

原子軌道のガラス内彫刻 混成軌道の表示 その3

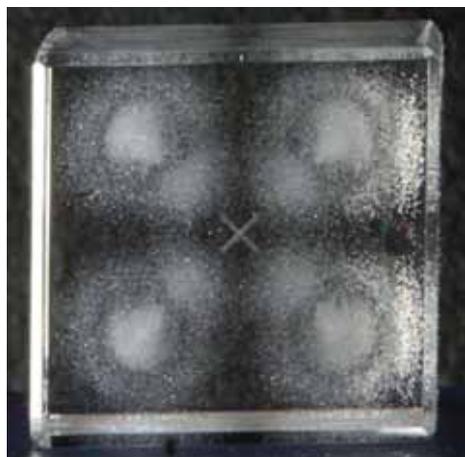
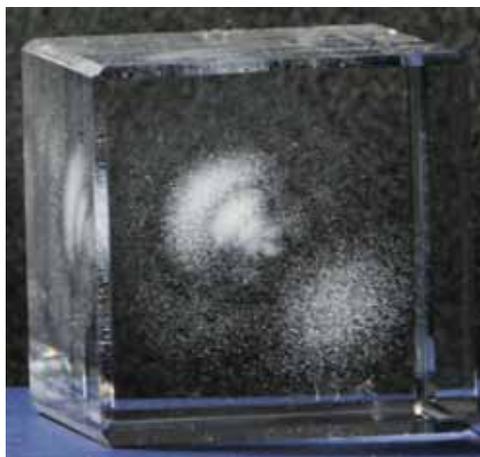
時田那珂子、 時田澄男¹、細矢治夫²¹埼玉大学名誉教授 (〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 255)¹御茶の水女子大学名誉教授 (〒112-0012 東京都文京区大塚 2 丁目 1-1)

【概要】一連の混成軌道を1つのガラス内に原点共通で彫刻すると、球対称や円筒対称（ドーナツ形）になることが多い。われわれは、混成軌道をそのひろがりの大きい方向に原点移動した表示を工夫し、その有用性について発表した[1,2]。また、複数の混成軌道を1つのガラス内に組み合わせて彫刻すると、透視による球形のイメージの確認が可能であることを見出した[3]。今回、配位数8の種々の混成軌道について比較検討する彫刻を行ったので、それらの実物を展示することにより発表したい。

【方法】立方体の中心から各頂点に向かう8配位混成原子軌道の数式は、著者の一人である細矢の式 [4] を用いた。乱数をもとに棄却法で作成した原子軌道の確率密度を、LeLeeLaser 製 MiniType YF-YAG-200 レーザー彫刻機を用い、ガラスブロック内に彫刻した[5-7]。

【結果】8配位混成原子軌道には、種々の形式が知られている。Cartmellらは、これらのうち、立方体の中心から各頂点に向かう形式をとるものを、立方体形と呼んでいる[8]。その数式は、細矢によって発表され[4]、式(1)のような美しい形をしている。8個の混成軌道は原点中心で描くとほとんど球形になるため、

$$\begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \\ \chi_3 \\ \chi_4 \\ \chi_5 \\ \chi_6 \\ \chi_7 \\ \chi_8 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{8}} \begin{pmatrix} + & + & + & + & + & + & + & + \\ + & + & + & - & + & - & - & - \\ + & + & - & + & - & - & + & - \\ + & + & - & - & - & + & - & + \\ + & - & + & + & - & + & - & - \\ + & - & + & - & - & - & + & + \\ + & - & - & + & + & - & - & + \\ + & - & - & - & + & + & + & - \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \\ d_{xy} \\ d_{yz} \\ d_{zx} \\ f_{xyz} \end{pmatrix} \quad (1)$$

図1 8個の sp^3d^3f 混成軌道図2 sp^3d^3f 混成軌道(1個)

配位方向に（頂点方向に）一定の距離だけ移動し、棄却法で作成した原子軌道の確率密度をガラスブロック内に彫刻した（図1）。8個の sp^3d^3f 混成軌道の一つを図2に示す。

Cartmellらによれば、このような立方体形配置はむしろ異例に属し、CsFのようなイオン結晶や、 $(NEt_4)_4[U(NCS)_8]$ の陰イオンなどに限られる。より多く見られる配置は、四角ねじれプリズム形と、十二面体形である。四角ねじれプリズム形は、立方体形の重なった4個の配置が45度ねじれたもので、 t_2 軌道の代りに $d(x^2-y^2)$ 軌道を用いた sp^3d^4 混成である。この混成原子軌道の数式を求めて彫刻すると図3が得られた。 sp^3d^3f では背面に隠れて重なっていた軌道が見えるようになっている。このように込み合った配置は、中心金属が大きく、配位子が小さいときにおこりやすいため、La, Ta, Re, Mo, W, U, Pr, Nd, Sm, Ce, Zr, Thなどの種々の錯体で観察されている。十二面体形は、最もポピュラーで、Ti, Vなどの例もある。その理由は、図4のような正三角形12個から成る十二面体の各頂点に配置するため、前記の2者に比べて立体的な込み合いが減少するためかもしれない。十二面体形混成軌道（ $d(x^2-y^2)$ 軌道の代りに dz^2 軌道を使った sp^3d^4 混成）の表示についても検討している。

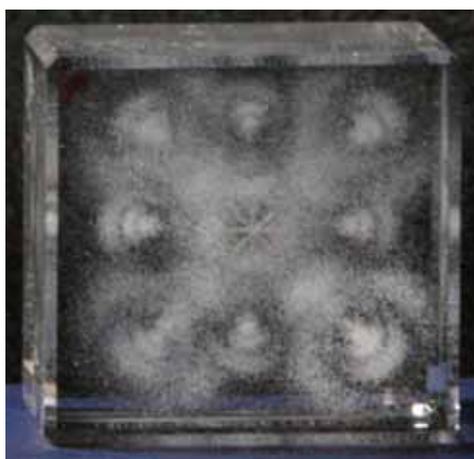


図3 四角ねじれプリズム形 sp^3d^4 混成軌道

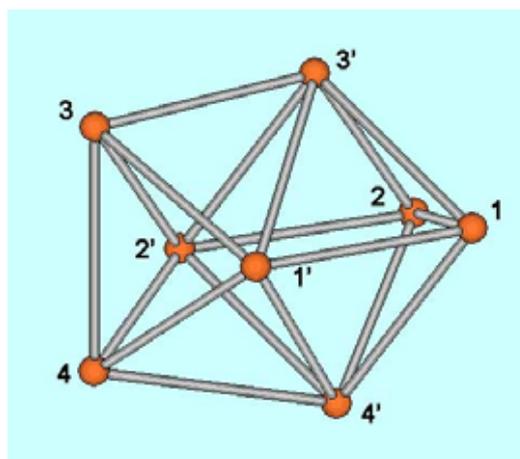


図4 デルタ十二面体形 sp^3d^4 混成軌道の方向を示す頂点

【参考文献】 [1] 時田澄男, 時田那珂子, "原子軌道のガラス内彫刻 —混成軌道の表示—", 日本コンピュータ化学会2008 秋季年会(高知)要旨集, 研究展示EX02 (2008.9). [2] 時田那珂子, 時田澄男, "原子軌道のガラス内彫刻 —混成軌道の表示—その2", 日本コンピュータ化学会2011春季年会(大岡山)要旨集, 研究展示RX01 (2011.05). [3] 時田澄男, 時田那珂子, "原子軌道、分子軌道のガラス内彫刻 - 透視の効果の検証:その2 -", 日本コンピュータ化学会2010 秋季年会 (長岡) 要旨集, 研究展示 RX001 (2010.10). [4] Haruo Hosoya, Fuyuko Kido, Sumio Tokita, A New View of Hybridized Atomic Orbitals from N -dimensional World, *Croat. Chem. Acta*, **80** (2) 251–260 (2007). [5] 時田那珂子, 時田澄男, "原子軌道のガラス内彫刻 軌道の組み合わせ表示", 日本コンピュータ化学会2008春季年会 (大岡山) 要旨集, 研究展示EX02 (2008.05). [6] 時田澄男, 時田那珂子, "原子軌道確率密度のガラス内部への高精細彫刻", 日本コンピュータ化学会2007 秋季年会(姫路)要旨集, 研究展示EX02 (2007.11). [7] 時田澄男, 化学, **65**, (No. 2), p. 26-28 (2010). [8] E. Cartmell, G. W. A. Fowles著, 久保昌二訳, "原子価と分子構造 原書4版", 丸善 (1980), p 274-279.