene			Symmetric	Prolate	D $5d$	5	C $2$		$\sigma_d$	S $10$	$\nu$
Ruthenocene			Symmetric	Prolate	D $5h$	5	C $2$	$\sigma_h$	$\sigma_d$	S $5$	
beta-BHC			Symmetric	Oblate	D $3d$	3	C $2$		$\sigma_d$	S $6$	$\nu$

表1 SYMMによる分子の点群判定例



分子名 : Ferrocene  
 慣性モーメント : 787.447 787.452 371.72  
 (in the unit of  $\cdot 10^{(-40)} \text{ gr. cm}^2$ )  
 Symmetric Top Molecule  
 Prolate  
 グループ名 D<sub>5d</sub>

図2 SYMMによる分子の対称要素図示例

ようにしてあるので、ユーザーは観察したい対称要素が最も見やすい配置を自由に選ぶことができる。

### 3.3 各種アクセサリ機能

対称要素の抽出と、要素の組合せによる点群への分類を終了した段階で以下のような補助的な機能が利用できる。これらの機能はすべてファンクションキーにセットされている。

- ①慣性主軸の表示：3つの慣性主軸の表示
- ②拡大・縮小
- ③分子の姿勢変更：画面上の  $X, Y, Z$  軸のいずれかを軸に分子を指定した角度だけ回転する。
- ④主軸回りの回転：慣性主軸回りの動的回転運動
- ⑤チェック：結合長，結合角，分子の点群名，対称要素の画面上での一覧
- ⑥対称要素の図示：対称平面や回転対称軸の図示
- ⑦画面コピー
- ⑧ヘルプ：チェック機能の補助説明および点群への分類手続きと，対称要素の解説

#### 4 むすび

原子の座標位置のみからなる分子データを用いて，コンピュータがどの程度まで分子の対称性を認識できるのかというのが，このプログラムの研究・開発の動機であった。本文で述べた通りその結果は比較的満足できるものであった。今回は対称操作を施したときに，もとの分子に重なるかどうかというような判定には，一定の許容範囲を設けて，数値間の一致を調べるという方法で行った。しかしどうも洗練されていないような気がしてならない。また対称要素を分子モデルと一緒に画面表示しているが，表現方法がまだ不十分な感がある。今後はその様な点について，さらに研究を進めたいと思っている。

最後に今回の研究開発にあたって，尾崎成子助手の多大なご協力を頂いたことを，ここに深く感謝する。

**付録 回転対称軸  $C_n$  ( $n > 3$ ) をもつ分子は，対称コマ分子である (証明)**  
一般に直交座標系では，慣性モーメントのテンソル  $\mathbf{M}$  は次式で表される<sup>5)</sup>。

$$M = \begin{bmatrix} A & F & E \\ F & B & D \\ E & D & C \end{bmatrix} \quad (1)$$

ただし

$$A = \sum m_i (y_i^2 + z_i^2)$$

$$B = \sum m_i (x_i^2 + z_i^2)$$

$$C = \sum m_i (x_i^2 + y_i^2)$$

$$D = -\sum m_i y_i \cdot z_i$$

$$E = -\sum m_i x_i \cdot z_i$$

$$F = -\sum m_i x_i \cdot y_i$$

証明すべきことは、「回転対称軸を  $Z$  軸に選んだときは、 $D=E=F=0$  となり、かつ  $A=B$  となる」ことである。

対象とする分子が  $C_n$  軸をもつことから、一般にこの分子は  $Z$  軸上に存在する原子のグループおよび  $Z$  軸に垂直な平面上にある正  $n$  角形の集合からなることは明かである。 $Z$  軸上の原子グループは慣性モーメントや慣性乗積にいっさいの寄与が無いので、考察から除くことができる。よって証明の手順は①正  $n$  角形について  $D=E=F=0$  を示す。次に②  $A=B$  を示せばよい。

①について

正  $n$  角形の頂点に右回りに 1 番から番号をふる。2 番目以降の頂点は正  $n$  角形の中心まわりに頂点 1 を回転させたものである。 $i$  番目の頂点の座標は、

$$\begin{bmatrix} x_i \\ y_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(i-1)\alpha & \sin(i-1)\alpha \\ -\sin(i-1)\alpha & \cos(i-1)\alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

ただし、 $\alpha = 2\pi/n$

よって、

$$\begin{aligned} x_i y_i &= \{\sin(i-1)\alpha \cdot \cos(i-1)\alpha\} (y_1^2 - x_1^2) \\ &\quad + \{\cos^2(i-1)\alpha - \sin^2(i-1)\alpha\} x_1 y_1 \end{aligned} \quad (3)$$

二倍角の公式を利用して、

$$\sum_{i=1}^n x_i y_i = \{(y_1^2 - x_1^2)/2\} \sum_{k=1}^{n-1} \sin 2ka + x_1 y_1 \left\{ 1 + \sum_{k=1}^{n-1} \cos 2ka \right\} \quad (4)$$

ただし,  $k = i-1$

総和の中に現れる角度は,  $2\alpha, 4\alpha, \dots, 2(n-1)\alpha$ となる. この角度列で, 右側と左側から一項づつとって和を求めると,  $2n\alpha = 4\pi$ となる. すなわち, この角度列は,  $n$ の偶奇にかかわらず  $2\pi$ を中心として対称的に分布している.  $\sin$ 関数は  $2\pi$ を中心とした奇関数であるから,  $\sin$ の項の和は0になる.

余弦の級数項は, 公式<sup>6)</sup>より,

$$\sum_{k=1}^{n-1} \cos 2ka = \cos n\alpha \sin(n-1)\alpha / \sin\alpha = -1 \quad (5)$$

よって,  $\left\{ 1 + \sum_{k=1}^{n-1} \cos 2ka \right\} = 0$ が, 示される. したがって

$$F = \sum_{i=1}^n x_i y_i = 0$$

$D$ や $F$ については,  $z_i$ がコンスタントであるから,  $\sum_{i=1}^n x_i = 0, \sum_{i=1}^n y_i = 0$ を示せば十分である.

$\sum_{i=1}^n x_i = x_1 \sum_{i=1}^n \cos(i-1)\alpha + y_1 \sum_{i=1}^n \sin(i-1)\alpha$ については式5に用いたと同様の公式より,  $\sum_{i=1}^n \cos(i-1)\alpha = 0$ となる. 正弦級数項についても  $i=1$ のときは0で, それ以外の級数和は  $\sin$ 関数が  $\pi$ に関して奇関数であるため0となるので,  $\sum_{i=1}^n \sin(i-1)\alpha = 0$ である. 同様の理由から,  $\sum_{i=1}^n y_i = 0$ となる.

②について

$A = \sum_{i=1}^n (y_i^2 + z_i^2), B = \sum_{i=1}^n (x_i^2 + z_i^2)$ であるから,  $A=B$ を証明するには,  $\sum x_i^2 = \sum y_i^2$ を示せばよい.

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n x_i^2 &= \sum_{i=1}^n \{ \cos(i-1)\alpha \cdot x_1 + \sin(i-1)\alpha \cdot y_1 \}^2 \\ &= x_1^2 \sum_{k=0}^{n-1} \cos^2 ka + y_1^2 \sum_{k=0}^{n-1} \sin^2 ka + x_1 y_1 \sum_{k=0}^{n-1} \sin 2ka \end{aligned}$$

同様に

$$\sum_{i=1}^n y_i^2 = x_1^2 \sum_{k=0}^{n-1} \sin^2 ka + y_1^2 \sum_{k=0}^{n-1} \cos^2 ka - x_1 y_1 \sum_{k=0}^{n-1} \sin 2ka \sum_{k=0}^{n-1} \sin 2ka = 0 \text{ である.}$$

また二倍角の公式を利用することで,

$$\sum_{k=0}^{n-1} \sin^2 k\alpha = \sum_{k=0}^{n-1} \cos^2 k\alpha$$

が示される。

#### 参考文献

- 1) 矢野敬幸 一橋論叢 104 (3), 348 (1990)
- 2) F. A. Cotton “Chemical Applications of Group Theory (3rd edition)”, Wiley-Interscience (1990)
- 3) P. J. Wheatley (黒谷寿雄, 齊藤喜彦, 中津和三 訳) 分子構造はいかにして決められるか (第2版) 東京化学同人 (1971)
- 4) 矢野敬幸 一橋論叢 96 (6), 726 (1986)
- 5) J. C. Slater, N. H. Frank (井上健 訳) 理論物理学入門 岩波書店 (1963)
- 6) 森口繁一, 宇田川銈久, 一松 信 数学公式II 岩波全書 (1972)

(一橋大学教授)

(一橋大学助手)