2E12

混成原子軌道を n 次元の世界から俯瞰する

（お茶大・名誉, 広島大・客員）　細矢治夫

【はじめに】非経験的分子軌道法の計算手段の発達している現在、原子の混成軌道に関する予備的な知識がなくても、複雑な分子の計算は実行でき、それなりの結果が得られている。しかし、化学結合の本質を理解し、先の見通しを効率よくするためには、混成軌道概念の正しい理解が不可欠である。筆者は、n 次元の原子の原子軌道、及びその混成軌道に関して研究を進めて来たが、その考えが３次元の分子の立体構造の理解に極めて有用であることも示した。[1–6] 更に d, f, g 等の軌道の関係する複雑な混成軌道の表式も容易に組上げることができる。具体的には、立方体の８配位混成軌道への応用について紹介する。

【sp^n 系列】従来、sp, sp^2, sp^3 の３種の混成軌道は、それぞれ別個のものとして扱われてきたが、n 次元空間でまとめて考えると、これらはそれぞれ、１次元、２次元、３次元空間の中の最小図形（n-simplex）に他ならないことが示される。従って、４次元、５次元の n-simplex である sp^4 や sp^5 の表式も容易に得られる。

$$\chi_{n,m} = \frac{1}{\sqrt{n+1}}\mathrm{s} - \sum_{k=1}^{m-1}\frac{1}{\sqrt{(n+2-k)(n+1-k)}}\mathrm{p}_k + \frac{\sqrt{n-(m-1)}}{\sqrt{n-(m-2)}}\mathrm{p}_m$$
$$(n = 0,1,2,\cdots; m = 1,2,3,\cdots,n,n+1)$$

【$sp^n d^{n-1}$ 系列】次に、従来個別に扱われてきた、線形の sp, 正方形の sp^2d, 正八面体の sp^3d^2 の混成軌道は、それぞれ１，２，３次元の中で互いに直交する１，２，３本の座標軸がスパンする n-cross polytope に他ならないことが示される。これらの混成軌道を n 次元空間でまとめて考えると次のような一般式で表される。

$$n = 0,1,2,\cdots; m = 1,2,3,\cdots,2n) \qquad l = \left\lfloor \frac{m+1}{2} \right\rfloor$$

for $1 \le m \le 4$

$$\chi_{n,m} = \frac{1}{\sqrt{2n}}s + (-1)^{m-1}\frac{1}{\sqrt{2}}p_{x_l} + (1-\delta_{n1})\left\{(-1)^l\frac{1}{2}d_{x_1{}^2-x_2{}^2} - \sum_{k=3}^{n}\frac{1}{\sqrt{2k(k-1)}}d_{x_k{}^2}\right\}$$

for $m \ge 5 \quad (n \ge 3)$

$$\chi_{n,m} = \frac{1}{\sqrt{2n}}s + (-1)^{m-1}\frac{1}{\sqrt{2}}p_{x_l} + \sqrt{\frac{l-1}{2l}}d_{x_l{}^2} - \sum_{k=l+1}^{n}\frac{1}{\sqrt{2k(k-1)}}d_{x_k{}^2}$$

これらは、それぞれの n 次元空間の中で、原点から等距離の $2n$ 個の頂点を使って張られる polytope である。

【n–cube 系列】n–cube は、n-次元空間の中でそれぞれの原点から幾何学的に同等な 2^n 個の頂点を結んで作られる。即ち（±1）の 2 頂点から 1–cube（線分）、（±1,±1）

の４頂点から２−cube（正方形）、（±1,±1,±1）の 8 頂点から 3−cube（立方体）が作られる。n ＝２の場合、$sp^n d^{n-1}$ 系列の 4 本の sp^2d の混成軌道は何れも x と y のどちらかの座標軸に乗っているが、n−cube 系列では、次の２番目の式のように各座標軸から最も遠去かるような混成軌道になっている。その d 軌道は $d_{x^2-y^2}$ でなく d_{xy} になっていることに注意。また，各成分の原子軌道の重みは全て等しくなっている。この考えを拡張すると，立方体 3−cube の 8 頂点に向かう混成軌道は，下の第３の式のように sp^3d^3f で組立てられ、しかも d_{xy} , d_{yz}, d_{zx}, および f_{xyz} を使って、各成分の原子軌道の重みを全て等しくすることができる。

sp hybridization in 1-*D*

$$\begin{pmatrix} \chi_{1,1} \\ \chi_{1,2} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} + & + \\ + & - \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s \\ p_x \end{pmatrix}$$

sp^2d hybridization in 2-*D*

$$\begin{pmatrix} \chi_{2,1} \\ \chi_{2,2} \\ \chi_{2,3} \\ \chi_{2,4} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} + & + & + & + \\ + & + & - & - \\ + & - & + & - \\ + & - & - & + \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s \\ p_x \\ p_y \\ d_{xy} \end{pmatrix}$$

sp^3d^3f hybridization in 3-*D*

$$\begin{pmatrix} \chi_{3,1} \\ \chi_{3,2} \\ \chi_{3,3} \\ \chi_{3,4} \\ \chi_{3,5} \\ \chi_{3,6} \\ \chi_{3,7} \\ \chi_{3,8} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{8}} \begin{pmatrix} + & + & + & + & + & + & + & + \\ + & + & + & - & + & - & - & - \\ + & + & - & + & - & - & + & - \\ + & + & - & - & - & + & - & + \\ + & - & + & + & - & + & - & - \\ + & - & + & - & - & - & + & + \\ + & - & - & + & + & - & - & + \\ + & - & - & - & + & + & + & - \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \\ d_{xy} \\ d_{yz} \\ d_{zx} \\ f_{xyz} \end{pmatrix}$$

またこれらは $s^{\binom{n}{0}} p^{\binom{n}{1}} d^{\binom{n}{2}} f^{\binom{n}{3}} \cdots l^{\binom{n}{n}}$ 、ただし $\binom{n}{l} = \frac{n!}{l!\,(n-l)!} = {}_nC_l$ 、のように二項分布の式で一般的に表されることに注目されたい。これを４次元の立方体に拡張して $sp^4d^6f^4g$ という混成軌道も極めて容易に組上げることができる。このように、従来ばらばらに議論されて来た多くの３次元の混成軌道がきれいに体系化されることが示された。

文献

1) H. Hosoya, *J. Mol. Struct.*, **352/353** (1995) 561–565.
2) H. Hosoya, *Int. J. Quant. Chem.*, **64** (1997) 36–42.
3) H. Hosoya, *J. Phys. Chem.*, **A 101** (1997) 418–421.
4) H. Hosoya, *J. Math. Chem.*, **23** (1998) 169–178.
5) H. Hosoya, F. Kido, and S. Tokita, In: D. H. Rouvray and R. B. King (Eds.), *The Mathematics of the Periodic Table*, Nova Sci., New York, 2006, pp. 59-74.
6) H. Hosoya, F. Kido, and S. Tokita, *Croat. Chem. Acta*, **80** (2007) 251-260.