

n 次元の原子軌道の研究

埼玉大学大学院理工学研究科（博士後期課程）
物質科学専攻（主指導教官 時田澄男）

木戸 冬子

博士論文目次

第1章 緒論

1.1 研究の背景	1
1.2 研究の目的と意義	2

第2章 n 次元空間

2.1 n 次元空間の定義	6
2.2 n 次元空間と幾何学	8
2.3 n 次元空間と $n-1$ 次元射影	10

第3章 原子軌道の可視化

3.1 水素原子の原子軌道の可視化	13
3.2 原子軌道の形の一覧表示	13
3.3 原子軌道の2次元断面上の波動関数の等高線図	16
3.4 原子軌道の2次元断面上の波動関数の擬3次元表示	17
3.5 原子軌道の2次元断面上の波動関数の擬3次元表示と等高線図	18
3.6 原子軌道の等値曲面表示	19
3.7 原子軌道の2次元断面上の波動関数の等高線図と等値曲面表示	20

第4章 原子軌道と力学的振動の対比	
4.1 原子軌道の等高線図と円形膜の力学的振動の対比	22
4.2 原子軌道の擬3次元表示と円形膜の力学的振動の対比	24
第5章 デジタル教材	
5.1 量子化学教育におけるコンピュータの効果的利用	26
5.2 マルチメディアで見る原子・分子の世界	28
第6章 原子軌道の新しい可視化方法の研究	
6.1 原子軌道の角度部分の新しい可視化方法	31
6.2 4次元空間の原子軌道の角度部分の可視化	39
第7章 射影を用いた n 次元空間の原子軌道の可視化	
7.1 n 次元空間のs原子軌道と $n-1$ 次元射影	43
7.2 n 次元空間の p_z 原子軌道と $n-1$ 次元射影	47
7.3 n 次元空間のd原子軌道と $n-1$ 次元射影	51
第8章 n 次元空間の原子軌道の節面と射影の関係	
8.1 p 原子軌道の節面と射影の関係	54
8.2 d原子軌道の節面と射影の関係	57
8.3 f原子軌道の節面と射影の関係	63

第 9 章	n 次元空間の混成原子軌道	
9.1	n 次元空間の混成原子軌道と $n-1$ 次元射影の関係	69
9.2	n 次元空間の混成原子軌道の一般式	78
9.3	n 次元空間の混成原子軌道の形	82
9.4	n 次元空間の混成原子軌道の可視化	85
第 10 章	結論	97
謝辞		101

第 1 章 緒論

1.1 研究の背景

Schrödinger 波動方程式の解として得られる原子の電子の波動関数は、極座標 (r, θ, φ) 系において、原子核からの距離 r のみに依存する動径部分 $R_{n,l}(r)$ と、角度部分 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ の積で表される[1-3]. L. Pauling [4]は、この原子軌道関数を数学的に結合（線形結合）することにより得られる混成原子軌道関数の軌道混成 (Orbital Hybridization) の概念を提出し、原子価の立体化学的な基礎を確立し、その可視化により、化学結合の理論に大きな貢献を果たした.

多くの研究者が原子軌道の物理化学的意味を理解する上で、可視化が重要であることに着目し、研究をおこなっている[5-14]. 原子軌道の可視化においては、角度部分のみの方が動径部分を含む場合より計算が容易であるため、初期の量子化学[15, 16]や物理化学[17]の教科書などではもっぱら角度部分のみの可視化が用いられてきた. コンピュータ技術の発達により、動径部分を含む計算も容易に行えるようになったため、最近では動径部分を含む原子軌道の可視化が多くなっている.

角度 θ, φ のみに依存する角度部分は、化学結合を考える上で重要な波動関数の対称性に関する情報が全て含まれているため、現在でも使用される例が少ない[18-20]. また、角度部分の特徴に着目し、グラフ理論的に原子軌道関数の形を解析した研究も近年報告されている[21].

1.2 研究の目的と意義

本研究では、現実の3次元空間の水素原子について、Schrödinger波動方程式の解として得られる波動関数（原子軌道関数）の数学的および物理化学的意味を明確にする。更に、3次元空間を超える仮想的な高次元空間を含めた n 次元空間のSchrödinger波動方程式の数学的構造を可視化 [22-27] によって統一的に子細に調べることにより、 n 次元空間の中での原子軌道の数学的体系化を行う。

細矢は、原子軌道の角度部分について、3次元空間を超える高次元空間の座標系を含めて考察し、原子軌道関数を n 次元空間の中で統一的に表現する直交座標系の一般式で表し、量子化学の理解に寄与した[28-31]。細矢は非対称なパスカルの三角形から n 次元空間の原子軌道を導く方法を記し[28-33]、更に n 次元空間の周期律表を示している[33]。

混成原子軌道関数の軌道混成（Orbital Hybridization）は、結合の同等性や3次元空間的な方向性を説明するために、L. Pauling [4] 等によって提唱された原子価結合法では、欠かすことの出来ない概念であったが、分子軌道法計算の普及によって、現在では量子化学の教育の場でも軽視されるようになった。

本研究では、原子軌道について可視化し、種々の視覚的様相を示すことにより、量子化学の理解を促進させる方法を提示する。原子軌道の可視化を混成原子軌道に応用し、新たな視覚的様相と n 次元空間内での種々の混成原子軌道間の関係をつなぐ数学的な体系を示す。数学的体系化と可視化により混成原子軌道の持つ未知の部分を探り、混成原子軌道の概念の重要性を示す。

【文献および解説】

- [1] 西本吉助, 量子化学のすすめ, 化学同人, 50-57 (1983).
- [2] 細矢治夫, 量子化学, サイエンス(1980).
- [3] 細矢治夫, 絵とき量子化学入門, オーム社(1994).
- [4] L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 1367-1400 (1931).
- [5] J. P. Lowe, *Quantum Chemistry*, Academic Press (1978).
- [6] 菊池修, 鐸木啓三, 電子の軌道, 共立出版 (1984).
- [7] 時田澄男, 現代化学, **190**, 43-45 (1987); **191**, 27-29 (1987); **193**, 51-53 (1987); **194**, 51- 53 (1987); **208**, 51-54 (1988); **209**, 46-49 (1988); **211**, 57- 61 (1988); **213**, 50-55 (1988).
- [8] 時田澄男, 目で見る量子化学, 講談社 (1987).
- [9] G. Breneman, *Computer in Science*, **1**, 18-22 (1989).
- [10] 時田澄男, 濱田嘉昭, 計算化学補助ビデオ教材ーオービタルとは何かー水素原子の原子軌道, 放送大学 (1992).
- [11] 西本吉助, 化学と工業, **53**, 569-576 (2000).
- [12] R. M. Whitnell, E. A. Fernandes, F. Almasszadeh, J. J. C. Love, B. M. Dugan, B. A. Sawrey, K. R. Wilson, *J. Chem. Educ.*, **71**, 721-725 (1997);
http://science.widener.edu/svb/at_orbital/orbitals.html
- [13] Brian G. Moore, *J. Chem. Educ.*, **77**, 785-789 (2000);
http://onsager.bd.psu.edu/~moore/orbitals_gnuplot/
- [14] Danny G. Miles Jr., Theresa A. Francis, *J. Chem. Educ.*, **78**, 405-408 (2001);

<http://jchemed.chem.wisc.edu/Journal/Issues/2001/Mar/abs405.html>

[15] 水島三一郎, 長倉三郎, 量子化学, 岩波書店 (1959).

[16] J. N. Murrell, S. F. A. Kettle, J. M. Tedder, 神田慶也, 量子化学, 廣川書店 (1973).

[17] W. J. Moore, Physical Chemistry, Maruzen Asia Edition (1963).

[18] P. Atkins, Physical Chemistry Sixth Edition, Oxford University Press (1998).

[19] D. Allen, J. D. Simon, Physical Chemistry, University Science Books (1997).

[20] M. Ladd, Introduction to physical chemistry, Cambridge University Press (1998).

[21] R. B. King, *J. Phys. Chem. A.*, **101**, 4653-4656 (1997).

[22] S. Tokita, F. Kido, T. Sugiyama, T. Watanabe, N. Tokita, C. Azuma, *J. Chem. Software*, **8**, 7-16 (2002);

<http://www.sccj.net/CSSJ/jcs/v8n1/a12/abst.html>

[23] S. Tokita, F. Kido, T. Sugiyama, H. Hosoya, *J. Chem. Software*, **7**, 29-46 (2001);

<http://www.sccj.net/CSSJ/jcs/v7n1/a2/abst.html>

[24] S. Tokita, Takao Sugiyama, *J. Chem. Software*, **7**, 87-98 (2001);

<http://www.sccj.net/CSSJ/jcs/v7n2/a5/abst.html>

[25] S. Tokita, T. Sugiyama, H. Hosoya, *Journal of Computer Aided Chemistry*, **1**, 68-75 (2000);

<http://jcac.jstage.jst.go.jp>

[26] S. Tokita, T. Sugiyama, T. Kondo, T. Kikukawa, *J. Chem. Software*, **5**, 129-136 (1999);

<http://www.sccj.net/CSSJ/jcs/v5n3/a4/abst.html>

[27] S. Tokita, T. Watanabe, F. Kido, J. Maekawa, T. Shimozawa, *J. Chem. Software*, **3**, 37-48 (1996);

<http://www.sccj.net/CSSJ/jcs/v3n1/a5/abst.html>

[28] H. Hosoya, *J. Mol. Struct.*, **352/353**, 561-565 (1995).

[29] H. Hosoya, *Int. J. Quantum Chem.*, **64**, 35-42 (1997).

[30] H. Hosoya, *J. Phys. Chem.*, **A 101**, 418-421 (1997).

[31] H. Hosoya, *J. Math. Chem.*, **23**, 169-178 (1998).

[32] 細矢治夫, 化学, **54**, (4), 14-15 (1999).

[33] H. Hosoya, F. Kido, S. Tokita, *The Mathematics of the Periodic Table*, Nova Science Publishers, New York, 59-74 (2005).

第 2 章 n 次元空間

2.1 n 次元空間の定義

0 次元空間 (0-dimensional space, 0-space) は Vertex (頂点), 1 次元空間 (1-dimensional space, 1-space) は Edge (稜), 2 次元空間 (2-dimensional space, 2-space) は Face (面), 3 次元空間 (3-dimensional space, 3-space) は Cell (胞) で表される. 4 次元空間以上の高次元空間に関しては, 種々の定義があるが, 本研究では幾何学的な n 次元空間を扱うものとする. すなわち, n 次元めの軸は, $n - 1$ 次元空間の全ての軸に直交する.

本研究における 4 次元空間 (4-dimensional space, 4-space) とは, 直交 4 方向に平等な単位目盛りで広がる幾何学的な空間である[34].



図 1. 1 次元空間の直交座標

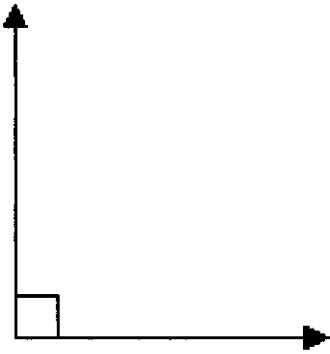


図 2. 2 次元空間の直交座標

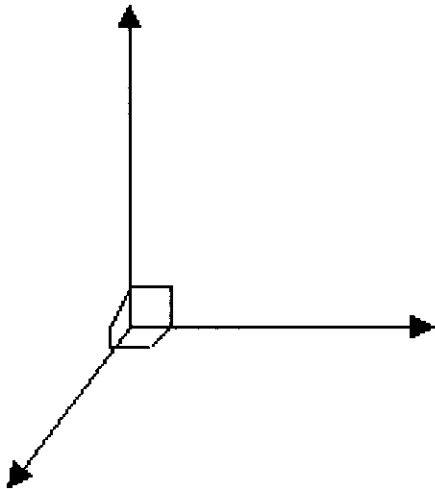


図 3. 3 次元空間の直交座標

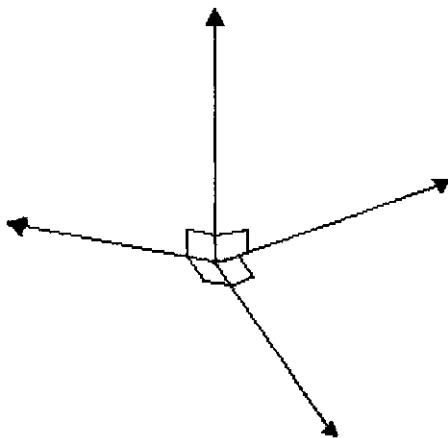


図 4. 4 次元空間の直交座標

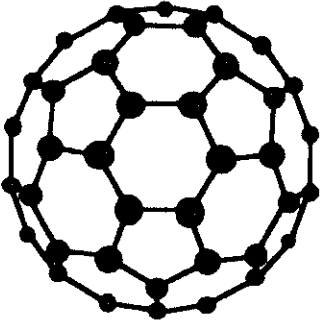
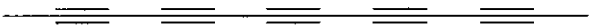
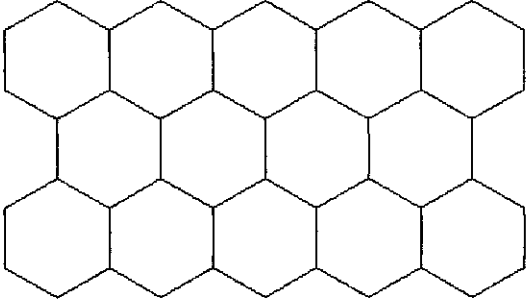
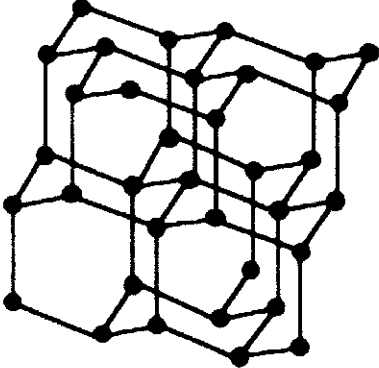
2.2 n 次元空間と幾何学

分子を幾何学的に捉えると C の同素体であるフラーレン (C_{60}) は 0 次元空間 (Vertex), グラファイトは 2 次元空間 (Face), ダイヤモンドは 3 次元空間 (Cell) と捉えることができる. 更にカルバインを 1 次元空間 (Edge) で捉えることにより, C の同素体が 0 次元空間から 3 次元空間において統一的に表現できる (表 1) .

細矢は, 化学における 4 次元空間の概念の重要性を述べている[35].

本研究では, 4 次元空間以上の高次元空間を含めた n 次元空間において, 原子軌道と混成原子軌道を幾何学的に捉える.

表 1. C の同素体と n 次元空間との比較




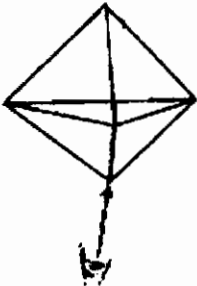
n 次元空間	形	構造	C の同素体
0		Vertex (頂点)	フラーレン (C ₆₀)
1		Edge (稜)	カルバイン (Carbyne)
2		Face (面)	グラファイト
3		Cell (胞)	ダイヤモンド

2.3 n 次元空間と $n-1$ 次元射影

3次元空間を超える4次元空間以上の高次元空間を可視化するにあたっては、数式の解析と射影の概念が重要である[36].

表2は、 n 次元空間と $n-1$ 次元射影の関係を n -Simplex [37-38]を用いて表現したものである. 表2からは、 n 次元空間の図形を一方向から見た場合に現れる射影の関係を視覚的に確認できる.

表2. n 次元空間の n -Simplexと $n-1$ 次元射影の関係

n -Dimension	n -Simplex	
0	Vertex	•
1	Edge	
2	Triangle	
3	Tetrahedron	
4	5-Cell	

【文献および解説】

- [34] 宮崎興二, 小高直樹, 図形科学—空間・立体・投象, 朝倉書店 (2000).
- [35] 細矢治夫, 化学と 4 次元, 自然界の 4 次元 (高次元科学会編), 69-84, 朝倉書店 (1995).
- [36] 上野健爾, 志賀浩二, 砂田利一, 数学の楽しみ, 3, 日本評論社 (1997).
- [37] H. S. M. Coxeter, Regular Polytopes, Dover Publications Inc. (1973).
- [38] n -simplex とは, n 次元空間において $n+1$ 個の点によって形成される各次元で最も単純な図形で, $n=1$ は線分 (Line segment), $n=2$ は正三角形 (Regular triangle), $n=3$ は正四面体 (Regular tetrahedron), $n=4$ は正五胞体 (Regular 5-Cell) である.

第3章 原子軌道の可視化

3.1 水素原子の原子軌道の可視化

本章では、現実の3次元空間の水素原子について可視化し、種々の視覚的様相を示すことにより、量子化学の理解を促進させる方法を提示する。

3.2 原子軌道の形の一覧表示

水素原子の $s \sim h$ 原子軌道の軌道胞 (lobe) および節面 (nodal plane, 原子軌道の符号がその両側で変化する面) の規則性を可視化によって子細に調べた。

複素関数である水素原子の波動関数について、波動関数を組替える方法 (図5) と波動関数を平方して確率密度関数とする方法 (図6) で水素原子の s, p, d, f, g, h 原子軌道の可視化結果を一覧で示した。水素原子の原子軌道の形を明確に表現 (比較するため) に個々の大きさを求めた。

一覧で示したことで、水素原子の s, p, d, f, g, h 原子軌道の軌道胞と節面の変化の規則性を示した。

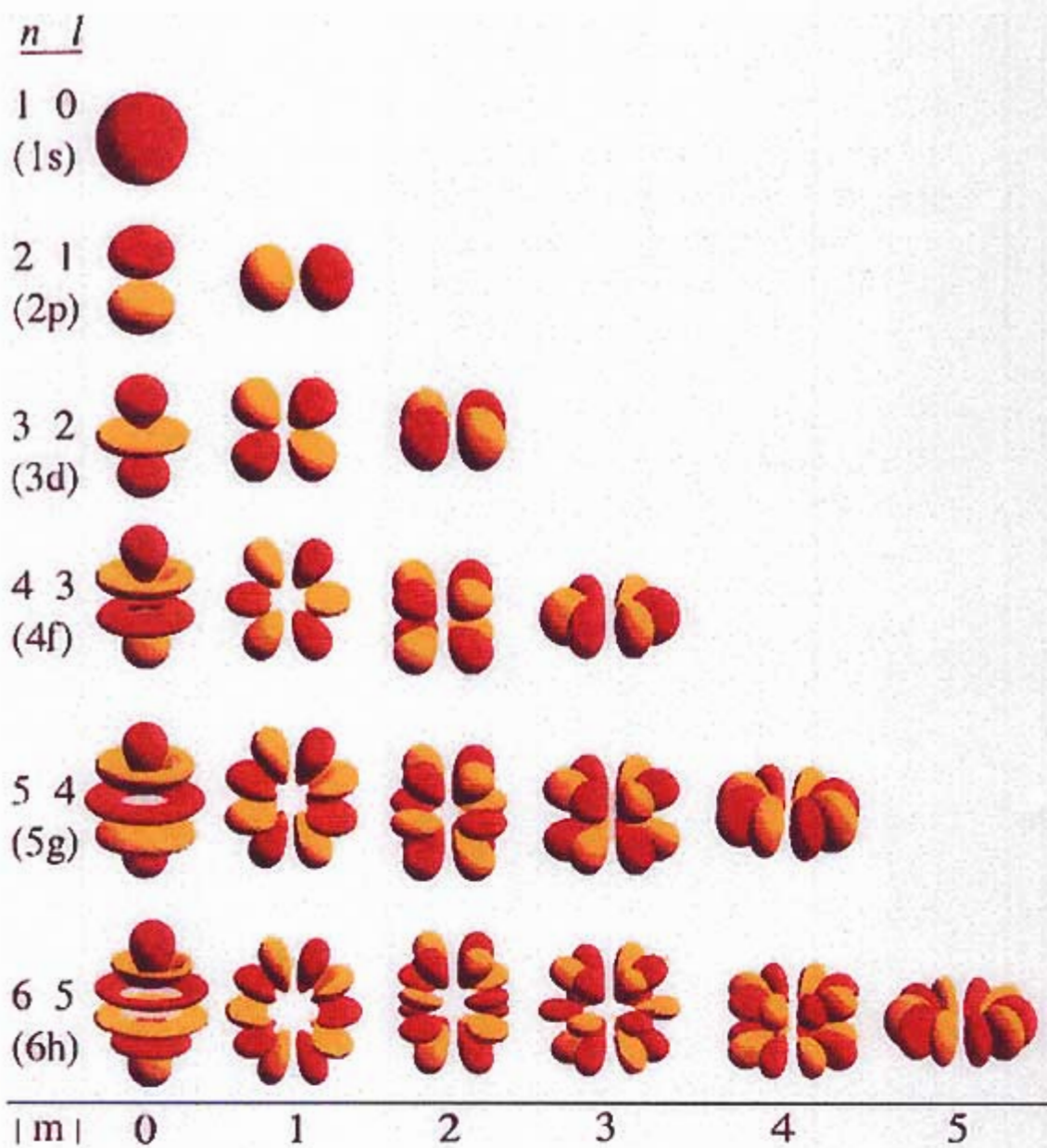


図 5. 原子軌道の形の一覧表示 (波動関数を組替える方法)

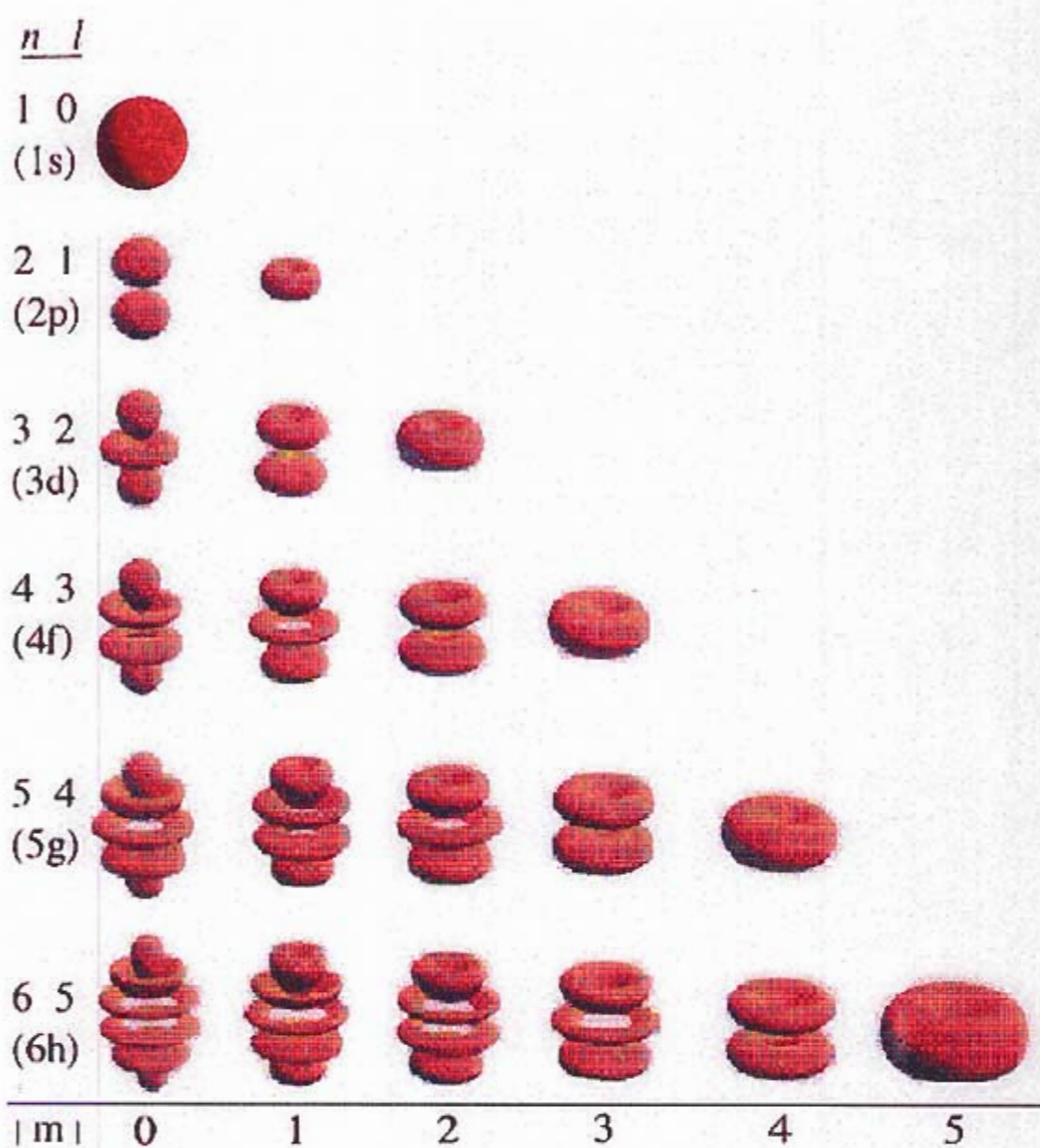


図6. 原子軌道の形の一覧表示 (波動関数を平方して確率密度関数とする方法)

3.3 原子軌道の2次元断面上の波動関数の等高線図と濃淡表示

原子軌道の2次元断面上の波動関数の関数値の等しい断面を等高線で表現すると等高線図となる。等高線図は、波動関数の2次元断面上の関数値の等しい点を結んだものである。線画による表示(図7左)と、関数値の変化を色の変化により補間する表示(図7右)の2種の可視化方法がある。

図8は、原子軌道の2次元断面上の波動関数について、関数値の絶対値の大きさを白地の濃さ(明るさ)で表した濃淡表示である

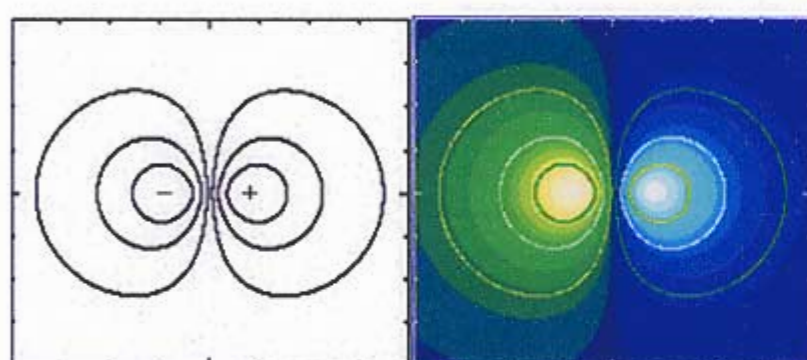


図7. $2p_x$ 原子軌道の2次元断面上の波動関数の等高線図

(内側ほど関数値の絶対値が大きい)

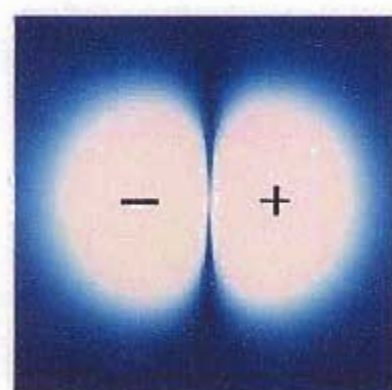


図8. $2p_x$ 原子軌道の2次元断面上の波動関数の濃淡表示

(内側ほど関数値の絶対値が大きい)

3.4 原子軌道の2次元断面上の波動関数の擬3次元表示

3次元空間の波動関数の2次元断面上で関数値の等しい点を結ぶと擬3次元表示となる。図9は、水素原子の $2p_x$ 原子軌道を擬3次元表示で表現した図である。

水素原子の $2p_x$ 原子軌道の xy 平面（2次元断面）における関数値を、高さ方向に図示したもので、2次元断面上の波動関数の関数値変化を擬似的に3次元のグラフで表現している。擬3次元表示では、等高線表示では表現の難しい関数値の変化をより鮮明に表現できる。

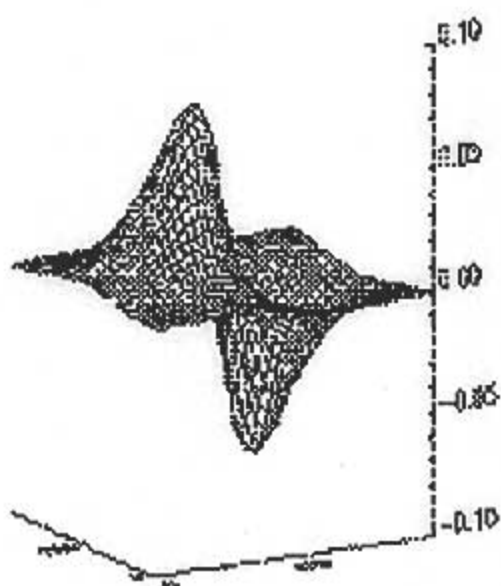


図9. $2p_x$ 原子軌道の2次元断面上の波動関数の擬3次元表示

3.5 原子軌道の2次元断面上の波動関数の擬3次元表示と等高線図

等高線表示と擬3次元表示のどちらも、2次元断面上の波動関数の1つの側面しか表現できない。

図10は、原子軌道の2次元断面上の波動関数の擬3次元表示と等高線図である。図10からは、図8と図9単独では表現できない2次元空間の波動関数の状態をより鮮明に表現できることを確認できる。

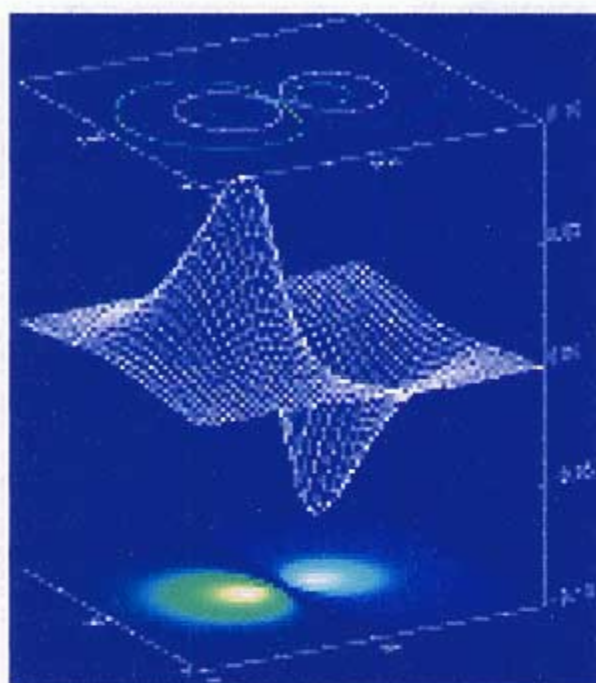


図10. 2p_x原子軌道の2次元断面上の波動関数の擬3次元表示と等高線図

3.6 原子軌道の等値曲面表示

水素原子の原子軌道について、3次元空間上で波動関数がある一定値をとる3次元空間座標で構成される曲面を描くと等値曲面表示（図11）となる。

図11は、AVS[37]を利用して作成した水素原子の $2p_x$ 原子軌道の等値曲面表示である。

波動関数が正の値をとるときを黄色で、負の値をとるときを橙色で表している。立体感を表現するために、レイトレーシング技術[38]を用いて、光源の反射を描くことにより、立体感を演出している。

原子軌道の等値曲面表示では、一方向から見ただけでは全体の形状の理解が難しい場合がある。3次元空間の波動関数の等値曲面の全体の形状を表現する方法として、回転表示による動画がある（図12）。時間軸という次元を加えて一定間隔で見る角度を変化させる（回転させる）ことにより、多方向から見るのと同じ効果を得ることができ、全体の形状理解ができる。

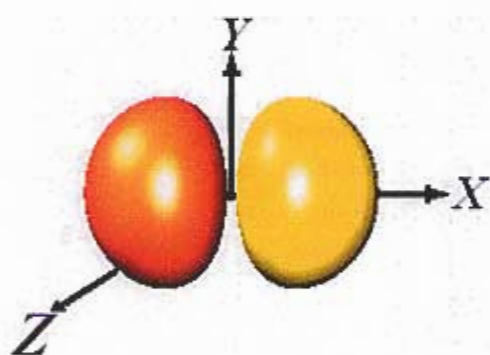


図11. $2p_x$ 原子軌道の等値曲面表示（図の中心が原点となる）

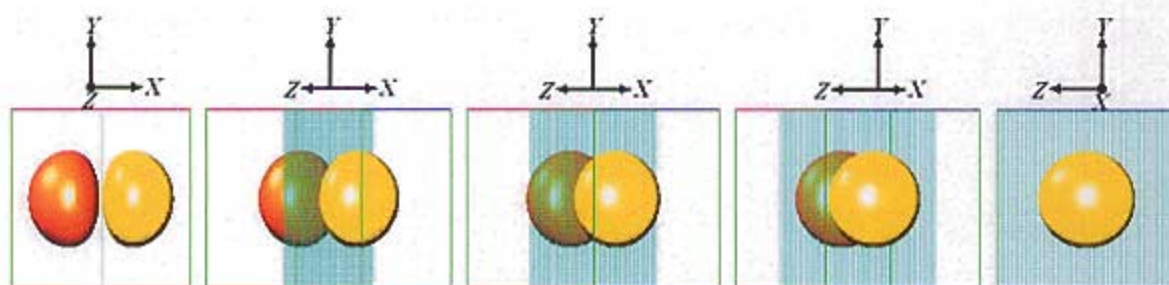


図 12. $2p_x$ 原子軌道の等値曲面表示の動画のスナップショット (Y 軸まわりの回転)

3.7 原子軌道の 2 次元断面上の波動関数の等高線図と等値曲面表示

原子軌道を一定の面で切断すると、その断面（射影）は 2 次元断面となる。

図 13 は、原子軌道の 2 次元断面上の波動関数の等高線図と等値曲面表示である。但し、図 13 の 2 つの lobe の極性は異なる。等高線図と等値曲面表示を同時に表示することで、原子軌道と 2 次元断面の関係を示せた。

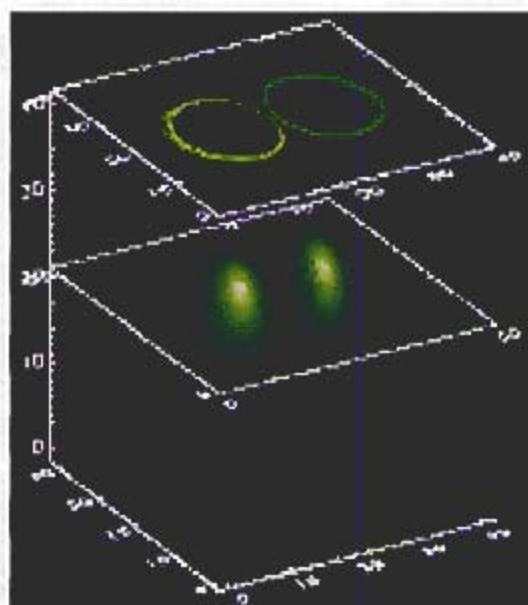


図 13. $2p_x$ 原子軌道の 2 次元断面上の波動関数の等高線図と等値曲面表示

【文献および解説】

[37] AVS (Application Visualization System)とは, Advanced Visual Systems Inc.が開発した科学技術計算結果を可視化するためのソフトウェアであり, 幾何データ, イメージデータ, ボリュームデータ, グラフの表示, およびこれらの統一的な可視化機能を持つ. 入力から画像表示までのデータの処理と流れを, 長方形で示すモジュールと呼ばれる処理とそれらを結ぶ線からなるネットワークと呼ばれるグラフィカルなプログラミング表現が特徴である.

[38] 3D グラフィックのレンダリング技法のひとつで, 光学の法則に基づく光の反射, 屈折率, 透過率を計算し, 対象物に効果を与えて肉付けしていく手法である. ray は光線のこと, 光をトレースするという意味を持つ.

第4章 原子軌道と力学的振動の対比

4.1 原子軌道の濃淡表示と円形膜の力学的振動の対比

波には、一定の場所を上下するだけで進行しない定在波 (Stationary Wave) と、正弦波のように伝播していく進行波 (Progressive Wave) がある。定在波とは、弦や膜の振動のように決まった範囲内に局在する固有振動のことである。周囲を固定した円形膜の力学的振動がこれに相当する[39, 40]。この周囲を固定した円形膜の力学的振動は、 r θ 座標系の波動方程式において、円周上での解が0になる境界条件で方程式を解くことにより求められ、振動モードは、半径方向 (r 方向) に $i=1, 2, \dots$ 、円周方向 (θ 方向) に $j=0, 1, \dots$ に分割される。図14の各左 (振動モード i, j の記述のあるもの) は、周囲を固定した円形膜におこる定在波 (力学的振動) の最大変位における変位量をベッセル関数でシミュレートして、濃淡で示したものである。

波動方程式を解くことにより求められる原子軌道には、波動性がある。

図 13 の各右 (+, - の記述のあるもの) は、原子軌道 (動径部分を含む) の 2次元断面上の波動関数について、関数値の絶対値の大きさを白地の濃さ (明るさ) で表した濃淡表示である。

3次元の原子軌道 (動径部分を含む) の 2次元断面の濃淡表示と、周囲を固定した円形膜の力学的振動を対比すると、位相幾何 (topology) 的に同じであることが確認できる (図 14)。これは、2次元空間の定在波の断面図に、1次元空間の定在波のパターンが現れることに対応している。

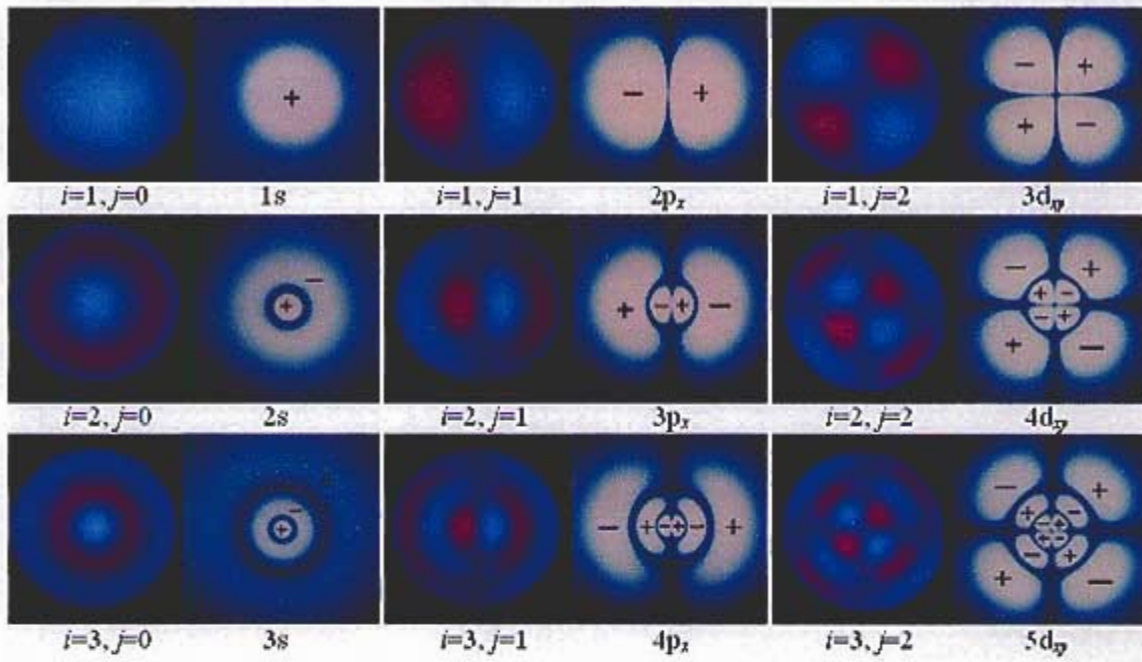


図14. 原子軌道（動径部分を含む）の濃淡表示（各右）と周囲を固定した円形膜におこる力学的振動（各左，振動モード： r 方向 i ， θ 方向 j ）との対比

4.2 原子軌道の擬3次元表示と円形膜の力学的振動の対比

原子軌道の擬3次元表示では、特定の値を与えたひとつの断面しか表現できない。値を変化させた2次元断面の擬3次元表示について、時間軸を加えて、一定間隔で変化させて動画表示（図15）すると2次元断面の変化が確認できる。

図15の擬3次元表示の動画と、図16の周囲を固定した円形膜におこる力学的振動の動画にはanalogyが確認できる。



図 15. $2p_x$ 原子軌道の擬 3 次元表示の動画のスナップショット



図 16. 周囲を固定した円形膜におこる力学的振動 ($i=1, j=1$ における振動) の動画のスナップショット

【文献および解説】

[39] G. C. Pimentel, R. D. Spratley 著, 千原秀昭, 大西俊一訳, 化学結合—その量子論的理解—, 東京化学同人, 21-22 (1974).

[40] 川橋正昭, 豊岡了, 加藤寛, 時田澄男, 目で見る力学, 講談社, 24-26 (1990).

第5章 デジタル教材

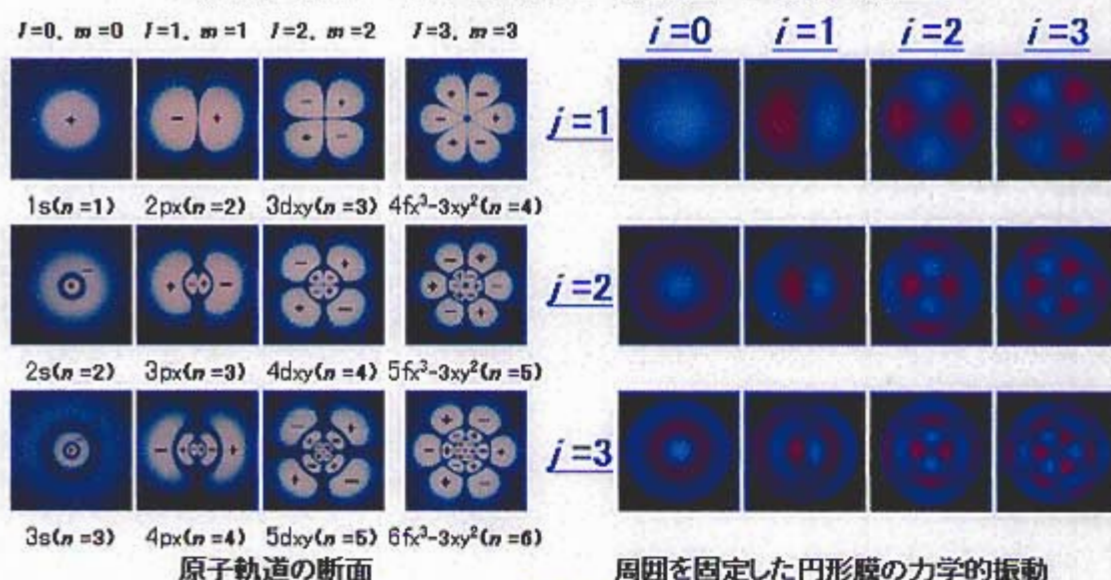
5.1 量子化学教育におけるコンピュータの効果的利用

3章と4章では、原子軌道および周囲を固定した円形膜の力学的振動を種々の可視化方法で表現した。

物質の電子状態の理解に必要な基礎知識の習得のためには、量子化学の理解が必要である。このような論理的思考力を育むためには、コンピュータによる可視化を用いた動画やシミュレーションが効果的である。

水素原子の原子軌道と力学的振動の静止画、動画やシミュレーションの素材に、メニュー（図17）や説明を加え、対話的に学習できるデジタル教材[41]を作成した。

視覚的に見る原子軌道の波動性



[スタート](#)

Copyright: 2000 by Saitama University Tokita Laboratory reserved.

[このソフトウェアについて](#)

図17. 原子軌道の2次元断面上の波動関数の濃淡表示と周囲を固定した円形膜
におこる力学的振動を対比させたメニュー

5.2 マルチメディアで見る原子・分子の世界

原子は物理分野と化学分野に共通する概念である。この概念理解のため、対話的に学習できるデジタル教材「マルチメディアで見る原子・分子の世界」[41]を作成した。

物理的な側面において、科学史的に重要な実験をコンピュータによる動画・シミュレーションで体験できるようにした。例えば、ヤングの実験シミュレーションにおいては、単スリットの幅（図左の黄色の矢印）、複スリット（二重スリット）の間隔（図右の黄色の矢印）や、単色光の波長（下図のバー）などを動かして、縞模様（干渉縞）の変化を対話的に操作して確認することが出来る（図18）。

一方、化学的側面としては、物質の理解から原子・分子の理解につなげる事を想定して、原子の概念から反応の概念へと、ビデオや可視化手法を活用して表現した。量子力学にもとづく基本原理から、正確なシミュレーションを実現することは高い教育効果が期待できる。デジタル教材を通して、自然科学における数値の規則性について、プラトン数[42]、メンデレーエフの周期律、ファント・ホフの炭素四面体説、バルマーの式、量子数と周期律などの観点から、種々の歴史的事実の関連性をもとに考察を深めるように工夫した。

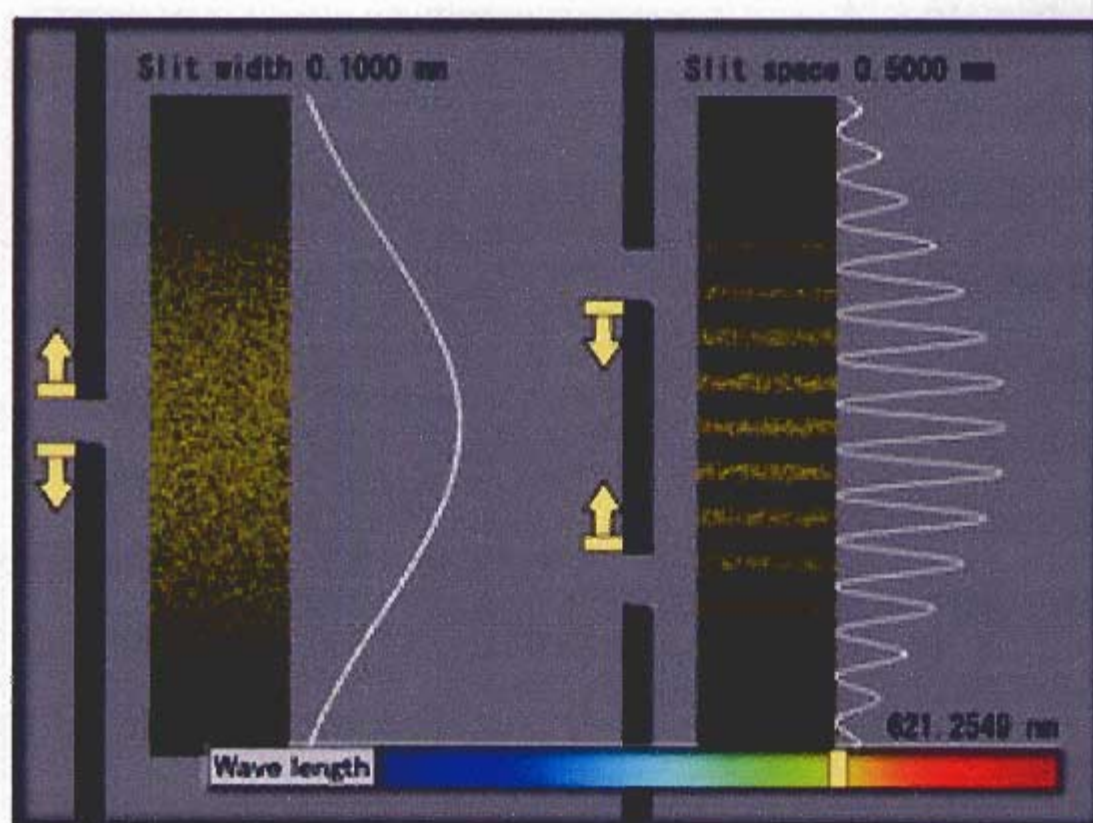


図 18. ヤングの実験のシミュレーション

(スリットの幅を狭めると干渉縞の幅が広がる様子が体験できる)

【文献および解説】

[41] デジタル教材「マルチメディアで見る原子・分子の世界」は，科学技術振興事業団の平成 14 年度の化学分野の推奨教材に採択された．

<http://www.rikanet.jst.go.jp/guide/simpo/start.html>

[42] プラトン数とは，プラトンの「国家」第 8 巻に言及があることに由来する西洋における聖数であり，12960000 である．12960000 は， 216×60000 で表される．

第 6 章 原子軌道の角度部分の新しい可視化方法の研究

6.1 原子軌道の角度部分の新しい可視化方法

3次元空間を超える仮想的な高次元空間を含めた n 次元空間のSchrödinger波動方程式の数学的構造を可視化により子細に調べるには、4次元空間以上の高次元空間の原子軌道の可視化方法が必要である。すなわち、 n 次元空間における原子軌道を n 次元空間の中で統一的に捉え、数学的体系化を行うことを可能とする可視化方法が必要となる。

水素原子の電子の状態はSchrödingerの波動方程式で表される。この方程式について、原子核を原点とする極座標 (r, θ, φ) を用いて解く事により、主量子数 n 、方位量子数 l 、磁気量子数 m によって規定される波動関数 $\chi_{n,l,m}$ が得られる。この波動関数 $\chi_{n,l,m}$ は原子軌道と呼ばれる。自然数に限定される整数 n は、エネルギー順位 E_1, E_2, \dots, E_n を定める量子数である。原子軌道には、節面があり、その数は $n-1$ である。

原子軌道は、原子核（原点）からの距離 r のみの関数である動径部分 $R_{n,l}(r)$ と角度 θ, φ のみに依存する角度部分 $\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\varphi)$ の積（式(1)）で表すことができる。

$$\chi(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\varphi) \quad (1)$$

式(1)の右辺の $\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\varphi)$ を球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ として式(2)で示す。

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\varphi) \quad (2)$$

角度部分 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ は、電子の存在確率の角度依存性を決める関数であり、節面の数は l に等しい。

角度部分は、化学結合を考える上で重要な波動関数の対称性に関する情報が全て含まれており重要である。

本章では、この角度部分の新しい可視化方法について述べる。

極座標表示の数式を可視化するソフトウェアとしては、Mathematica [43, 44] や Maple V [45] が知られている。しかし、これらの数式処理ソフトウェアには 4 次元以上の数式を極座標で可視化する機能が無いため、4 次元以上の原子軌道について角部分の数式を可視化するという目的には適さない。

われわれは、原子軌道の可視化にこれまでの研究[6]で使用していた AVS の等値曲面表示技術で角部分を表示する事が可能かどうかを検討した。

一般に極座標(r, θ, φ)において、 θ に一定値を与えると円錐状の曲面が定まる。

さらに φ に一定値を与えれば、ひとつの方向ベクトル \overrightarrow{OP} が定まる (図 19)

角度部分 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ は、電子の存在確率の角度依存性を決める。各方向における $|Y_{l,m}(\theta, \varphi)|$ の値を、座標原点 **O** からその方向を向いたベクトルの長さにとってベクトルの先端が描く図形として表すと、図 11 のような曲面の形 (極座標図) になり、原子軌道の波動関数の角度依存性が表現される[46]。すなわち、原子軌道の角度部分とは、この動径ベクトル上の点 **P** と座標原点 **O** の距離 $r(\theta, \varphi)$ が式 (2) の関数 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ の絶対値に等しくなる点の集まりと定義される。

$$r(\theta, \varphi) = |Y_{l,m}(\theta, \varphi)| \quad (3)$$

式(2)において、

$$\Theta_{l,m}(\theta) = -1^{(m+|m|)/2} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) \quad (4)$$

$$(l=0,1,2,\dots, m=-l,-l+1,\dots,l-1,l)$$

$$\Phi_m(\varphi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \exp(im\varphi) \quad (m=0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (5)$$

である.

また, 直交座標と極座標 (r, θ, φ) の関係は, 式(6), (7), (8)となる.

$$x = r \sin\theta \cos\varphi \quad (6)$$

$$y = r \sin\theta \sin\varphi \quad (7)$$

$$z = r \cos\theta \quad (8)$$

図 19 のベクトル \overline{OP} の方向にある任意の点 \mathbf{S} の直交座標を x, y, z とし,

点 $\mathbf{S}(x, y, z)$ と原点 \mathbf{O} の距離を $r(x, y, z)$ で表す.

いま, 関数

$$\frac{Y_{l,m}(\theta, \varphi)}{r(x, y, z)} \quad (9)$$

を仮定すると, 図 19 において $\overline{OS} > \overline{OP}$ の場合は,

$$\frac{|Y_{l,m}(\theta, \varphi)|}{r(x, y, z)} > 1 \quad (10)$$

となり, 一方, $\overline{OS} < \overline{OP}$ の場合の場合は,

$$\frac{|Y_{l,m}(\theta, \varphi)|}{r(x, y, z)} < 1 \quad (11)$$

となるのは自明である.

$r(x, y, z)$ が式(3)の $r(\theta, \varphi)$ と一致する点は,

$$\frac{|Y_{l,m}(\theta, \varphi)|}{r(x, y, z)} = 1 \quad (12)$$

となる.

したがって, 式(3)の条件を満たす点をすべての θ, φ に対してプロットすることとは, 式(9)の値をすべての x, y, z に対して求めて, 等値曲面を描くことと等価になる. ただし, $r = 0$ では値が発散するので, 数値計算に関しては 0 に近い値に置き換える必要がある. 以上から, 式(9)の値を格子点の x, y, z に対して求める手続きで, AVS のフィールドデータ[47]を作成し, その等値曲面を描くことで従来の可視化方法で描いた角度部分と同等の可視化結果が得られる.

AVS では, データの入力から画像表示までのデータの流れを, 長方形で示すモジュールと呼ばれる処理とそれらを結ぶ線からなるネットワークで表現する. ネットワークの作成には, ネットワークエディタを用いた. 図 20 に本研究で使
用したネットワークを示す. 角度部分を表示するにあたっては, 式(9)の値が正の時は+, 負の時は-の符号を与えて, +は黄色の面, -は赤色の面として図示した. さらに式(9)=0 となる節面を水色の網の面で描くこととした.

たとえば, $d(3z^2-r^2)$ 原子軌道の角度部分の場合, 式(2)より式(13)が得られる.

$$\begin{aligned}
Y_{2,0}(\theta, \varphi) &= \Theta_{2,0}(\theta)\Phi_0(\varphi) \\
&= \frac{\sqrt{10}}{4}(3\cos^2\theta - 1) \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \\
&= \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}}(3\cos^2\theta - 1) \\
&= \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} \cdot \frac{3r^2\cos^2\theta - r^2}{r^2} \\
&= \frac{\sqrt{5}(3r^2\cos^2\theta - r^2)}{4\sqrt{\pi}r^2} \\
&= \frac{\sqrt{5}(3z^2 - r^2)}{4\sqrt{\pi}r^2}
\end{aligned} \tag{13}$$

さらに、式(9)から AVS の等値曲面技術を用いて可視化すべき式(14)が得られる。

$$\begin{aligned}
\frac{|Y_{2,0}(\theta, \varphi)|}{r(x, y, z)} &= \frac{\sqrt{5}(3z^2 - r^2)}{4\sqrt{\pi}r^2} \cdot \frac{1}{r} \\
&= \frac{\sqrt{5}(3z^2 - r^2)}{4\sqrt{\pi}r^3}
\end{aligned} \tag{14}$$

式(14)を AVS の等値曲面技術を用いて可視化すると、節面が円錐形となる図 21 が得られる。図 21 は、従来の方法で描いた d (3z²-r²)原子軌道[48]と一致し、3 つの軌道胞が原点 **O** で接する形となっていることが確認できる。

節面の角度は、式(13)を 0 とおくことにより、以下のようにして求められる。

$$3r^2\cos^2\theta - r^2 = 0$$

$$r^2(3\cos^2\theta - 1) = 0$$

$$\cos\theta = \pm\sqrt{\frac{1}{3}}$$

$$\theta = 54.7^\circ, \theta = 125.3^\circ \tag{15}$$

新しく開発した 3 次元空間の原子軌道の角度部分の可視化方法が，従来の可視化方法と同じ可視化結果を得られることを確認した．

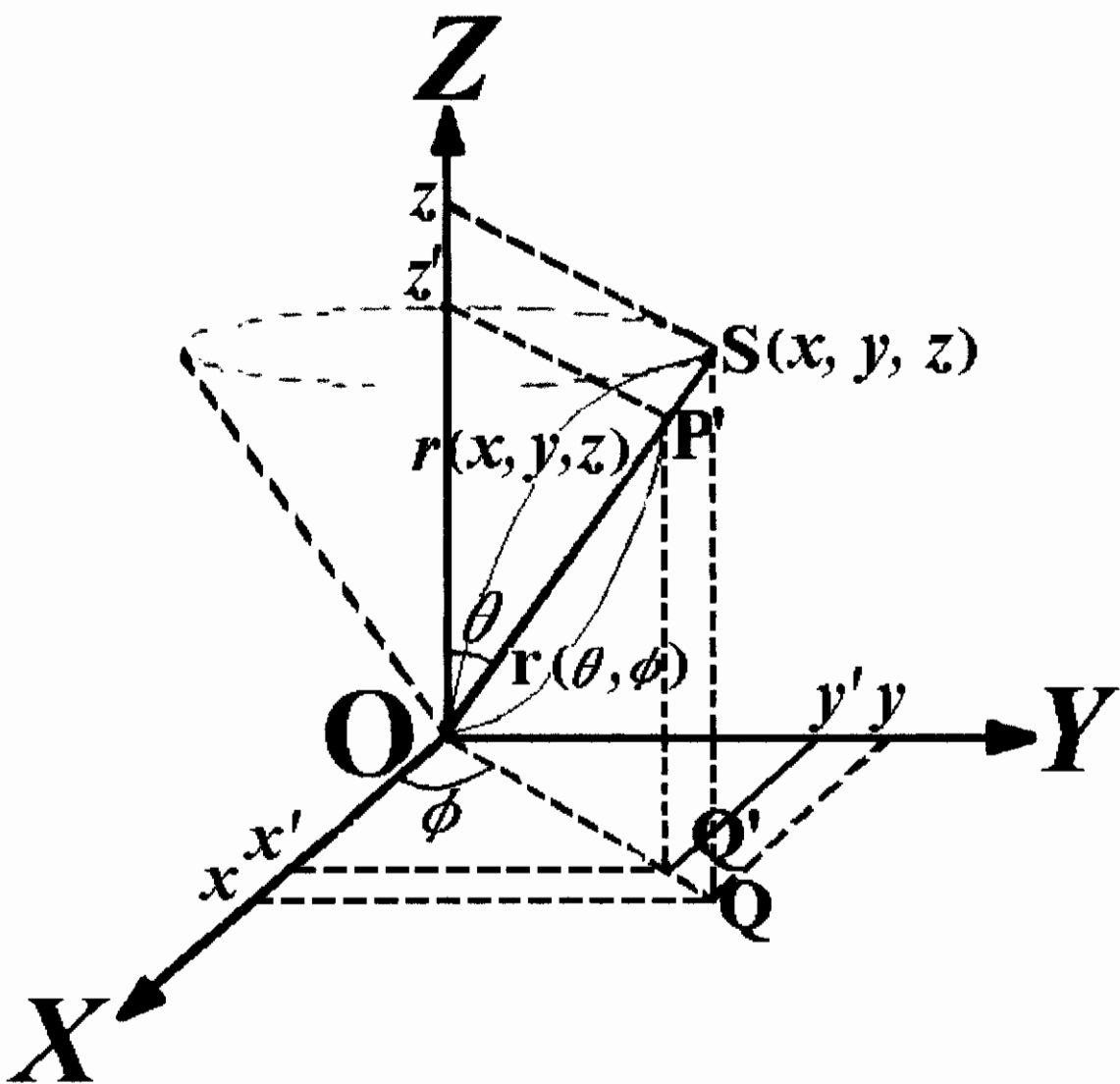


図 19. 直交座標 $S(x, y, z)$ 上のベクトル \overline{OP} と極座標 $r(x, y, z)$ の関係

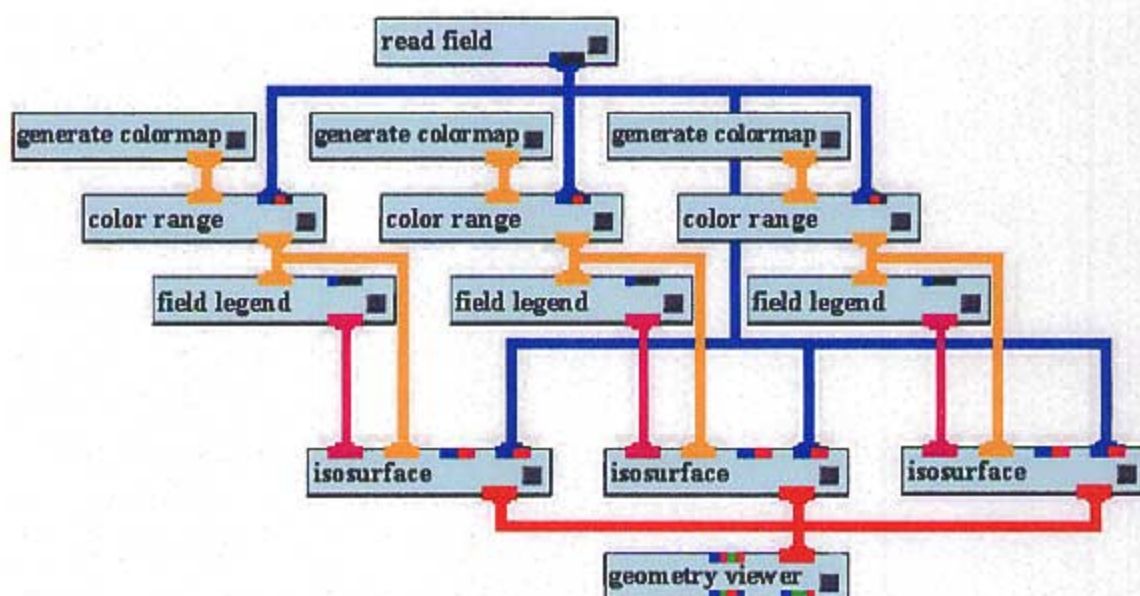


図 20. AVS のネットワーク図

各モジュールの意味は以下の通りである。

- (1) [read field]モジュールは、フィールドファイルからフィールドデータを読み込む。
- (2) 読み込んだデータは、関数値が正または負の等値曲面 [isosurface]と関数値が0の等値曲面を3種の異なる色で表現する。
- (3) [generate colormap], [color range], [field legend]で、等値曲面の色とデータの範囲を設定する。
- (4) [geometry viewer]は、[isosurface]などで生成された、形状、色、位置情報から成る Geometry data に対して、等値曲面を照らすライトの色や数、レンダリング(陰影づけ)の方法、背景色や遠近感などのカメラ効果等の情報を付加して3次元の可視化表示画面を生成する。本研究ではこの機能を用いて、表示に立体感を持たせている。

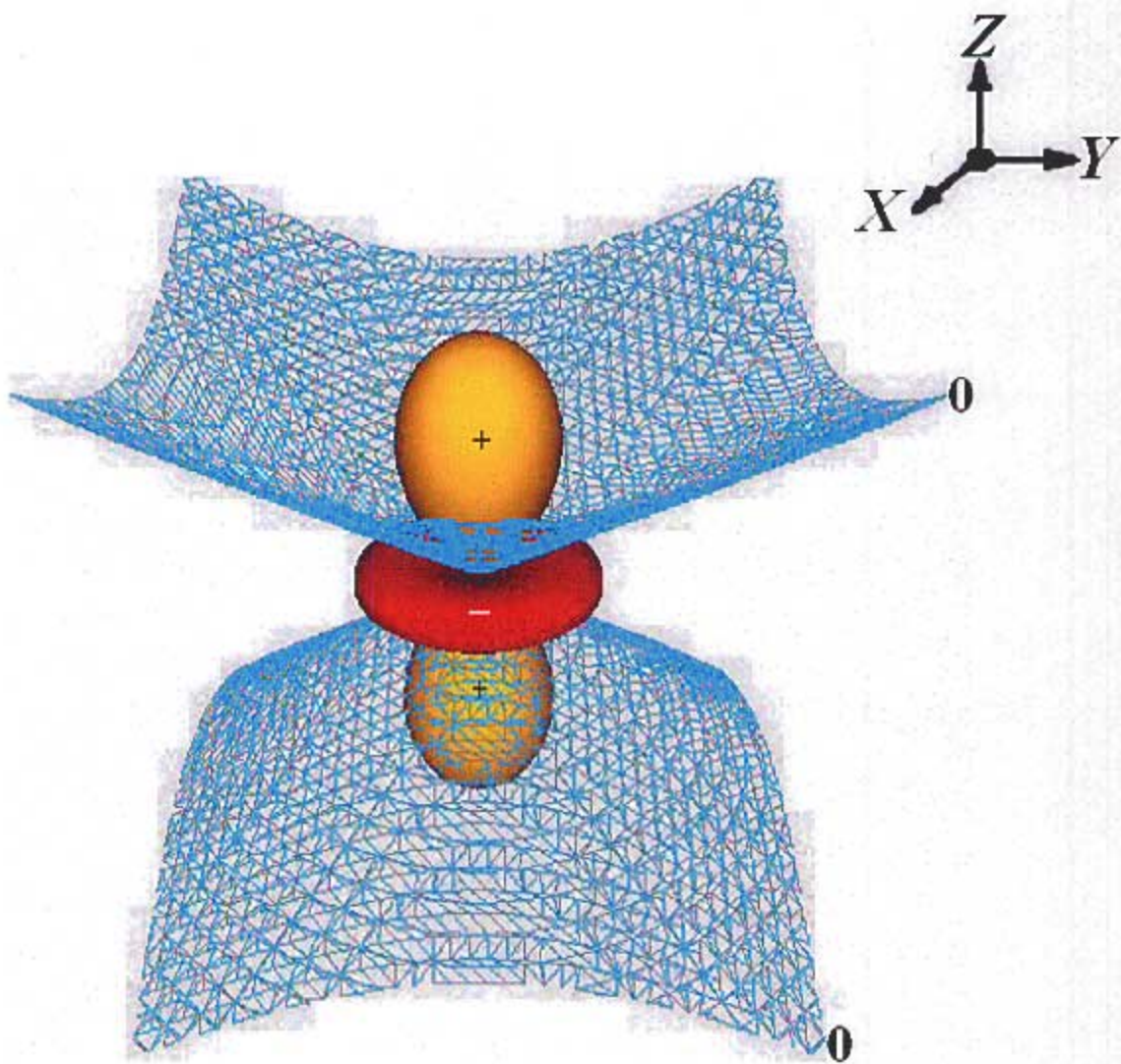


図 21. 3 次元空間の $d(3z^2-r^2)$ 原子軌道の角度部分

6.2 4次元空間の原子軌道の角度部分の可視化

細矢は、2次元空間から5次元空間の原子軌道を直交座標系で角度部分と動径部分 r のべき乗の積の数式で報告している[29-32].

3次元空間と2次元空間の関係を考える場合、2次元空間の物体は3次元空間の物体について一定の条件を与えたときの射影である。例えば、3次元空間の(x, y, z の座標を持つ)の立体に z が一定となるような条件を与えると、 xy 平面上の2次元射影を得ることができる。

3次元空間の原子軌道に一定の条件を与えると2次元射影が得られる。同様に、4次元空間の原子軌道に一定の条件を与えると3次元射影が得られ、3次元空間の立体として見る事が出来る。

いま、式(16)と4次元空間の $d(r^2-4z^2)$ 原子軌道[29-32]の式(17)から角度部分の式(18)を得る。

$$r^2 = w^2 + x^2 + y^2 + z^2 \quad (16)$$

$$\begin{aligned} Yr^2 &= w^2 + x^2 + y^2 - 3z^2 \\ &= w^2 + x^2 + y^2 + z^2 - 4z^2 \\ &= r^2 - 4z^2 \end{aligned} \quad (17)$$

$$Y = \frac{r^2 - 4z^2}{r^2} \quad (18)$$

さらに、式(9)と式(18)から、式(19)を得る。

$$\begin{aligned} \frac{Y}{r(x, y, z)} &= \frac{r^2 - 4z^2}{r^2} \cdot \frac{1}{r} \\ &= \frac{r^2 - 4z^2}{r^3} \end{aligned} \quad (19)$$

$w=0$ という条件下で, AVS の等値曲面表示を用いて, xyz 座標上の 3 次元空間の立体として, 6.1 で新しく開発した角度部分の可視化方法を用いて式(19)を描き, 図 21 を得た.

4 次元空間の $d(r^2-4z^2)$ 原子軌道の角度部分の 3 次元射影の節面の角度は, 式(18)を 0 とおき, 式(8)を用いて, 以下のようにして求められる.

$$r^2-4z^2=0$$

$$r^2-4r^2\cos^2\theta=0$$

$$\cos\theta=\pm\frac{1}{2}$$

$$\theta=60^\circ, \theta=120^\circ \quad (20)$$

図 22 は, 図 21 で示した 3 次元空間の $d(3z^2-r^2)$ 原子軌道と位相幾何的に同じとなる. しかし, 図 22 と図 21 では, 節面の角度が異なる. この節面の角度の違いは, 図 22 が 4 次元空間の $d(r^2-4z^2)$ 原子軌道の角度部分の 3 次元射影を表現しており, 3 次元空間の $d(3z^2-r^2)$ 原子軌道の角度部分ではないことを示している.

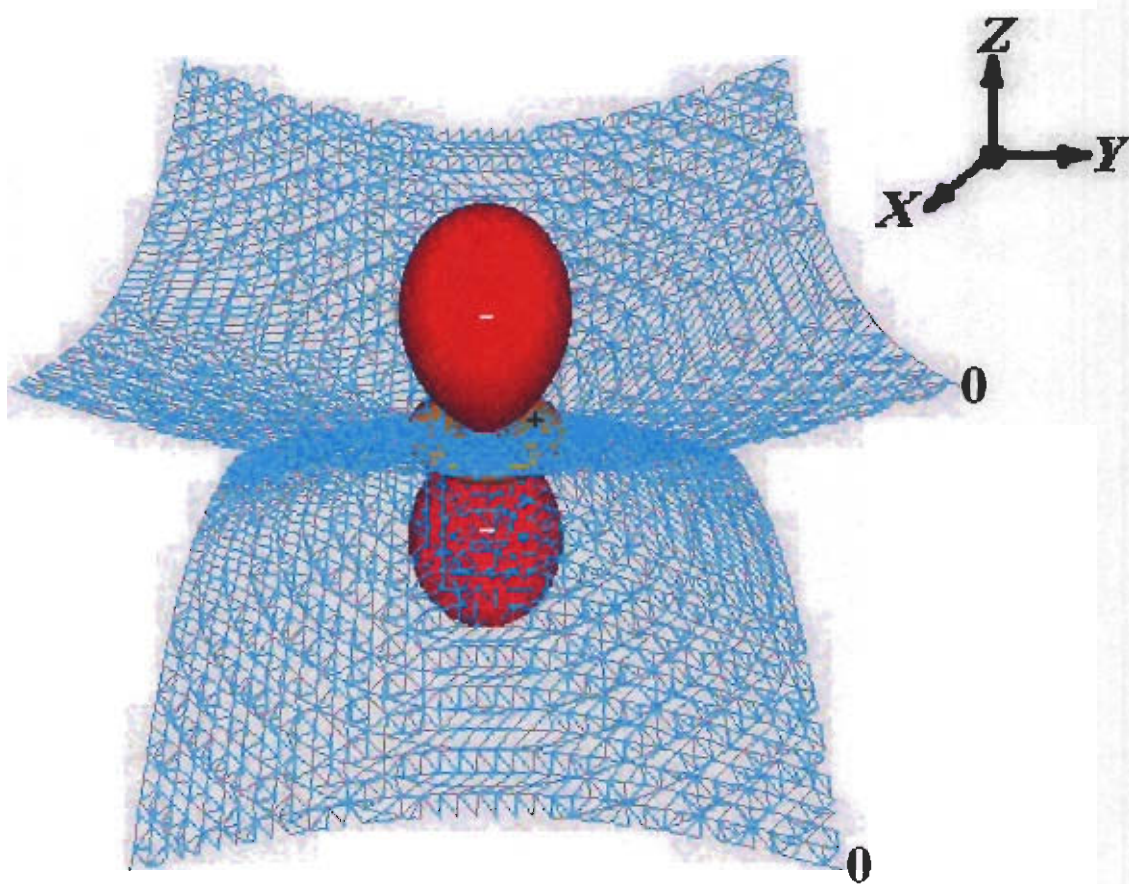


図 22. 4次元空間の $d(r^2 - 4z^2)$ 原子軌道の角度部分 ($w=0$ の3次元射影)

【文献および解説】

[43] Mathematica は, Wolfram Research Inc. の製品で, 数値計算, 数式処理, 2次元や3次元数式の可視化などの機能を持つソフトウェアである.

[44] 阿部寛, Mathematica でみる数理物理入門 II, 講談社 (1995).

[45] Maple V (メイプル ファイブ)は, Waterloo 大学の研究成果を元に, Waterloo Maplesoft Inc. が開発した数式処理ソフトウェアである. Mathematica と同等の数値計算, 数式処理, 2次元や3次元数式の可視化などの機能を持つ.

[46] 大野公一, 量子化学, 岩波書店 (1996).

[47] Field Data (構造格子データ) は, AVS でもっとも頻繁に扱われるデータ・タイプで, 流体解析などで用いられる差分格子のような規則正しく並んでいるデータに利用する. 各格子点のデータ成分数, 次元数等に特に制限はない

[48] 池上雄作, 岩泉正基, 手老省三, 第2版 物理化学 I 物質の構造, 丸善株式会社 (2000).

第7章 射影を用いた n 次元空間の原子軌道の可視化

7.1 n 次元空間のs原子軌道と $n-1$ 次元射影

n 次元空間の原子軌道の $n-1$ 次元射影を $n-1$ 次元空間上での複数同時表示について、最も形状が簡単なs原子軌道を対象に試みる。

2次元空間のs原子軌道の角度部分は式(21)が示すように円(図23)となる。

3次元空間のs原子軌道の角度部分は式(24)が示すように球(図24)となる[24-26]。

図25は、3次元空間のs原子軌道を2次元空間に射影する際に y 軸の値を変化させて複数並べて xy 空間上に表示したものである。3次元空間のs原子軌道の角度部分の射影には、2次元空間のs原子軌道の角度部分の円が確認できる。

3次元空間のs原子軌道の角度部分の2次元射影と2次元空間のs原子軌道の角度部分は、位相幾何的に同じとなる。図26は、3次元空間のs原子軌道の2次元射影の重ね合せであるにもかかわらず、3次元空間のs原子軌道の形状である球が容易に推測できる。

図26は、4次元空間のs原子軌道の角度部分を表す式(28)を3次元空間に射影する際に w 軸の値を変化させて複数並べて xyz 空間上に表示したものである。

4次元空間のs原子軌道の角度部分の3次元射影には、3次元空間のs原子軌道の角度部分(図24)が確認できる。4次元空間のs原子軌道の角度部分の3次元射影(図26)と3次元空間のs原子軌道の角度部分にはanalogyが確認できる。

$$Y(\theta) = 1, \quad r^2 = x^2 + y^2 \quad (21)$$

$$x = r \sin \theta \quad (22)$$

$$y = r \cos \theta \quad (23)$$

$$Y(\theta, \varphi) = 1, \quad r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad (24)$$

$$x = r \sin \theta \cos \varphi \quad (25)$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi \quad (26)$$

$$z = r \cos \theta \quad (27)$$

$$Y(\theta, \varphi) = 1, \quad r^2 = x^2 + y^2 + z^2 + w^2 \quad (28)$$

$$x = r \sin \theta \cos \varphi \quad (29)$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi \cos \rho \quad (30)$$

$$z = r \sin \theta \sin \varphi \sin \rho \quad (31)$$

$$w = r \cos \theta \quad (32)$$

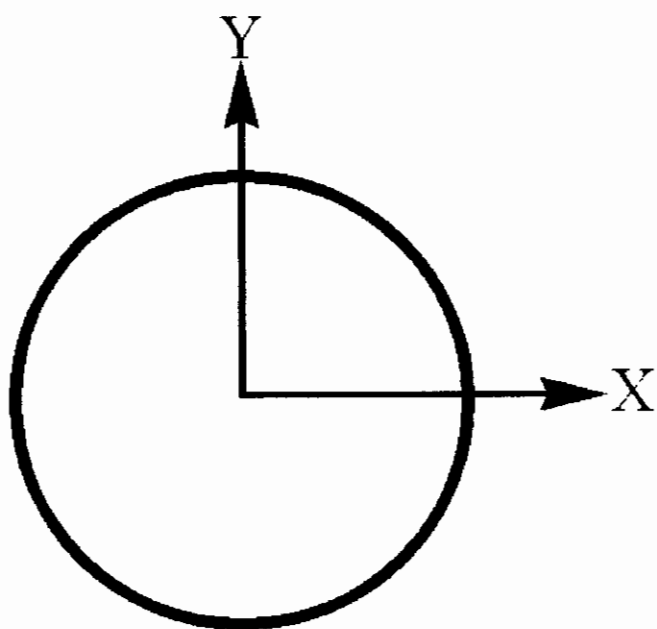


図23. 2次元空間のs原子軌道の角度部分 ($r^2 = x^2 + y^2$)

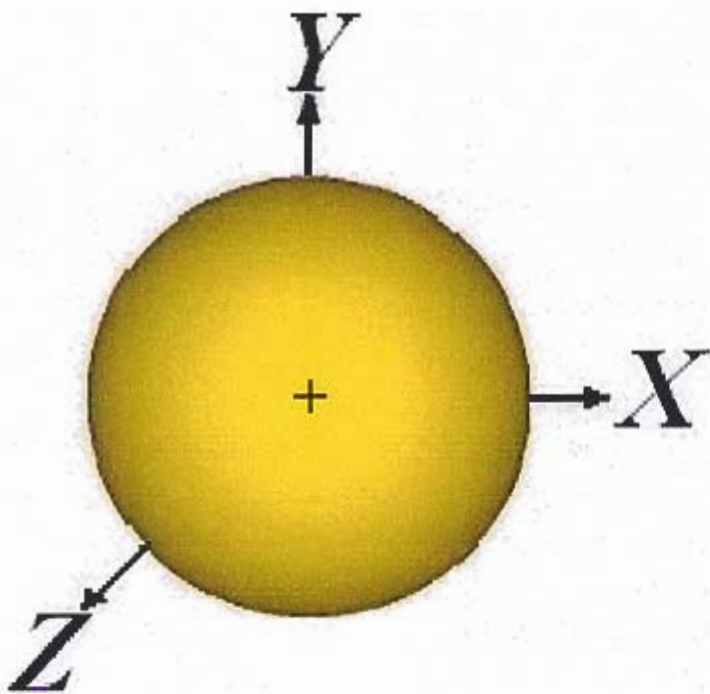


図 24. 3 次元空間の s 原子軌道の角度部分

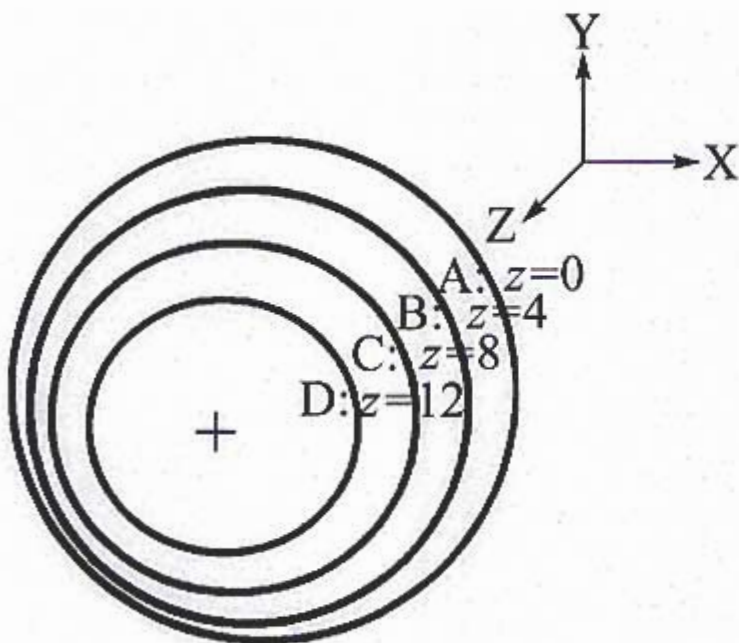


図 25. 3 次元空間の s 原子軌道の角度部分の 2 次元射影の複数同時表示

$(z = 0, 4, 8, 12, r^2 = x^2 + y^2 + z^2)$

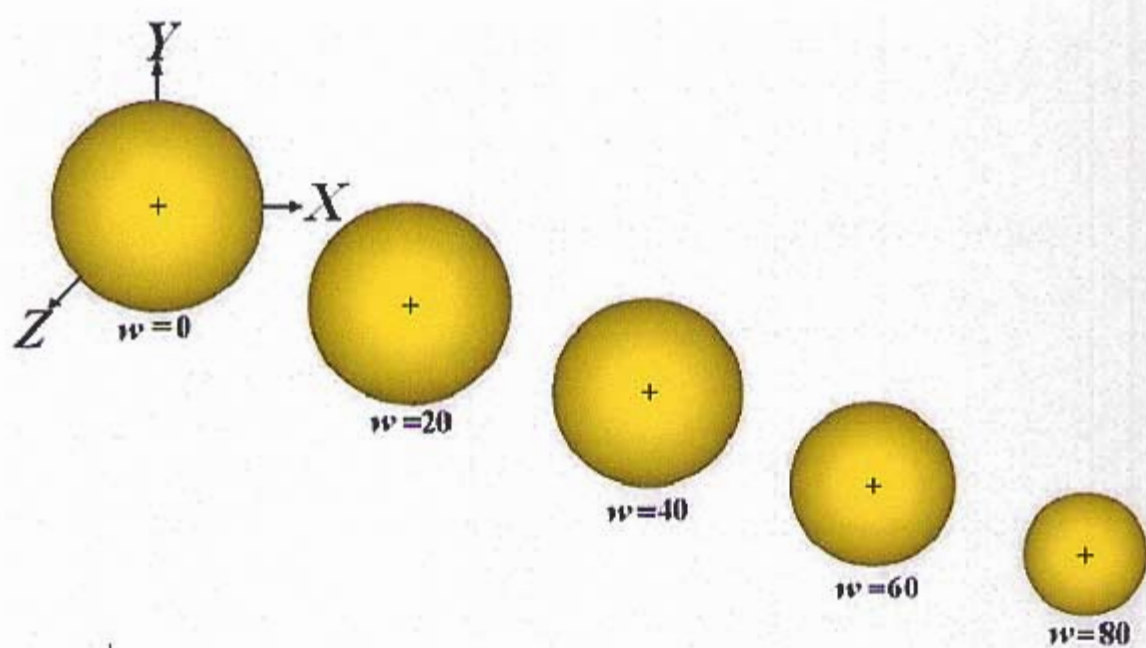


図 26. 4次元空間のs原子軌道の3次元射影の複数同時表示 ($w = 0, 20, 40, 60, 80, r^2 = x^2 + y^2 + z^2 + w^2$)

7.2 n 次元空間の p_y 原子軌道と $n-1$ 次元射影

2次元空間の p_y 原子軌道の角度部分は、式(33)が示すように、+と-の極性を持つ円が y 軸に垂直に接する形状（図27）となる。3次元空間の p_y 原子軌道の角度部分は式(34)が示すように、+と-の極性を持つ球が y 軸に垂直に接する形状（図28）となる [24-26].

$$Y(\theta) r=y, \quad r^2=x^2+y^2 \quad (33)$$

$$Y(\theta, \varphi) r=z, \quad r^2=x^2+y^2+z^2 \quad (34)$$

$$Y(\theta, \varphi, \rho) r=z, \quad r^2=x^2+y^2+z^2+w^2 \quad (35)$$

図29は、3次元空間の p_y 原子軌道を2次元空間に射影する際に z 軸の値を変化させて xy 平面上に複数並べて表示したものである。 z 軸の値の変化とともに+と-の極性を持つ円が離れる。

3次元空間の p_y 原子軌道の角度部分の2次元射影には、2次元空間の p_y 原子軌道の角度部分（図27）が確認できる。3次元空間の p_y 原子軌道の角度部分の2次元射影（図28）と2次元空間の p_y 原子軌道の角度部分は、位相幾何的に同じとなる。

図30は、4次元空間の p_y 原子軌道の角度部分の式を3次元空間に射影する際に w 軸の値を変化させて xyz 空間上に複数並べて表示したものである。4次元空間の p_y 原子軌道の角度部分の3次元射影には、3次元空間の p_y 原子軌道の角度部分（図28）が確認できる。4次元空間の p_y 原子軌道の角度部分の3次元射影（図30）と3次元空間の p_y 原子軌道の角度部分にはanalogyが確認できる。

図30は、 y 軸の値の変化とともに+と-の極性を持つ球が離れ、4次元空間の p_y 原子軌道の角度部分の3次元射影と3次元空間の p_y 原子軌道の角度部分の間にはanalogyが確認できる。

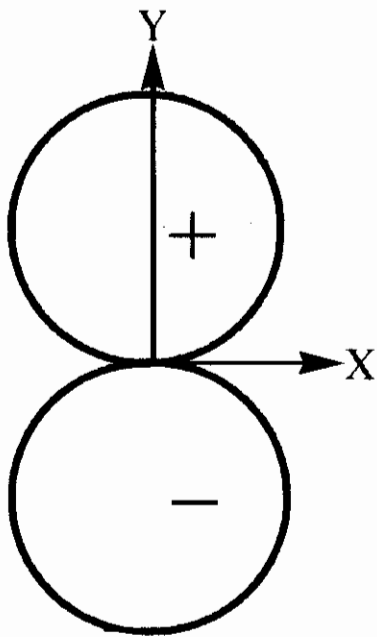


図27. 2次元空間の p_y 原子軌道の角度部分

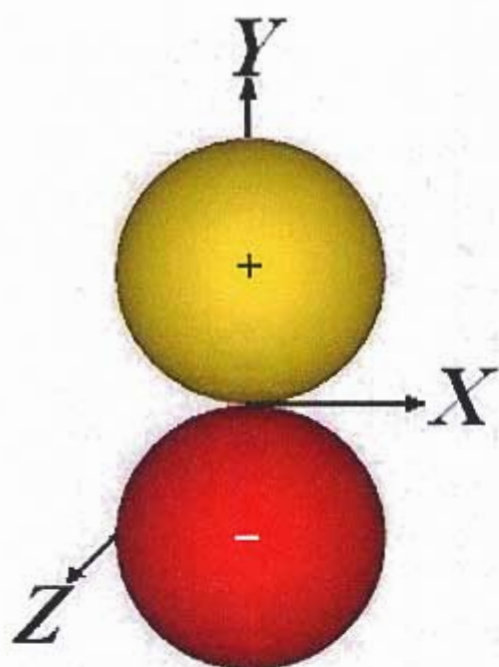


図 28. 3 次元空間の p_y 原子軌道の角度部分

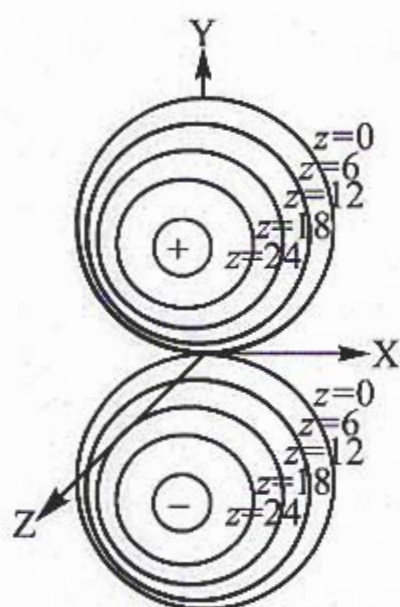


図 29. 3 次元空間の p_y 原子軌道の角度部分の 2 次元射影の複数同時表示

($z = 0, 6, 12, 18, 24, r^2 = x^2 + y^2 + z^2$)

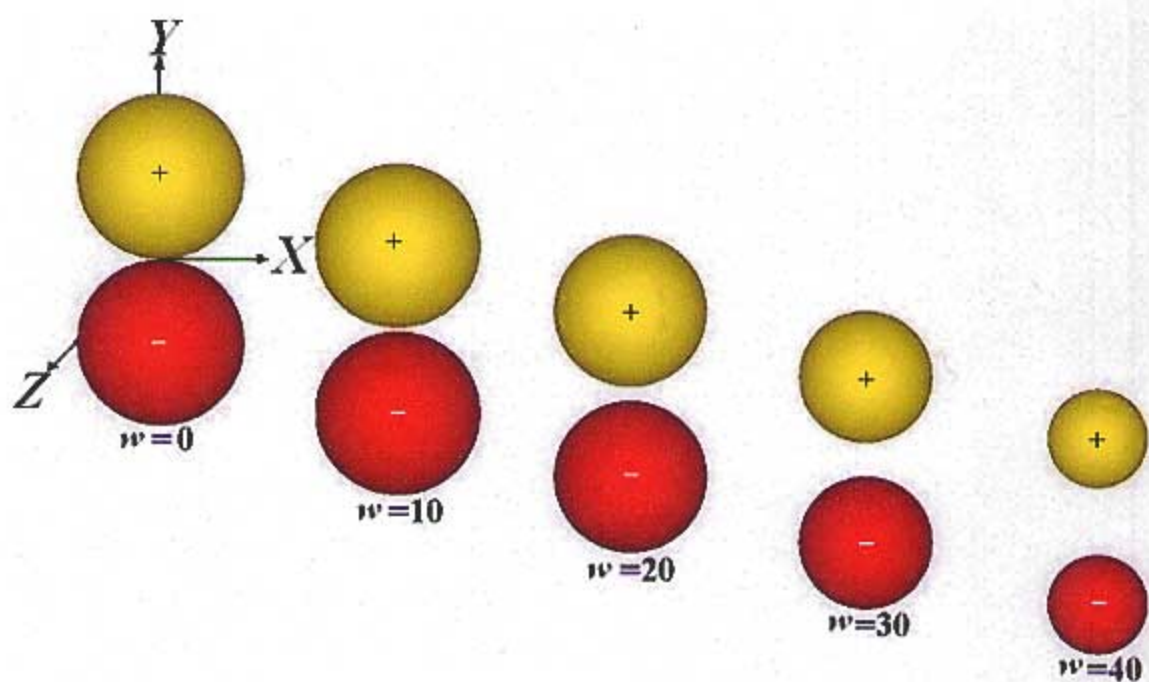


図 30. 4次元空間の p_y 原子軌道の角度部分の3次元射影の複数同時表示 ($w = 0, 10, 20, 30, 40, r^2 = x^2 + y^2 + z^2 + w^2$)

7.3 n 次元空間の d 原子軌道と $n-1$ 次元射影

2次元空間の $d(r^2 - 2x^2)$ 原子軌道の角度部分は、式(36)が示すように、+と-の極性を交互に持つ四葉のクローバーと類似の形となる（図 31）。

3次元空間の $d(r^2 - 3z^2)$ 原子軌道の角度部分は式(37)が示すように、砂時計のくびれの部分にドーナツもつ形（図 32）となる[24-26].

$$Y(\theta) r^2 = r^2 - 2x^2, \quad r^2 = x^2 + y^2 \quad (36)$$

$$Y(\theta, \varphi) r^2 = r^2 - 3z^2, \quad r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad (37)$$

$$Y(\theta, \varphi, \rho) r^2 = r^2 - 4w^2, \quad r^2 = x^2 + y^2 + z^2 + w^2 \quad (38)$$

図33は、3次元空間の $d(r^2 - 3z^2)$ 原子軌道を2次元空間に射影する際に x 軸の値を変化させてものを yz 平面上に複数並べて表示したものである。

3次元空間の $d(r^2 - 3z^2)$ 原子軌道の角度部分の2次元射影には、2次元空間の $d(r^2 - 2x^2)$ 原子軌道の角度部分（図31）が確認できる。3次元空間の $d(r^2 - 3z^2)$ 原子軌道の2次元射影（図33）と2次元空間の $d(r^2 - 2x^2)$ 原子軌道の角度部分は位相幾何的に同じとなる。

図34は、4次元空間の $d(r^2 - 4w^2)$ 原子軌道の角度部分の式を3次元空間に射影する際に y 軸の値を変化させて複数並べて xzw 空間上に表示したものである。4次元空間の $d(r^2 - 4w^2)$ 原子軌道の角度部分の3次元射影には、3次元空間の $d(r^2 - 3z^2)$ 原子軌道の角度部分（図32）が確認できる。4次元空間の $d(r^2 - 4w^2)$ 原子軌道の角度部分の3次元射影（図34）と3次元空間の $d(r^2 - 3z^2)$ 原子軌道の角度部分にはanalogyが確認できる。

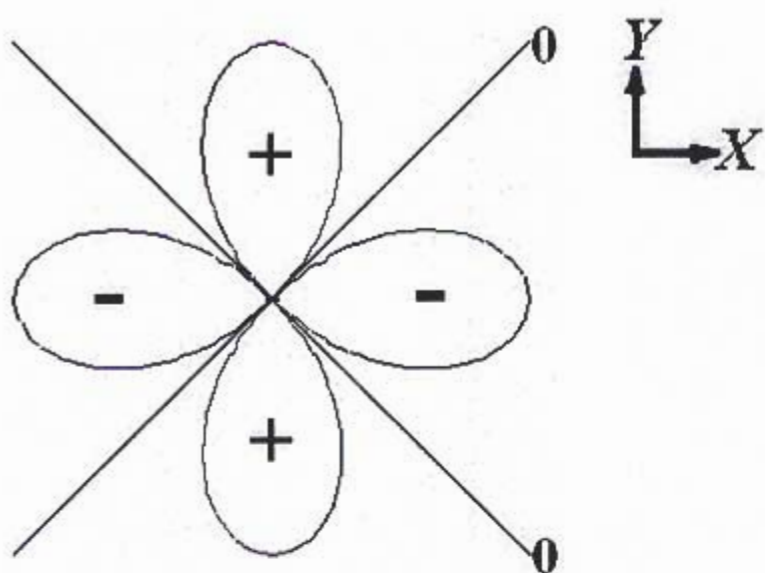


図 31. 2次元空間の $d(r^2 - 2x^2)$ 原子軌道の角度部分

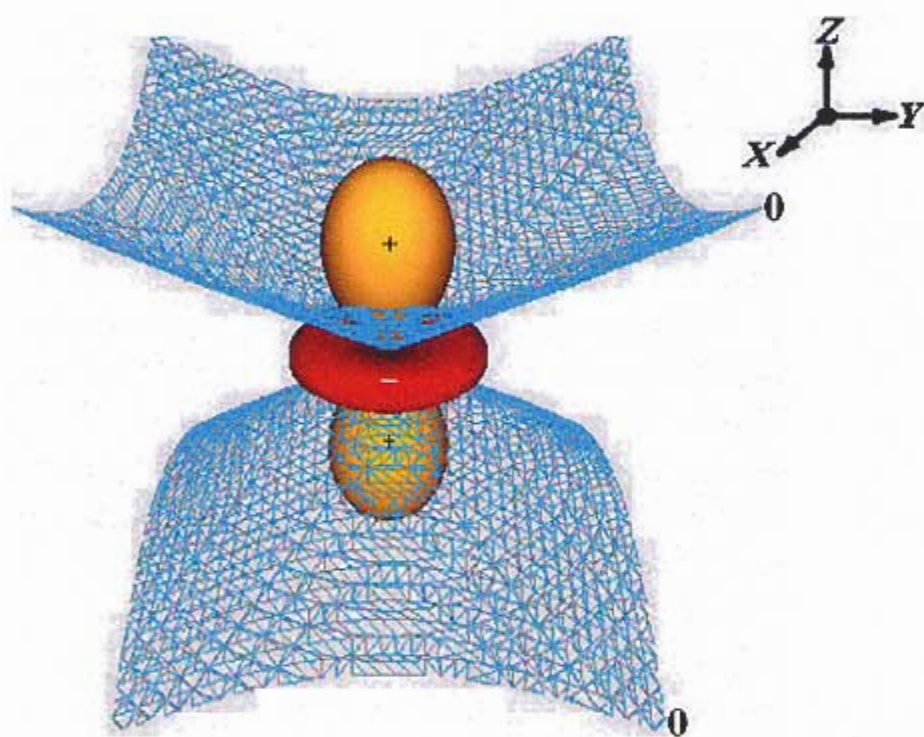


図32. 3次元空間の $d(r^2 - 3z^2)$ 原子軌道の角度部分

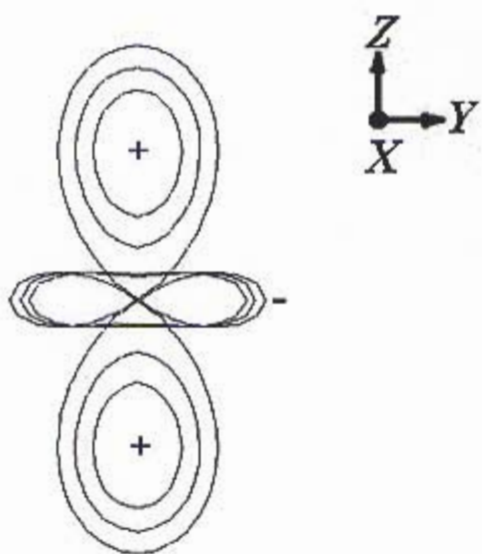


図 33. 3 次元空間の $d(r^2 - 3z^2)$ 原子軌道の角度部分の 2 次元射影の複数同時表示

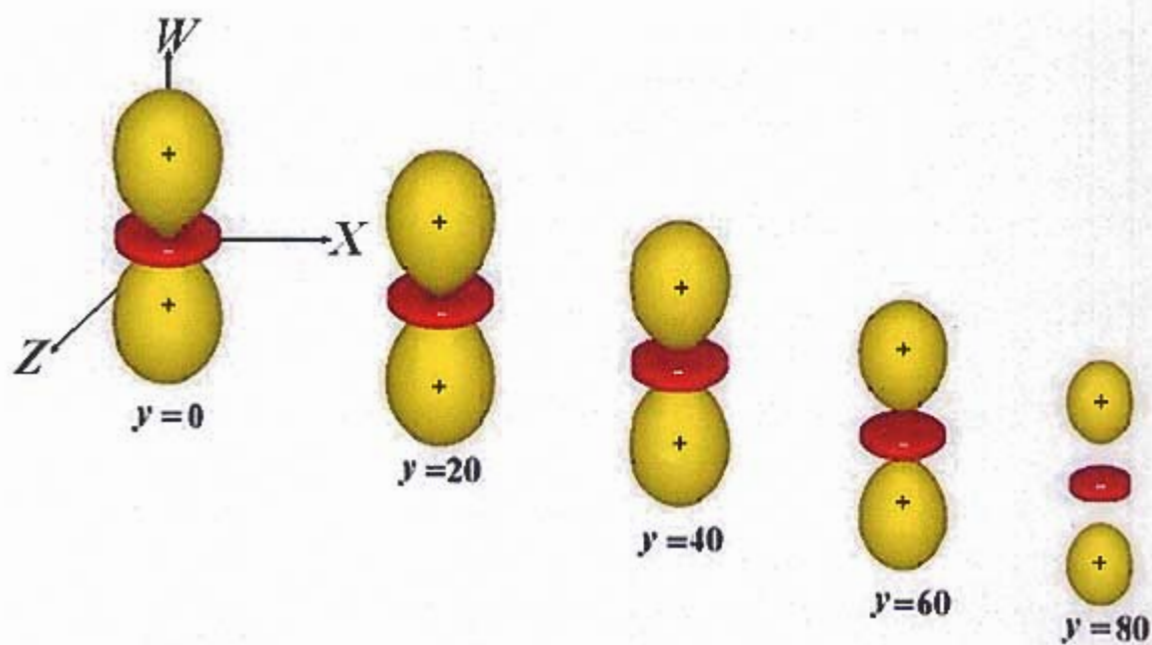


図 34. 4 次元空間の $d(r^2 - 4w^2)$ 原子軌道の角度部分の 3 次元射影の同時複数表示
 $(y=0, 20, 40, 60, 80, r^2 = x^2 + y^2 + z^2 + w^2)$

第 8 章 n 次元空間の原子軌道の節面と射影の関係

8.1 p原子軌道の節面と射影の関係

細矢は、 n 次元空間における原子軌道の角度部分は、 $n-1$ 次元空間の原子軌道を引き継ぐ事を報告している[32]. 例えば、3次元空間のp原子軌道の角度部分は2次元空間のs原子軌道とp原子軌道を引き継いでいる. また、s原子軌道の角度部分は、各次元空間のそれぞれに1個であるが、これは節面が0であるためである.

本章では、節面と射影の関係を、 n 次元空間における原子軌道の角度部分と $n-1$ 次元空間の原子軌道の関係について、節面を基準として考える.

節面があり単純な形状を持つ p_x 原子軌道の角度部分について考える.

図35は、 p_x 原子軌道の角度部分と節面である. 節面は y 軸と一致する.

3次元空間の p_x 原子軌道の角度部分の節面に対して垂直となる射影は、図13からも推測できるように2次元空間の p_x 原子軌道（図36）と位相幾何的に同じになる（図37）. 節面に対して平行となる射影は2次元空間のs軌道（図38）と位相幾何的に同じになる.

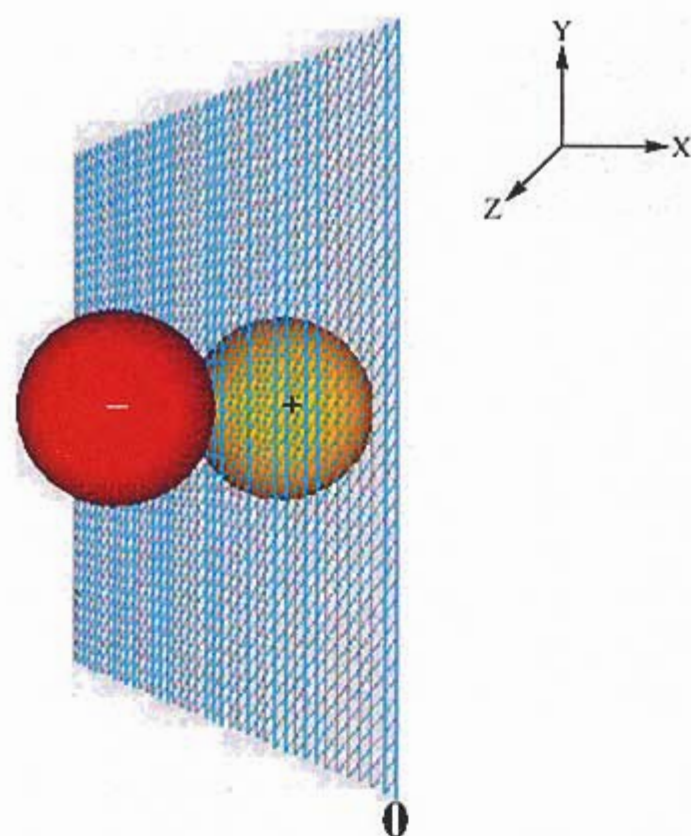


図35. 3次元空間の p_x 原子軌道の角度部分と節面

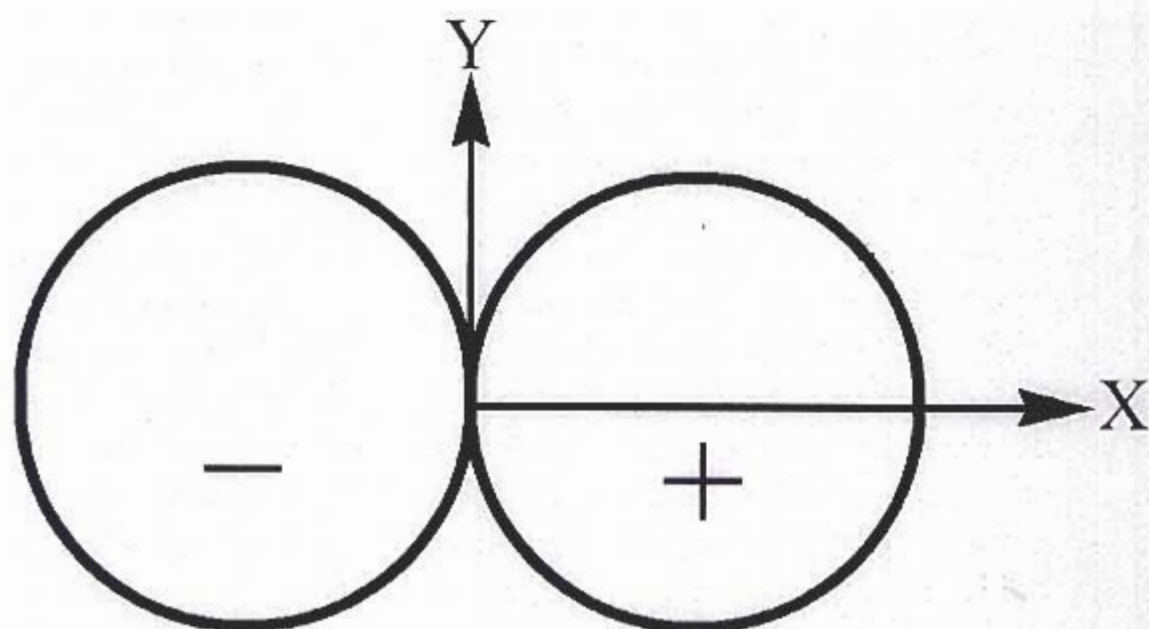


図36. 2次元空間の p_x 原子軌道の角度部分

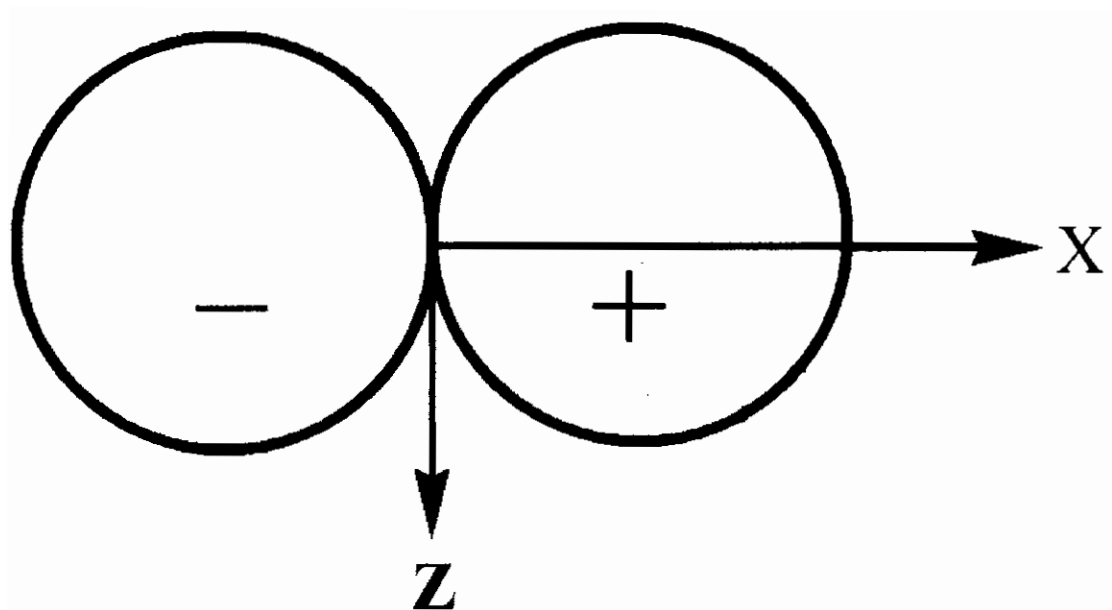


図37. 3次元空間の p_x 原子軌道の角度部分の節面に対して垂直の射影

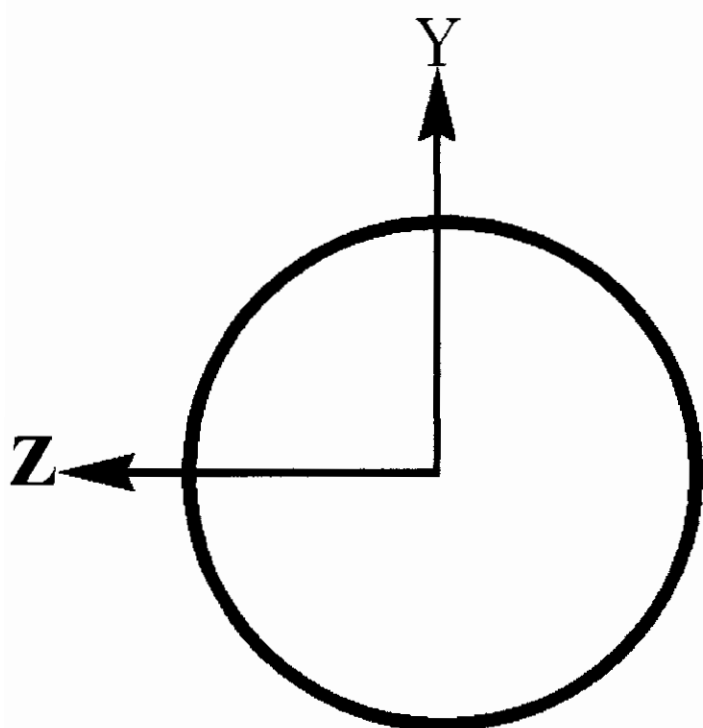


図38. 3次元空間の p_x 原子軌道の角度部分の節面に対して平行の射影

8.2 d原子軌道の節面と射影の関係

細矢は、4次元空間の9つのd原子軌道は3次元空間のs, p, d原子軌道からそれぞれ、1, 3, 5 個引き継ぐと述べている[32].

z 軸の周りに対称的な形を持つ3次元空間の d_z 原子軌道の角度部分を考える.

2次元射影を考える場合、節面を基準とすることは前述した.

3次元空間の $d (r^2-3z^2)$ 原子軌道は、図32のように z 軸の周りに対称的な円錐形の節面（図39）を持つ.

この節面の角度(θ_1, θ_2)に対し、 $A(\theta < \theta_1 \text{ or } \theta > \theta_2)$ を通る平面および A' を通る平面の射影（図 40）, $B(\theta = \theta_1 \text{ or } \theta = \theta_2)$ を通る平面および B' を通る平面（図 41）, $C(\theta_1 < \theta < \theta_2)$ を通る平面と C' を通る平面（図 42）について、2次元空間に射影した. その結果、2次元空間の s, p, d 原子軌道の角度部分（図 43）と位相幾何学的に同じとなった.

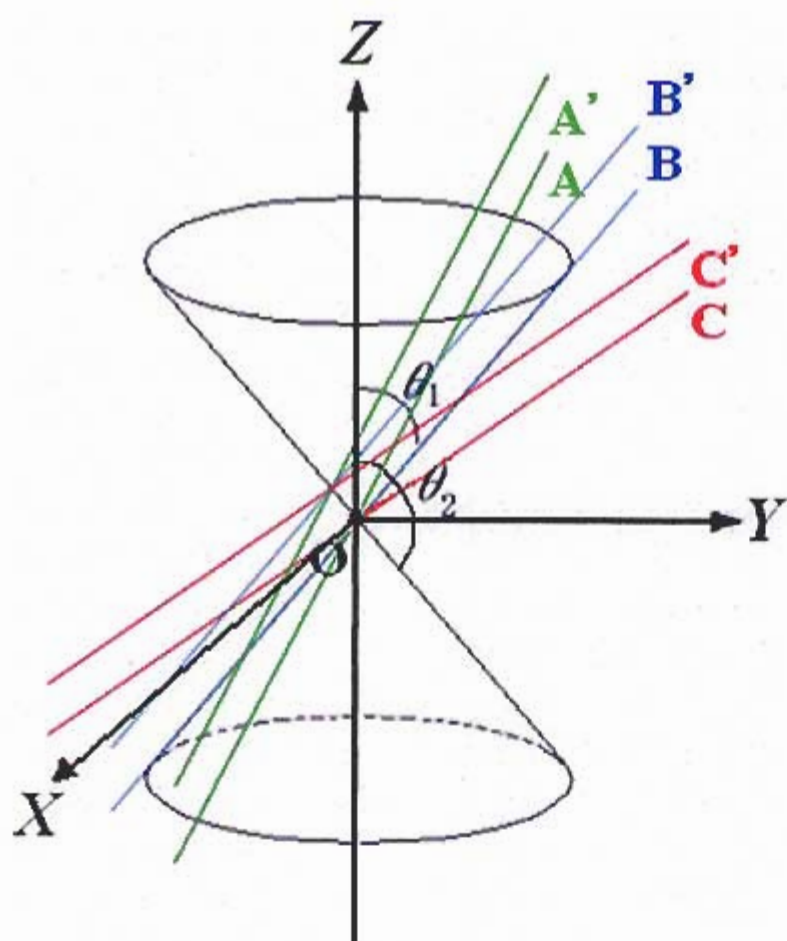


図39. 円錐節面と θ の関係

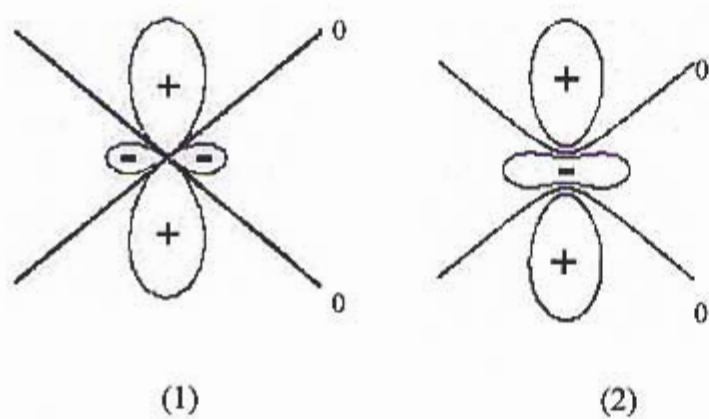


図40. 3次元空間の $d(r^2 - 3z^2)$ 原子軌道の2次元射影：(1) A($\theta < \theta_1$ or $\theta > \theta_2$)を通る平面の2次元射影；(2) A'を通る平面の2次元射影



図 41. 3次元空間の $d(r^2 - 3z^2)$ 原子軌道の2次元射影: (1) $B(\theta = \theta_1 \text{ or } \theta = \theta_2)$ を通る平面の2次元射影; (2) B' を通る平面の2次元射影

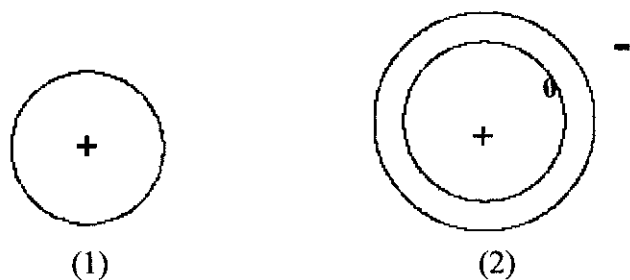


図 42. 3次元空間の $d(r^2 - 3z^2)$ 原子軌道の2次元射影: (1) $C(\theta_1 < \theta < \theta_2)$ を通る平面の2次元射影; (2) C' を通る平面の2次元射影

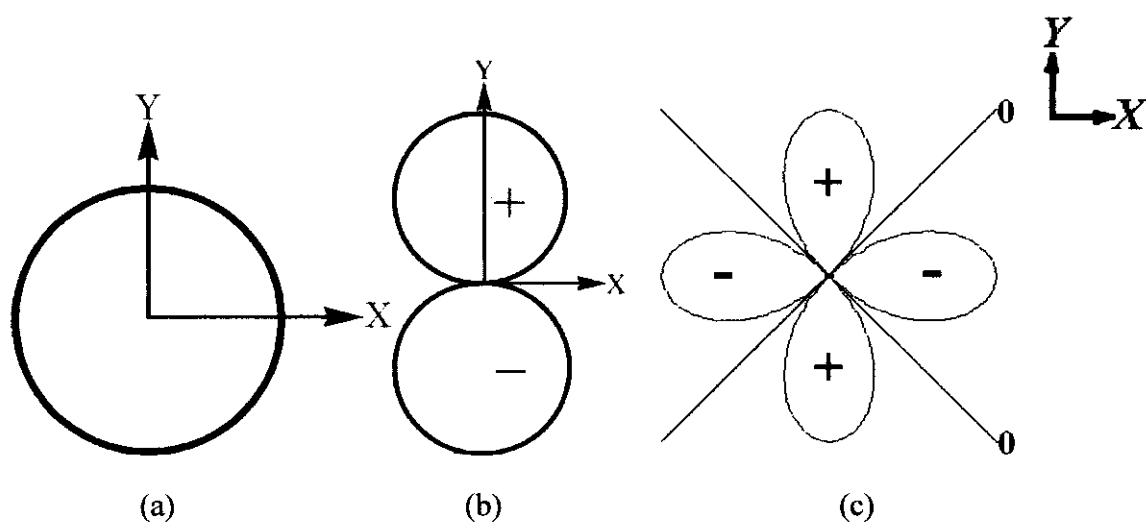


図43. (a) 2次元空間のs原子軌道の角度部分, (b) 2次元空間 p_y 原子軌道の角度部分, (c) 2次元空間の $d(r^2 - 2x^2)$ 原子軌道の角度部分

4次元空間のd (r^2-3z^2)原子軌道は、図22のようにz軸の周りに対称的な円錐形の節面を持つ。

この節面の角度(θ_1, θ_2)に対し、 $A(\theta < \theta_1 \text{ or } \theta > \theta_2)$ を通る平面およびA'を通る平面の射影 (図 44) , $B(\theta = \theta_1 \text{ or } \theta = \theta_2)$ を通る平面およびB'を通る平面 (図 45) , $C(\theta_1 < \theta < \theta_2)$ を通る平面とC' を通る平面 (図 46) について、3次元空間に射影した。その結果、3次元空間のs, p, d原子軌道の角度部分 (図 47) と位相幾何学的に同じとなった。

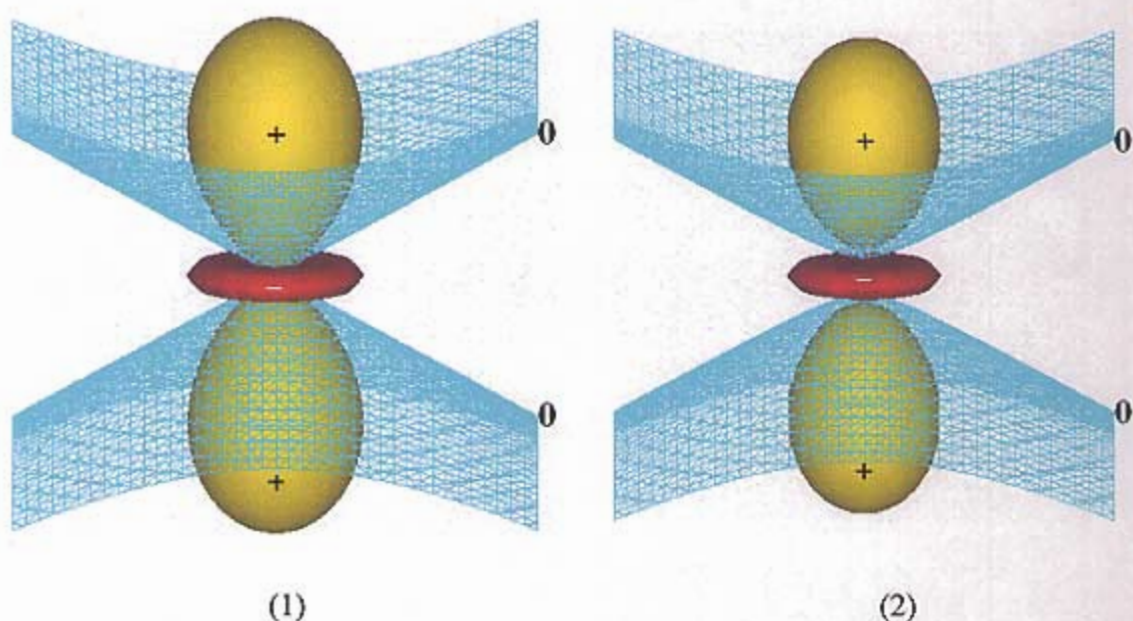
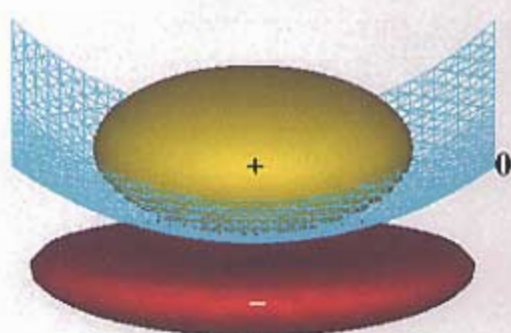


図44. 4次元空間のd (r^2-4w^2)原子軌道の3次元射影: (1) $A(\theta < \theta_1 \text{ or } \theta > \theta_2)$ を通る空間の3次元射影; (2) A'を通る空間の3次元射影

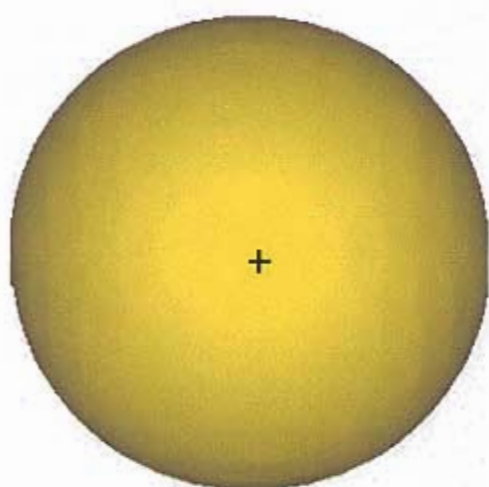


(1)

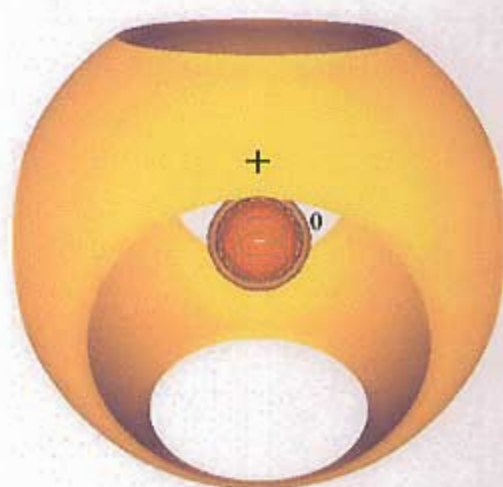


(2)

図45. 4次元空間の $d(r^2-4w^2)$ 原子軌道の3次元射影：(1) $B(\theta = \theta_1 \text{ or } \theta = \theta_2)$ を通る空間の3次元射影; (2) B' を通る空間の3次元射影



(1)



(2)

図46. 4次元空間の $d(r^2-4w^2)$ 原子軌道の3次元射影：(1) $C(\theta_1 < \theta < \theta_2)$ を通る空間の3次元射影; (2) C' を通る空間の3次元射影

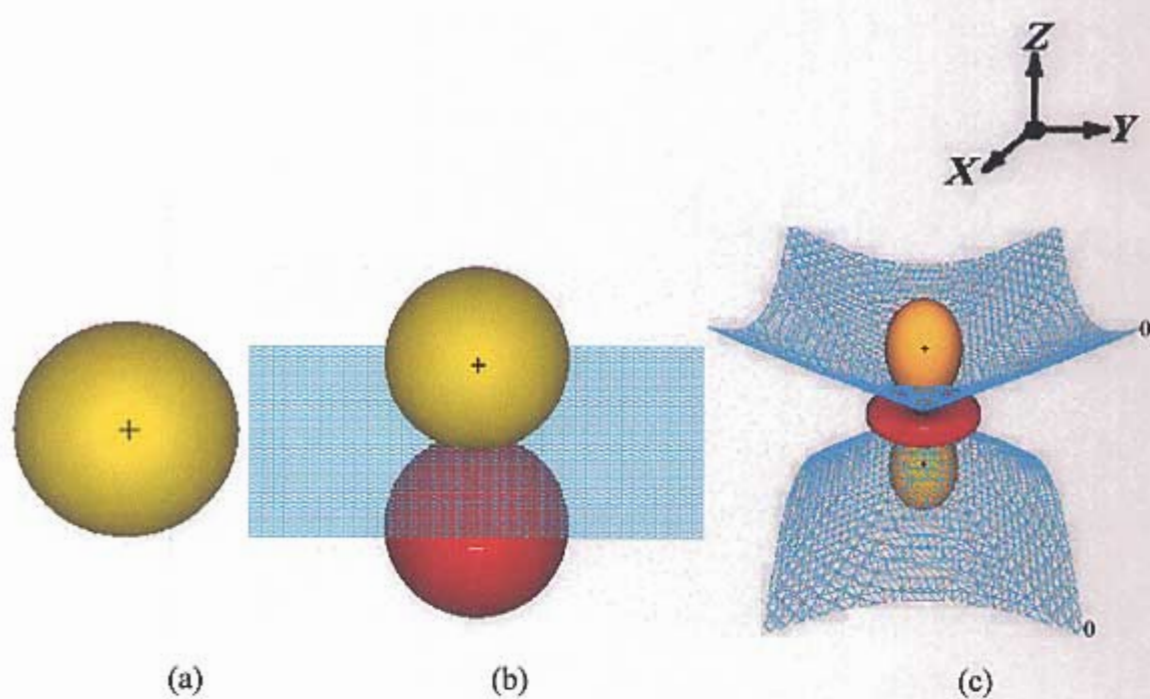


図 47. (a) 3 次元空間 s 原子軌道の角度部分, (b) 3 次元空間の p_z 原子軌道の角度部分, (c) 3 次元空間の $d (r^2-3z^2)$ 原子軌道の角度部分

8.3 f原子軌道の節面と射影の関係

細矢は, 4次元空間の16個のf原子軌道は3次元空間のs, p, d, f原子軌道からそれぞれ, 1, 3, 5, 7個引き継ぐと述べている[32].

z 軸の周りに対称的な形を持つ3次元空間の d_z 原子軌道の角度部分を考える.

2次元射影を考える場合, 節面を基準とすることは前述した.

3次元空間の $f_x(r^2-5z^2)$ 原子軌道は, 図48のように z 軸の周りに対称的な円錐形の節面(図39)と $y=0$ の xz 平面上の節面を持つ.

z 軸の周りに対称的な形を持つ3次元空間の d_z 原子軌道の角度部分

2次元射影を考える場合, 節面を基準とすることは前述した.

円錐形の節面の角度(θ_1, θ_2)に対し, $A(\theta < \theta_1 \text{ or } \theta > \theta_2)$ を通る平面および A' を通る平面の射影(図49), $B(\theta = \theta_1 \text{ or } \theta = \theta_2)$ を通る平面および B' を通る平面(図50), $C(\theta_1 < \theta < \theta_2)$ を通る平面と C' を通る平面(図51)について, 2次元空間に射影した. その結果, 2次元空間の p, d, f 原子軌道の角度部分と位相幾何学的に同じとなった.

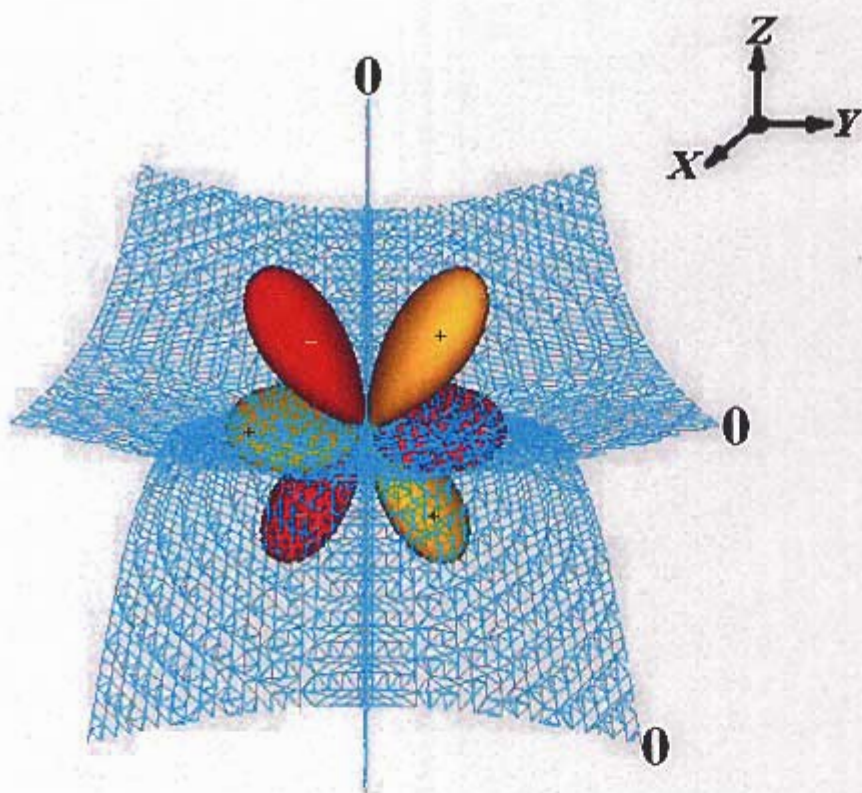


図48. 3次元空間の $f_x(r^2 - 5z^2)$ 原子軌道の角度部分

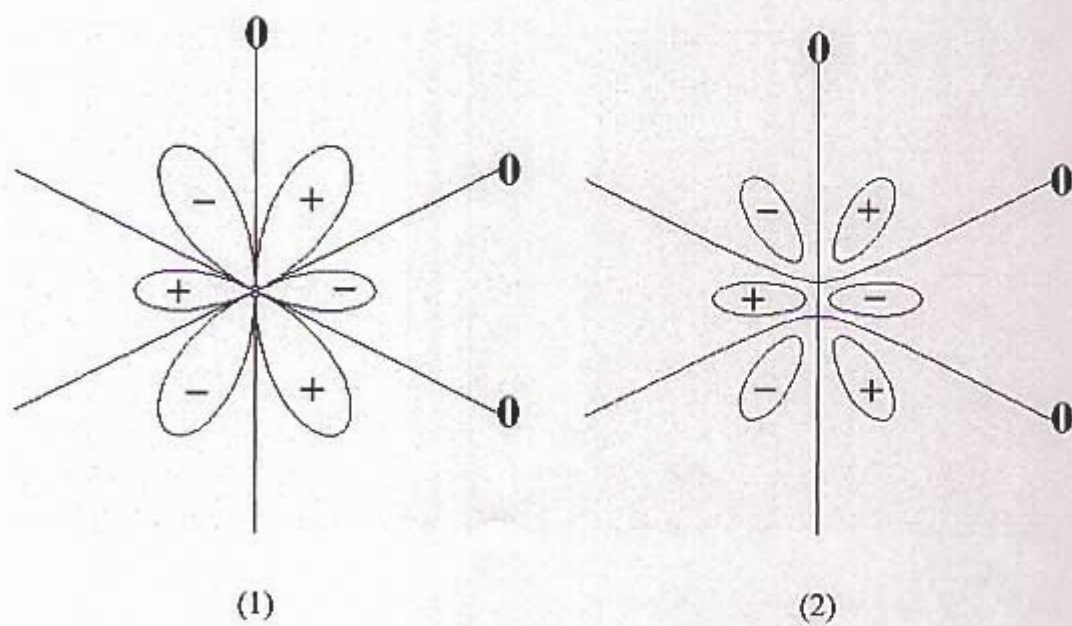


図49. 3次元空間の $f_x(r^2 - 5z^2)$ 原子軌道2次元射影: (1) $A(\theta < \theta_1 \text{ or } \theta > \theta_2)$ を通る平面の2次元射影; (2) A' を通る平面の2次元射影

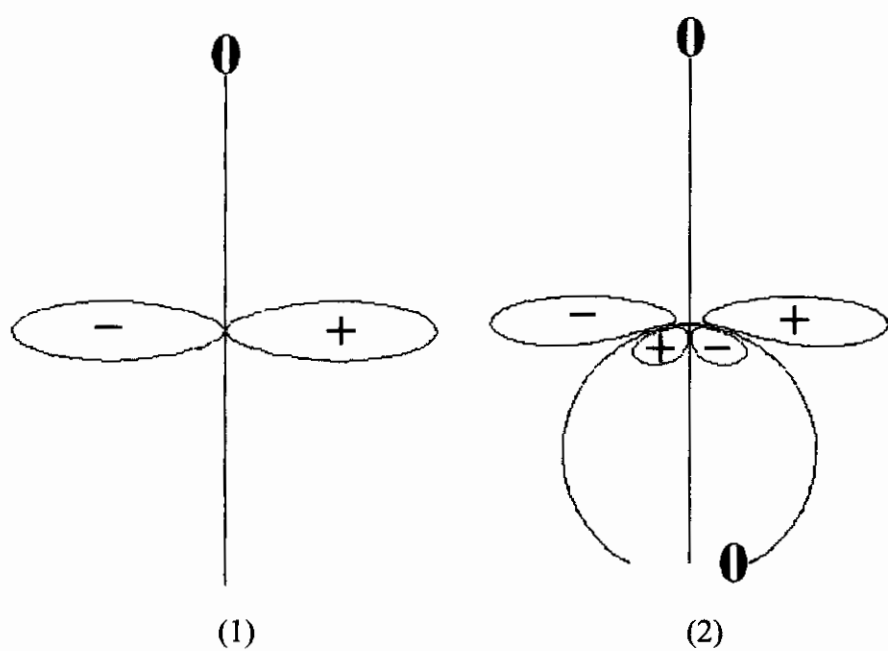


図 50. 3次元空間の $f_x(r^2 - 5z^2)$ 原子軌道の2次元射影: (1) $B(\theta = \theta_1 \text{ or } \theta = \theta_2)$ を通る平面の2次元射影; (2) B' を通る平面の2次元射影

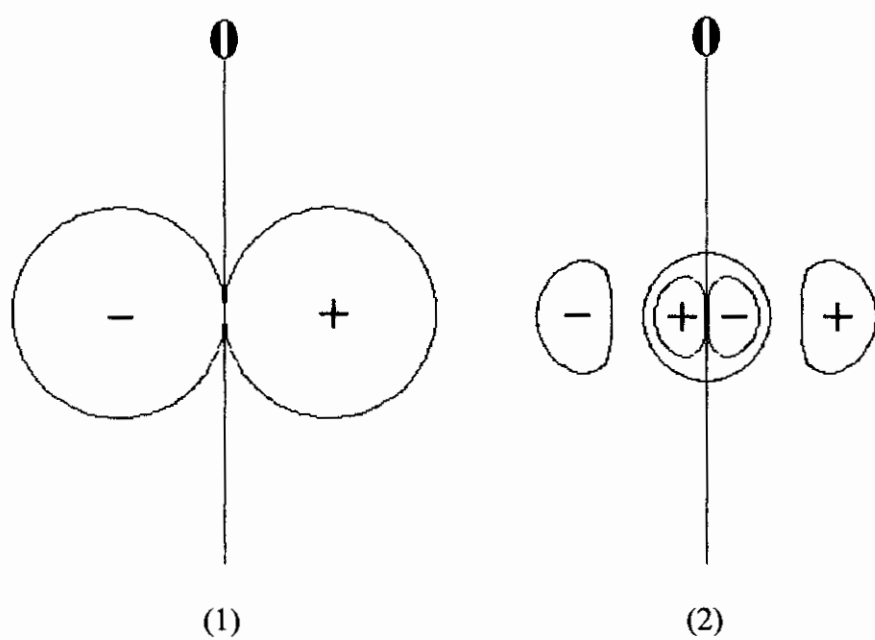


図51. 3次元空間の $d(r^2 - 3z^2)$ 原子軌道の2次元射影: (1) $C(\theta_1 < \theta < \theta_2)$ を通る平面の2次元射影; (2) C' を通る平面の2次元射影

4次元空間の $f_x(r^2-6z^2)$ 原子軌道は、 z 軸の周りに対称的な円錐形の節面を持つ。

この節面の角度(θ_1, θ_2)に対し、 $A(\theta < \theta_1 \text{ or } \theta > \theta_2)$ を通る平面および A' を通る平面の射影 (図 52) , $B(\theta = \theta_1 \text{ or } \theta = \theta_2)$ を通る平面および B' を通る平面 (図 53) , $C(\theta_1 < \theta < \theta_2)$ を通る平面と C' を通る平面 (図 54) について、3 次元空間に射影した。その結果、3 次元空間の p, d, f 原子軌道の角度部分と位相幾何学的に同じとなった。

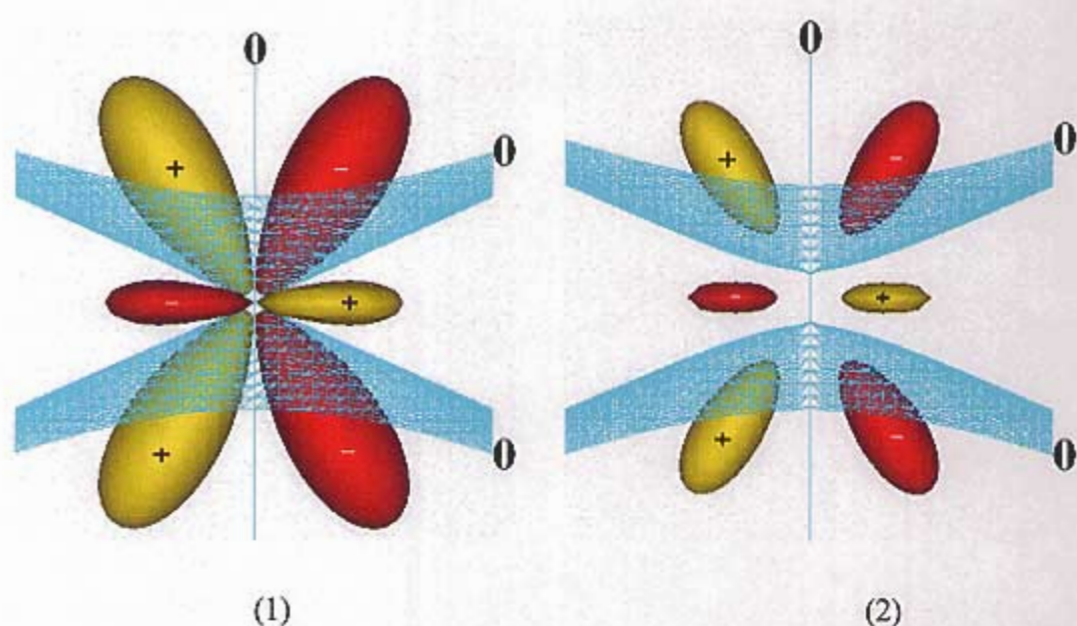
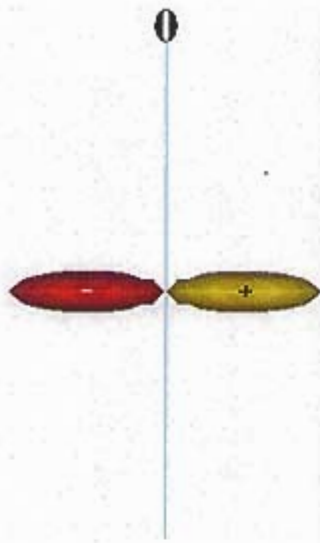


図52. 4次元空間の $d(r^2-4w^2)$ 原子軌道の3次元射影: (1) $A(\theta < \theta_1 \text{ or } \theta > \theta_2)$ を通る空間の3次元射影; (2) A' を通る空間の3次元射影

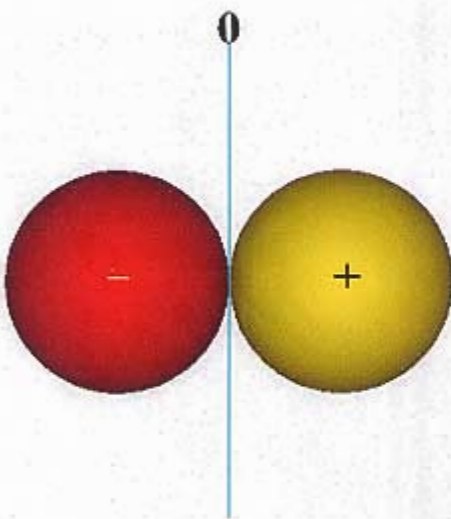


(1)

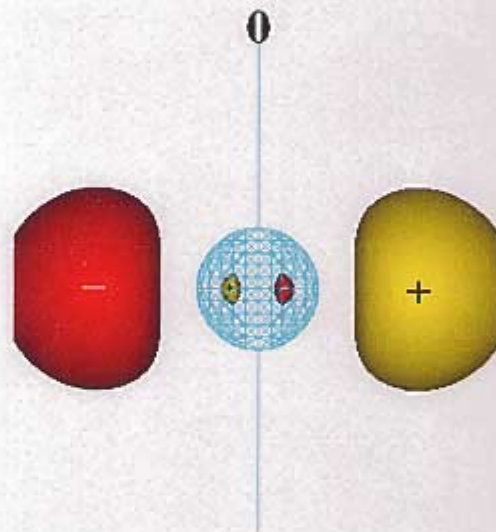


(2)

図53. 4次元空間の $d(r^2-4w^2)$ 原子軌道の3次元射影: (1) $B(\theta = \theta_1 \text{ or } \theta = \theta_2)$ を通る空間の3次元射影; (2) B' を通る空間の3次元射影



(1)



(2)

図54. 4次元空間の $d(r^2-4w^2)$ 原子軌道の3次元射影: (1) $C(\theta_1 < \theta < \theta_2)$ を通る空間の3次元射影; (2) C' を通る空間の3次元射影

本章では、原子軌道の角度部分について、射影した結果を可視化し、 n 次元空間の原子軌道の $n-1$ 次元射影と $n-1$ 次元空間の原子軌道が位相幾何的に同じであることを確認した。

3次元空間の原子軌道を2次元空間に射影をする際に固定する軸の値を変化させた可視化結果と4次元空間の原子軌道を3次元空間に射影する際に固定する軸の値を変化させた可視化結果との間にanalogyが確認できた。

節面と射影の関係から、 n 次元空間における原子軌道の角度部分は、 $n-1$ 次元空間の原子軌道を引き継ぐ事を可視化することにより確認できた。

第9章 n 次元空間の混成原子軌道

9.1 n 次元空間の混成原子軌道と $n-1$ 次元射影の関係

細矢は、原子軌道の角度部分を n 次元空間で統一的に理解できることを示した[28-32].

本章では、混成原子軌道の角度部分について、 n 次元空間で統一的に表現する研究を行った.

s 混成原子軌道を0次元空間、 sp 混成原子軌道を1次元空間、 sp^2 混成原子軌道を2次元空間、 sp^3 混成原子軌道を3次元空間の sp^n 系列の混成原子軌道とする.

0次元空間の $s(sp^0)$ 混成原子軌道は、式(39)である.

$$\chi_{0,1} = s \quad (39)$$

0次元空間の $s(sp^0)$ 混成原子軌道の式(39)を可視化すると、図55となる.

1次元空間の sp 混成原子軌道は、式(40), (41)である.

$$\chi_{1,1} = \frac{1}{\sqrt{2}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x \quad (40)$$

$$\chi_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x \quad (41)$$

1次元空間の $sp(sp^1)$ 混成原子軌道の式(40), (41)を可視化すると、図56となる.

2次元空間の sp^2 混成原子軌道は、式(42), (43), (44)である.

$$\chi_{2,1} = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_y + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x \quad (42)$$

$$\chi_{2,2} = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_y - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x \quad (43)$$

$$\chi_{2,3} = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}p_y \quad (44)$$

2次元空間の sp^2 混成原子軌道の式(42), (43), (44)を可視化すると, 図57となる.

3次元空間の sp^3 混成原子軌道は, 式(45), (46), (47), (48)である.

$$\chi_{3,1} = \frac{1}{2}s - \frac{1}{\sqrt{12}}p_z - \frac{1}{\sqrt{6}}p_y + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x \quad (45)$$

$$\chi_{3,2} = \frac{1}{2}s - \frac{1}{\sqrt{12}}p_z - \frac{1}{\sqrt{6}}p_y - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x \quad (46)$$

$$\chi_{3,3} = \frac{1}{2}s - \frac{1}{\sqrt{12}}p_z + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}p_y \quad (47)$$

$$\chi_{3,4} = \frac{1}{2}s + \frac{\sqrt{3}}{2}p_z \quad (48)$$

3次元空間の sp^3 混成原子軌道の式(45), (46), (47), (48)を可視化すると, 図58となる.

4次元空間の sp^4 混成原子軌道の式は, 規格直交性から, 式(49), (50), (51), (52), (53)となる.

$$\chi_{4,1} = \frac{1}{\sqrt{5}}s - \frac{1}{\sqrt{20}}p_w - \frac{1}{\sqrt{12}}p_z - \frac{1}{\sqrt{6}}p_y + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x \quad (49)$$

$$\chi_{4,2} = \frac{1}{\sqrt{5}}s - \frac{1}{\sqrt{20}}p_w - \frac{1}{\sqrt{12}}p_z - \frac{1}{\sqrt{6}}p_y - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x \quad (50)$$

$$\chi_{4,3} = \frac{1}{\sqrt{5}}s - \frac{1}{\sqrt{20}}p_w - \frac{1}{\sqrt{12}}p_z + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}p_y \quad (51)$$

$$\chi_{4,4} = \frac{1}{\sqrt{5}}s - \frac{1}{\sqrt{20}}p_w + \frac{\sqrt{3}}{2}p_z \quad (52)$$

$$\chi_{4,5} = \frac{1}{\sqrt{5}}s + \frac{2}{\sqrt{5}}p_w$$
(53)



図 55. n 次元空間の sp^n 系列の混成原子軌道 ($n=0$) , s 原子軌道

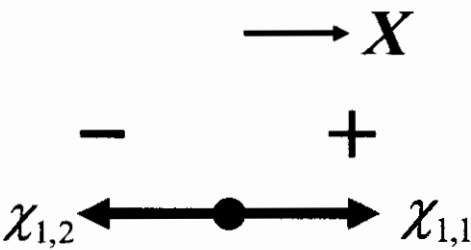


図 56. n 次元空間の sp^n 系列の混成原子軌道 ($n=1$) , sp 混成原子軌道

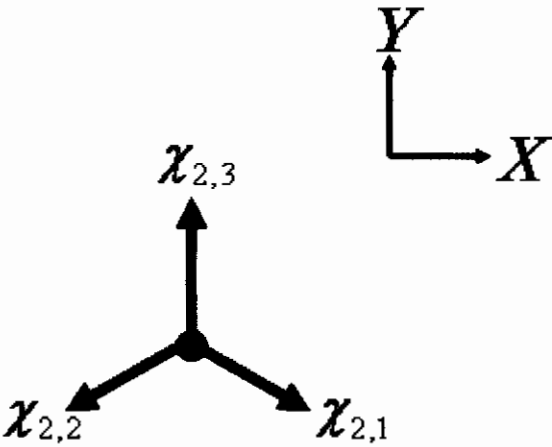


図57. n 次元空間の sp^n 系列の混成原子軌道 ($n=2$) , sp^2 混成原子軌道

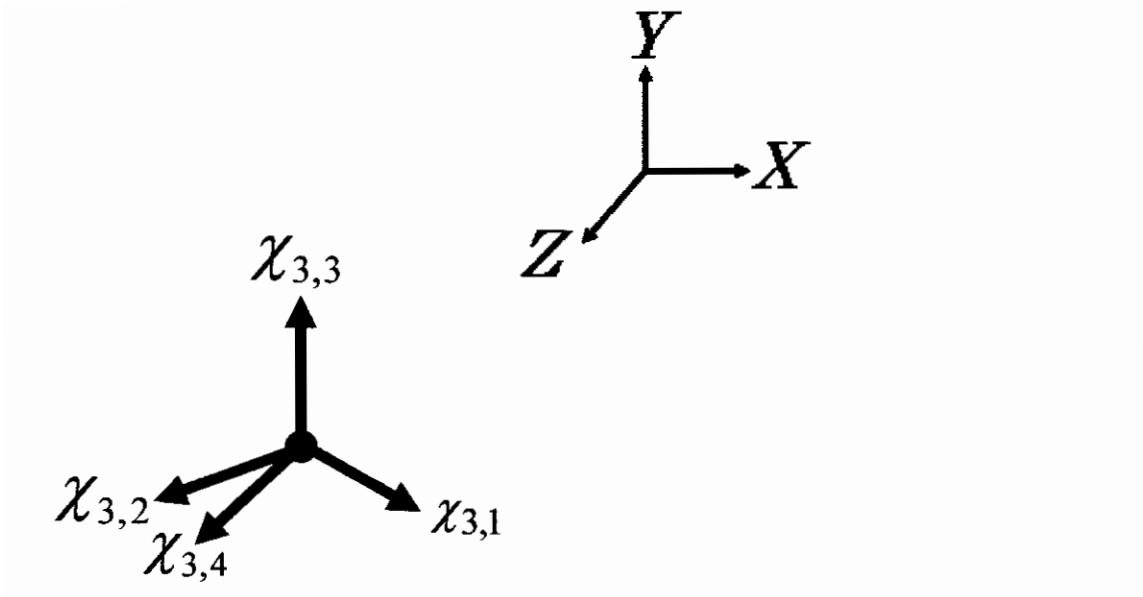


図 58. n 次元空間の sp^n 系列の混成原子軌道 ($n=3$) , sp^3 混成原子軌道

n 次元空間における混成原子軌道の角度部分と, $n-1$ 次元空間の混成原子軌道の関係について検討する.

1次元空間の sp 混成原子軌道の式(40), (41)について, $x=0$ の0次元射影は式(54), (55)となり, 規格化因子を除き, 0次元空間の $s(sp^0)$ 混成原子軌道の式(39)と一致する (図59) .

1次元空間の sp 混成原子軌道の角度部分の0次元射影と0次元空間の s 原子軌道の角度部分にはanalogyが確認できる.

$$\chi_{1,1}' = \frac{1}{\sqrt{2}}s \tag{54}$$

$$\chi_{1,2}' = \frac{1}{\sqrt{2}}s \tag{55}$$

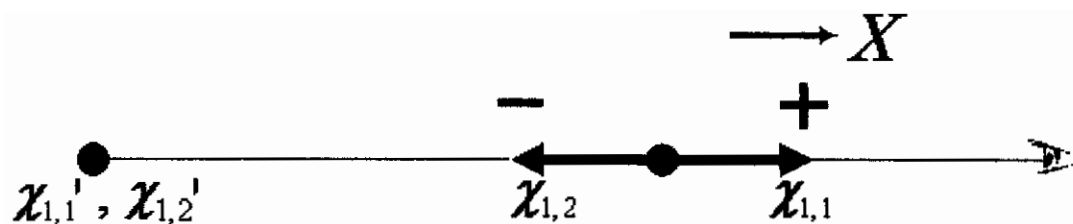


図59. 1次元空間のsp混成原子軌道と0次元射影の関係

2次元空間の sp^2 混成原子軌道の式(42), (43), (44)について, $y=0$ の x 軸への1次元射影は式(56), (57), (58)となる. 式(56), (57)は, 規格化因子を除き, 2次元空間の sp^2 混成原子軌道の式(40), (41)と一致する (図60). 式(58)は, 規格化因子を除き, 0次元空間の $s(sp^0)$ 混成原子軌道の式(39)と一致する (図60).

2次元空間の sp^2 混成原子軌道の角度部分の1次元射影と1次元空間のsp混成原子軌道の角度部分にはanalogyが確認できる.

$$\chi_{2,1}' = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x \quad (56)$$

$$\chi_{2,2}' = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x \quad (57)$$

$$\chi_{2,3}' = \frac{1}{\sqrt{3}}s \quad (58)$$

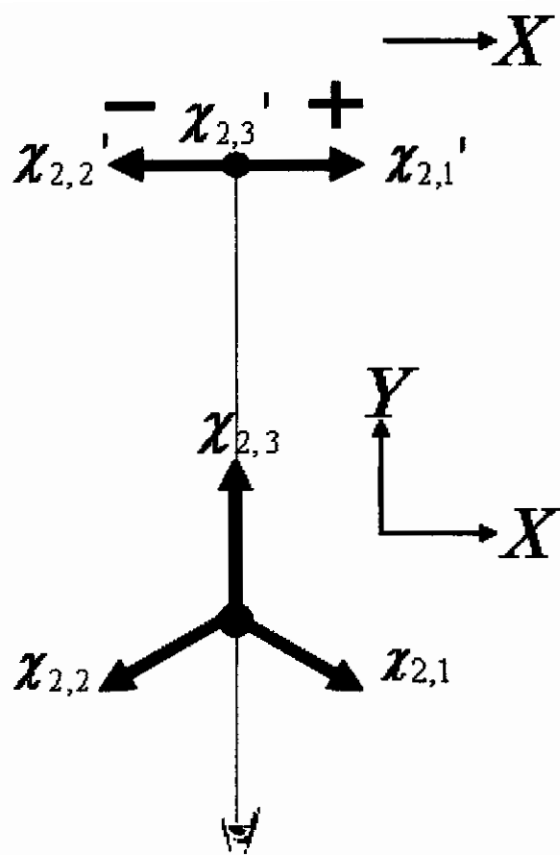


図60. 2次元空間の sp^2 混成原子軌道と1次元射影の関係

3次元空間の sp^3 混成原子軌道の式(45), (46), (47), (48)について, $z=0$ の xy 平面への2次元射影は, 式(59), (60), (61), (62)となる. 式(59), (60), (61)は, 規格化因子を除き, 2次元空間の sp^2 混成原子軌道の式(42), (43), (44)と一致する (図61). 式(62)は, 規格化因子を除き, 0次元空間の $s(sp^0)$ 混成原子軌道の式(39)と一致する (図61).

3次元空間の sp^3 混成原子軌道の角度部分の2次元射影と 2次元空間の sp^2 混成原子軌道の角度部分にはanalogyが確認できる.

$$\chi_{3,1}' = \frac{1}{2}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_y + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x \quad (59)$$

$$\chi_{3,2}' = \frac{1}{2}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_y - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x \quad (60)$$

$$\chi_{3,3}' = \frac{1}{2}s - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}p_y \quad (61)$$

$$\chi_{3,4}' = \frac{1}{2}s \quad (62)$$

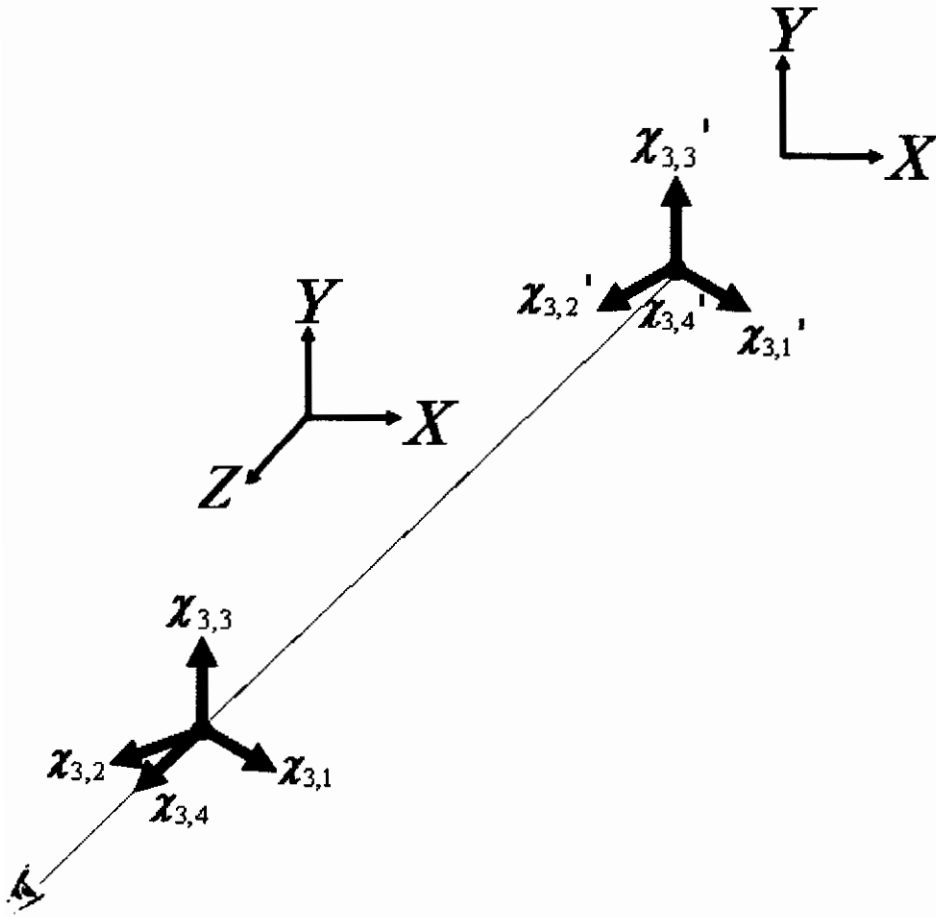


図61. 3次元空間のsp³混成原子軌道と2次元射影の関係

n 次元空間の sp^n 混成原子軌道の角度部分の $n-1$ 次元射影と $n-1$ 次元の sp 混成原子軌道の角度部分にはanalogyが確認できた。

同様に、4次元空間の sp^4 混成原子軌道の式(49), (50), (51), (52), (53)について、 $w=0$ のxyz空間への3次元射影は式(63), (64), (65), (66), (67)となる。式(63), (64), (65), (66)は、規格化因子を除き、3次元空間の sp^3 混成原子軌道の式(45), (46), (47), (48)と一致する（図62）。式(67)は、規格化因子を除き、0次元空間の $s(sp^0)$ 混成原子軌道の式(39)と一致する（図62）。

図62は、3次元空間の sp^3 混成原子軌道の角度部分と位相幾何的に等価の4次元空間の sp^4 混成原子軌道の角度部分の3次元射影を表現している。

n 次元空間の sp^n 系列の混成原子軌道の角度部分について、4次元空間を含めて射影を用いて可視化し、 n 次元空間の $n-1$ 次元射影と、 $n-1$ 次元空間の混成原子軌道とが、位相幾何的に同じであることを確認した。

$$\chi_{4,1}' = \frac{1}{\sqrt{5}}s - \frac{1}{\sqrt{12}}p_z - \frac{1}{\sqrt{6}}p_y + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x \quad (63)$$

$$\chi_{4,2}' = \frac{1}{\sqrt{5}}s - \frac{1}{\sqrt{12}}p_z - \frac{1}{\sqrt{6}}p_y - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x \quad (64)$$

$$\chi_{4,3}' = \frac{1}{\sqrt{5}}s - \frac{1}{\sqrt{12}}p_z + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}p_y \quad (65)$$

$$\chi_{4,4}' = \frac{1}{\sqrt{5}}s + \frac{\sqrt{3}}{2}p_z \quad (66)$$

$$\chi_{4,5}' = \frac{1}{\sqrt{5}}s$$

(67)

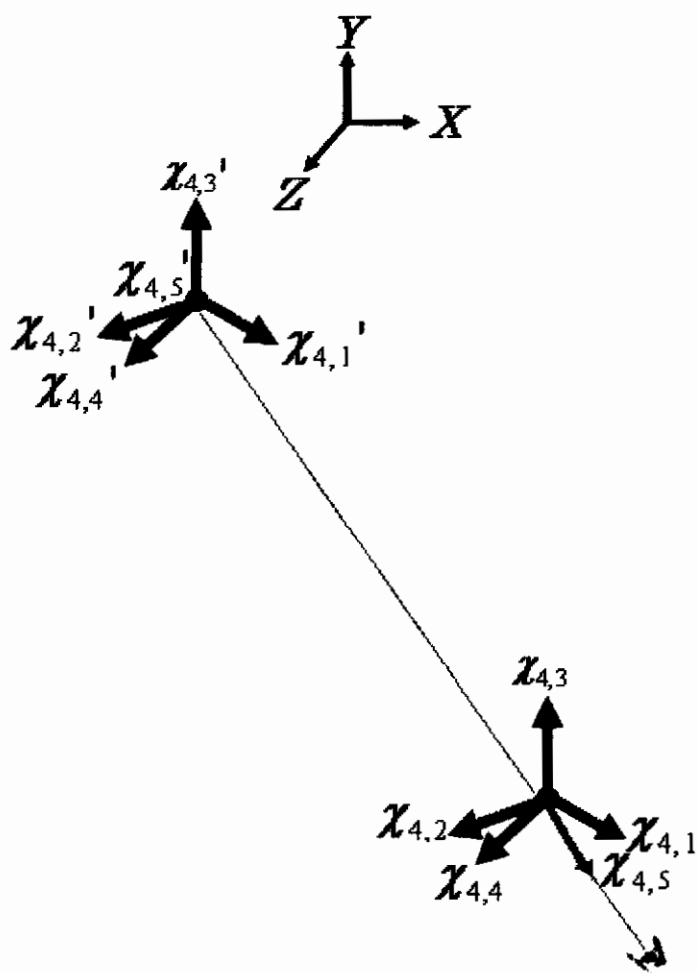


図62. 4次元空間の sp^4 混成原子軌道と3次元射影の関係

9.2 n 次元空間の混成原子軌道の一般式

9.1では、 n 次元空間の sp^n 混成原子軌道の角度部分について、4次元空間の sp^4 混成原子軌道を含めて、 $n-1$ 次元射影の関係を研究した。

n 次元空間の sp^n 混成原子軌道の角度部分の式(39-53)から、 n 次元空間の sp^n 混成原子軌道の角度部分の一般式 (68)を得られる。

sp^n 系列混成原子軌道の一般式：

$$\chi_{n,m} = \frac{1}{\sqrt{n+1}}s - \sum_{i=1}^{m-1} \frac{1}{\sqrt{(n+2-i)(n+1-i)}}p_i + \frac{\sqrt{n-(m-1)}}{\sqrt{n-(m-2)}}p_m \quad (68)$$

ただし、 $n=0, 1, 2, \dots; m=1, 2, 3, \dots, n, n+1$

同様に、 n 次元空間の $sp^n d^{n-1}$ 系列の混成原子軌道の角度部分の一般式について、を検討する。

1次元空間の $sp^n d^{n-1}$ 系列の混成原子軌道は、 sp 混成原子軌道で、式(40), (41)となる。

2次元空間の $sp^n d^{n-1}$ 系列の混成原子軌道は、 $sp^2 d$ 混成原子軌道は、式(69), (70), (71), (72)となる。

$$\chi_{2,1} = \frac{1}{2}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} \quad (69)$$

$$\chi_{2,2} = \frac{1}{2}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} \quad (70)$$

$$\chi_{2,3} = \frac{1}{2}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} \quad (71)$$

$$\chi_{2,4} = \frac{1}{2}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} \quad (72)$$

3次元空間の $sp^n d^{n-1}$ 系列の混成原子軌道は、 $sp^3 d^2$ 混成原子軌道は、式(73), (74), (75), (76), (77), (78)となる。

$$\chi_{3,1} = \frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} \quad (73)$$

$$\chi_{3,2} = \frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2} - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} \quad (74)$$

$$\chi_{3,3} = \frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} \quad (75)$$

$$\chi_{3,4} = \frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2} - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} \quad (76)$$

$$\chi_{3,5} = \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{2}}p_z \quad (77)$$

$$\chi_{3,6} = \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{z^2} - \frac{1}{\sqrt{2}}p_z \quad (78)$$

4次元空間の $sp^n d^{n-1}$ 系列の混成原子軌道は, $sp^4 d^3$ 混成原子軌道は, 式(79), (80), (81), (82), (83), (84), (85), (86)となる.

$$\chi_{4,1} = \frac{1}{\sqrt{8}}s - \frac{1}{\sqrt{24}}d_{w^2} - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} \quad (79)$$

$$\chi_{4,2} = \frac{1}{\sqrt{8}}s - \frac{1}{\sqrt{24}}d_{w^2} - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2} - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} \quad (80)$$

$$\chi_{4,3} = \frac{1}{\sqrt{8}}s - \frac{1}{\sqrt{24}}d_{w^2} - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} \quad (81)$$

$$\chi_{4,4} = \frac{1}{\sqrt{8}}s - \frac{1}{\sqrt{24}}d_{w^2} - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2} - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} \quad (82)$$

$$\chi_{4,5} = \frac{1}{\sqrt{8}}s - \frac{1}{\sqrt{24}}d_{w^2} + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{2}}p_z \quad (83)$$

$$\chi_{4,6} = \frac{1}{\sqrt{8}}s - \frac{1}{\sqrt{24}}d_{w^2} + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{z^2} - \frac{1}{\sqrt{2}}p_z \quad (84)$$

$$\chi_{4,7} = \frac{1}{\sqrt{8}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_w + \frac{3}{\sqrt{24}}d_{w^2} \quad (85)$$

$$\chi_{4,8} = \frac{1}{\sqrt{8}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_w + \frac{3}{\sqrt{24}}d_{w^2} \quad (86)$$

n 次元空間の $sp^n d^{n-1}$ 混成原子軌道の角度部分の式(40), (41), (69-86)から, n 次元空間の $sp^n d^{n-1}$ 混成原子軌道の角度部分の一般式(87-89)を得られる.

$sp^n d^{n-1}$ 系列の混成原子軌道の一般式：

$$l = \left\lfloor \frac{m+1}{2} \right\rfloor \quad (87)$$

$$1 \leq m \leq 4, \quad n \geq 1$$

$$\chi_{n,m} = \frac{1}{\sqrt{2n}} s + (-1)^{m-1} \frac{1}{\sqrt{2}} p_{x_1} + (1 - \delta_{n1}) \left\{ (-1)^l \frac{1}{2} d_{x_1^2 - x_2^2} \right\} - \sum_{k=3}^n \frac{1}{\sqrt{2k(k-1)}} d_{x_k^2} \quad (88)$$

$$m \geq 5, \quad n \geq 3$$

$$\chi_{n,m} = \frac{1}{\sqrt{2n}} s + (-1)^{m-1} \frac{1}{\sqrt{2}} p_{x_l} + \sqrt{\frac{l-1}{2l}} d_{x_l^2} - \sum_{k=l+1}^n \frac{1}{\sqrt{2k(k-1)}} d_{x_k^2} \quad (89)$$

従来, 3次元空間だけで捉えられていた sp^n および $sp^n d^{n-1}$ 混成原子軌道が, n 次元空間の中ですべて統一できる一般式で表した.

9.3 n 次元空間の混成原子軌道の形

n 次元空間の中で混成原子軌道の形を統一的かつ定量的[49, 50]に捉えるために、グラフ理論[51]でも用いられるVertex (頂点), Edge (稜), Face, (面), Cell (胞) [52-57]の要素で考えた.

n 次元空間の sp^n 混成原子軌道の角度部分の式から、 n 次元空間と配位数, Vertex, Edge, Face, Cell, Geometrical structure, 結合角 θ の関係を表2にまとめ、Vertex, Edge, Face, Cellそれぞれについて、 n 次元空間との関係を一般式で表した. その結果, s, sp , sp^2 , sp^3 , sp^4 , sp^5 , ..., sp^n 系列が n 次元空間の n -Simplex [36]と対応する(sp^n 混成原子軌道間の角度の一般式である)ことを発見した.

同様に、 n 次元空間の sp^nd^{n-1} 混成原子軌道の角度部分の式から、 n 次元空間とVertex, Edge, Face, Cell, Geometrical structure, 結合角 θ の関係を表3にまとめ、Vertex, Edge, Face, Cellそれぞれについて、 n 次元空間との関係を一般式で表した. その結果, sp , sp^2d , sp^3d^2 , sp^4d^3 , sp^5d^4 , ..., sp^nd^{n-1} 系列は、 n 次元空間の n -Cross polytope と対応することを発見した.

表2. n 次元空間の sp^n 混成原子軌道

n	sp^n	Vertex	Edge	Face	Cell	Geometrical structure	$\cos\theta$	θ
1	sp	2	1	0	0	Line segment	$-\frac{1}{1}$	$180^{\circ}00'$
2	sp^2	3	3	1	0	Regular triangle	$-\frac{1}{2}$	$120^{\circ}00'$
3	sp^3	4	6	4	1	Regular tetrahedron	$-\frac{1}{3}$	$109^{\circ}28'$
4	sp^4	5	10	10	5	Regular 5-Cell (Regular pentachoron)	$-\frac{1}{4}$	$104^{\circ}29'$
5	sp^5	6	15	20	15	5-Simplex	$-\frac{1}{5}$	$101^{\circ}32'$
n	sp^n	$\frac{1}{n!}(n+1)$	$\frac{1}{2!}(n+1) \cdot n$	$\frac{1}{3!}(n+1) \cdot n \cdot (n-1)$	$\frac{1}{4!}(n+1) \cdot n \cdot (n-1)(n-2)$	n -Simplex	$-\frac{1}{n}$	$\arccos\theta$

表 3. n 次元空間の $sp^n d^{n-1}$ 混成原子軌道

n	$sp^n d^{n-1}$	Vertex	Edge	Face	Cell	Geometrical structure	θ
2	$sp^2 d$	4	4	1	0	Square	90°00′
3	$sp^3 d^2$	6	12	8	1	Regular octahedron	90°00′
4	$sp^4 d^3$	8	24	32	16	Regular 16-Cell (Regular hexadecachoron)	90°00′
5	$sp^5 d^4$	10	40	80	80	5-Cross polytope	90°00′
n	$sp^n d^{n-1}$	$2n$	$\frac{2^2}{2!} n \cdot (n-1)$	$\frac{2^3}{3!} n \cdot (n-1) \cdot (n-2)^{a)}$	$\frac{2^4}{4!} n \cdot (n-1) \cdot (n-2) \cdot (n-3)^{b)}$	n -Cross polytope	90°00′

a) $n \neq 2, n=2$ のとき 1.

b) $n \neq 3, n=3$ のとき 1.

9.4 n 次元空間の混成原子軌道の可視化

第 6 章の新しい原子軌道の角度部分の可視化方法を用いて，混成原子軌道を可視化する．

0次元空間のs原子軌道 (sp^0 混成原子軌道) の式(39)を可視化すると図63となる．

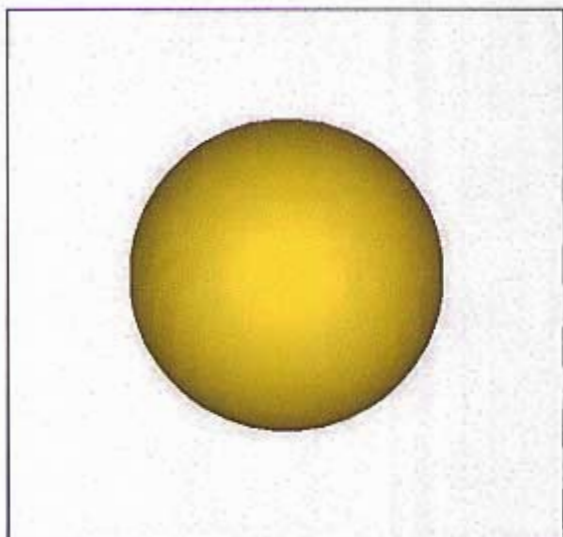


図 63. s 原子軌道 (sp^0 混成原子軌道) の角度部分

1次元空間の sp 混成原子軌道の式(40), (41) をそれぞれ可視化すると図 64 となる。

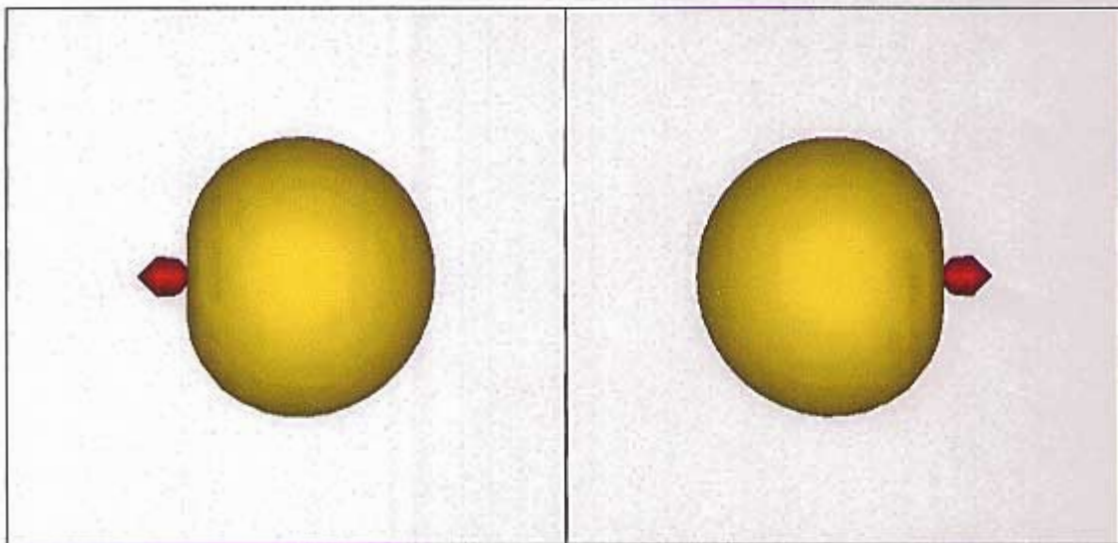


図 64. sp 混成原子軌道 (sp^1 混成原子軌道) の角度部分の個別表示 ($\chi_{1,1}$, $\chi_{1,2}$)

1次元空間の sp 混成原子軌道の式(40), (41) を同時に表示すると図 65 となる。

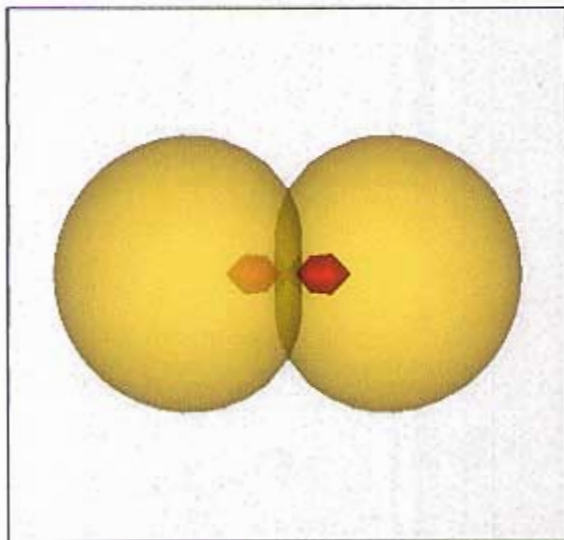


図 65. sp 混成原子軌道 (sp^1 混成原子軌道) の角度部分

2次元空間の sp^2 混成原子軌道の式(42), (43), (44)をそれぞれ可視化すると図 66 となる.

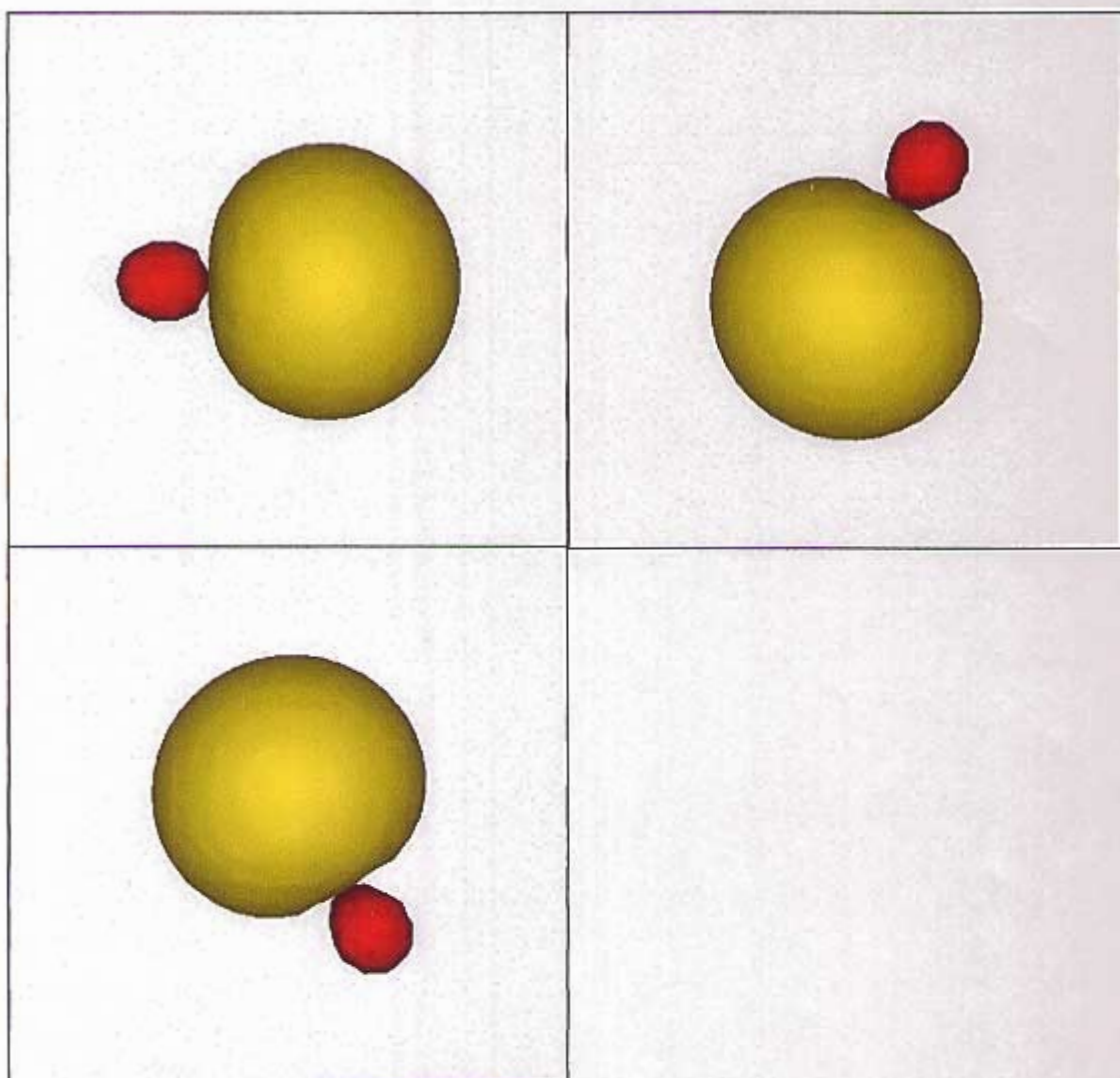


図 66. sp^2 混成原子軌道の角度部分の個別表示 ($\chi_{21}, \chi_{22}, \chi_{23}$)

2次元空間の sp^2 混成原子軌道の式(42), (41), (43)を同時に表示すると図67となる.

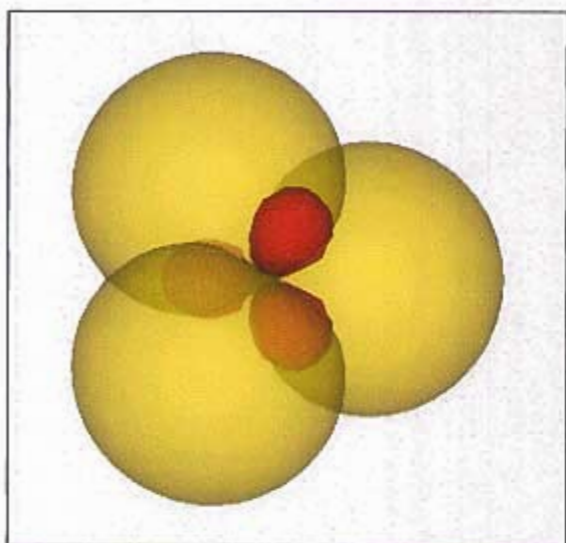


図 67. sp^2 混成原子軌道の角度部分

3次元空間の sp^3 混成原子軌道の式(45), (46), (47), (48)をそれぞれ可視化すると
図 68 となる。

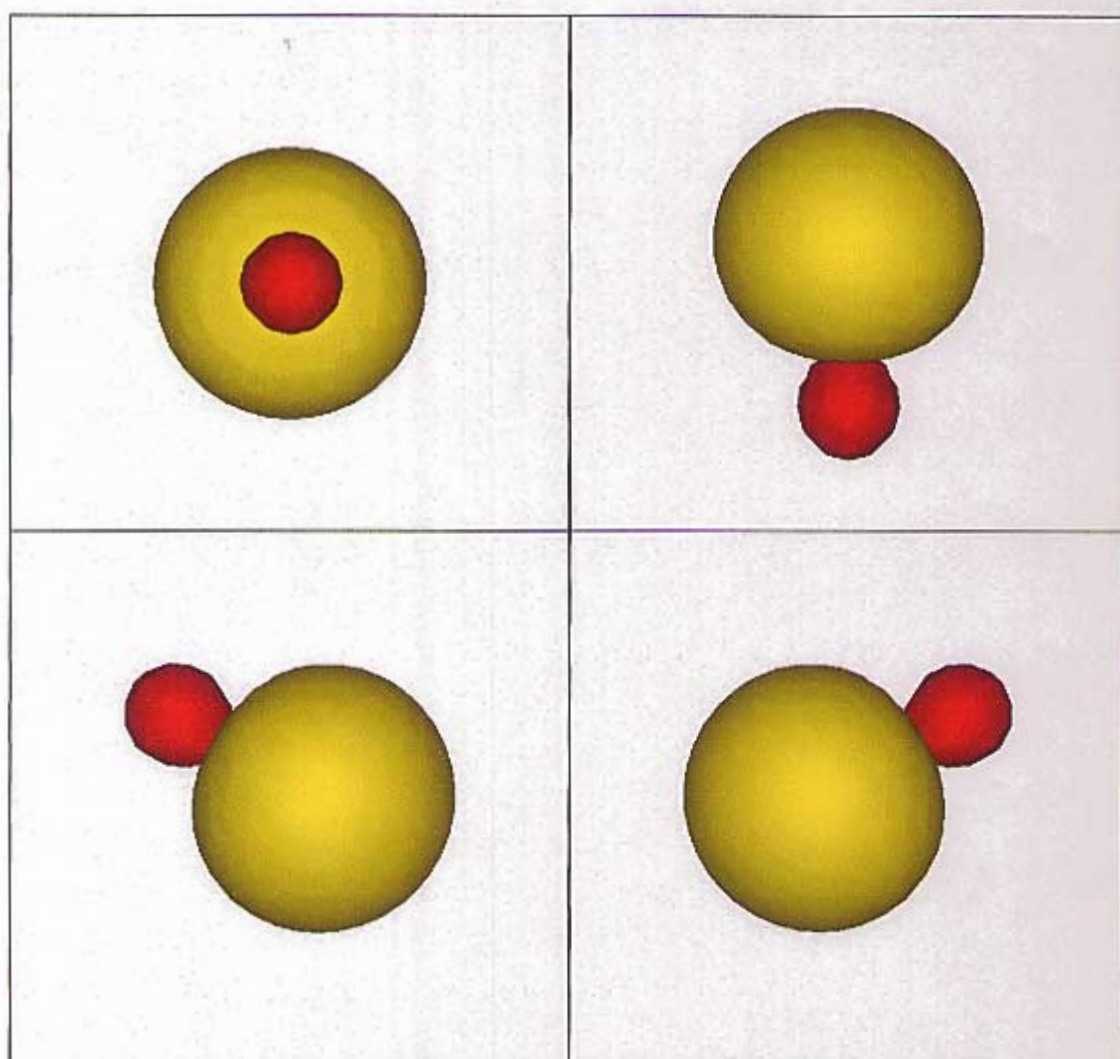


図 68. sp^3 混成原子軌道の角度部分の個別表示 ($\chi_{3,1}, \chi_{3,2}, \chi_{3,3}, \chi_{3,4}$)

3次元空間の sp^3 混成原子軌道の式(45), (46), (47), (48)を同時に表示すると図 69 となる.

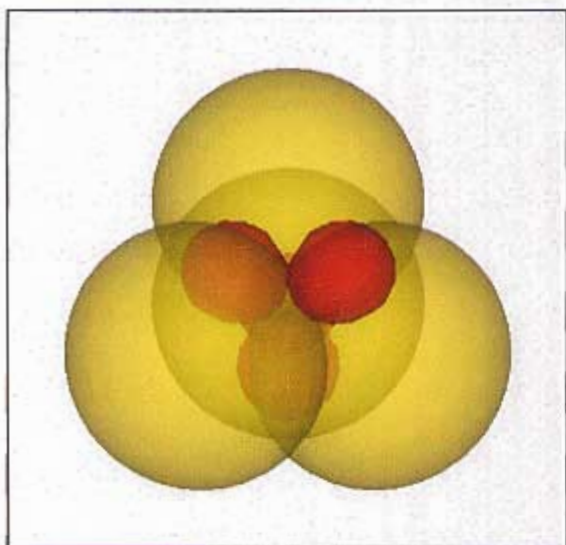


図 69. sp^3 混成原子軌道の角度部分

2次元空間の sp^2d 混成原子軌道の式(69), (70), (71), (72)をそれぞれ可視化すると

図 70 となる

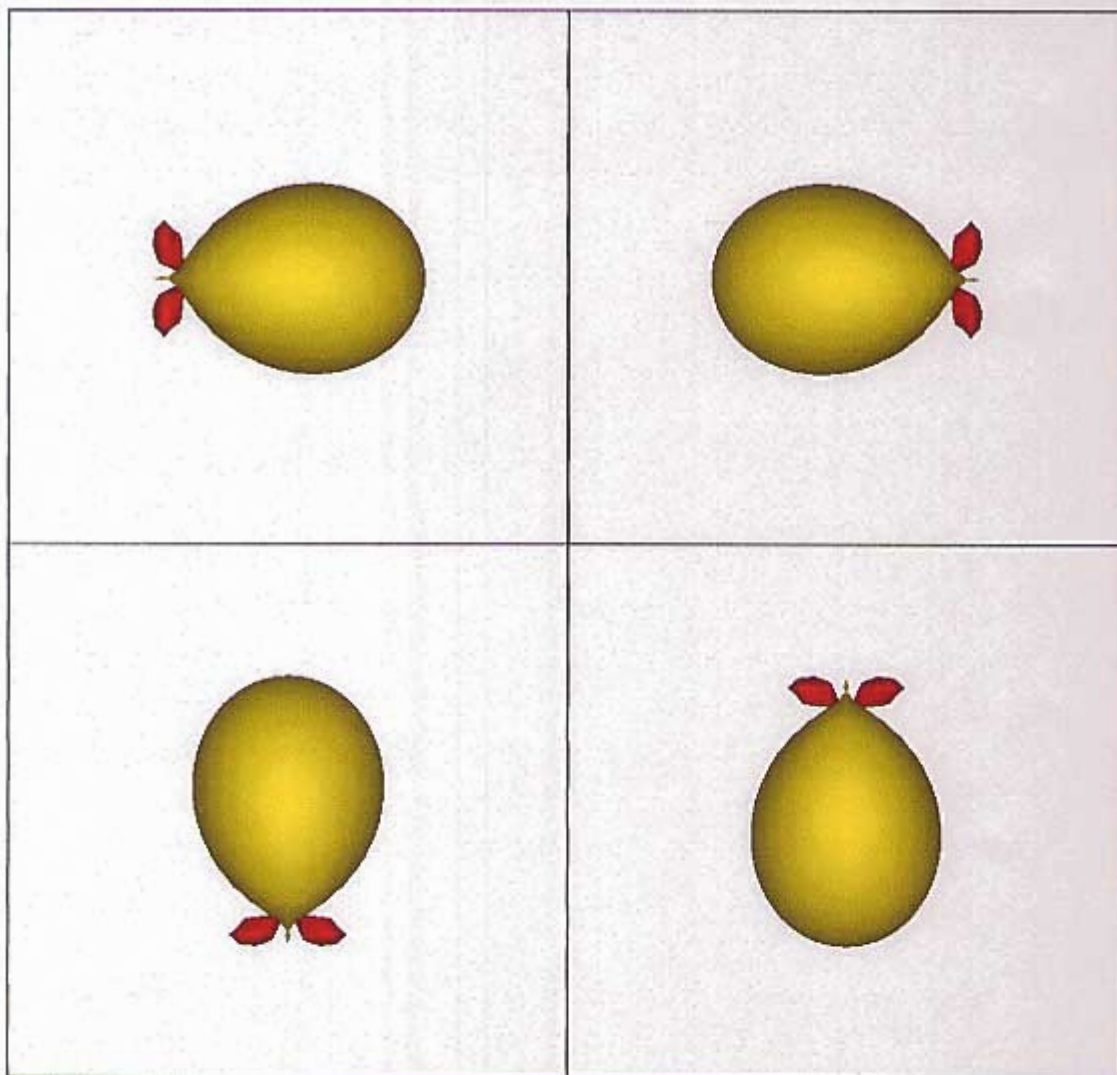


図 70. sp^2d 混成原子軌道の角度部分の個別表示 ($\chi_{21}, \chi_{22}, \chi_{23}, \chi_{24}$)

2次元空間の sp^2d 混成原子軌道の式(69), (70), (71), (72)を同時に表示すると
図 71 となる.

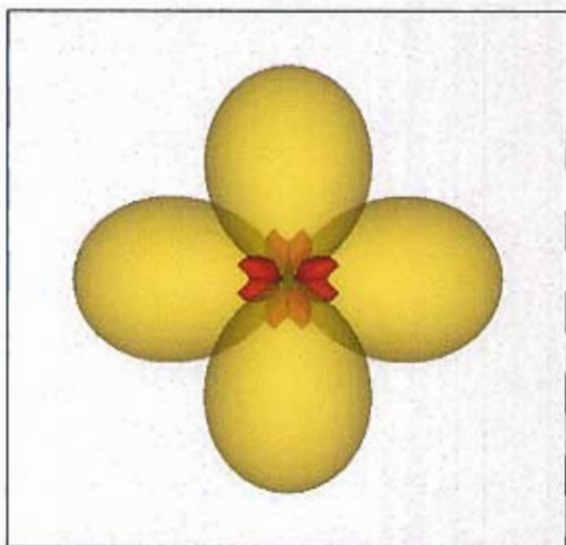


図 71. sp^2d 混成原子軌道の角度部分

3次元空間の sp^3d^2 混成原子軌道の式(73), (74), (75), (76), (77), (78)をそれぞれ可視化すると図 72 となる.

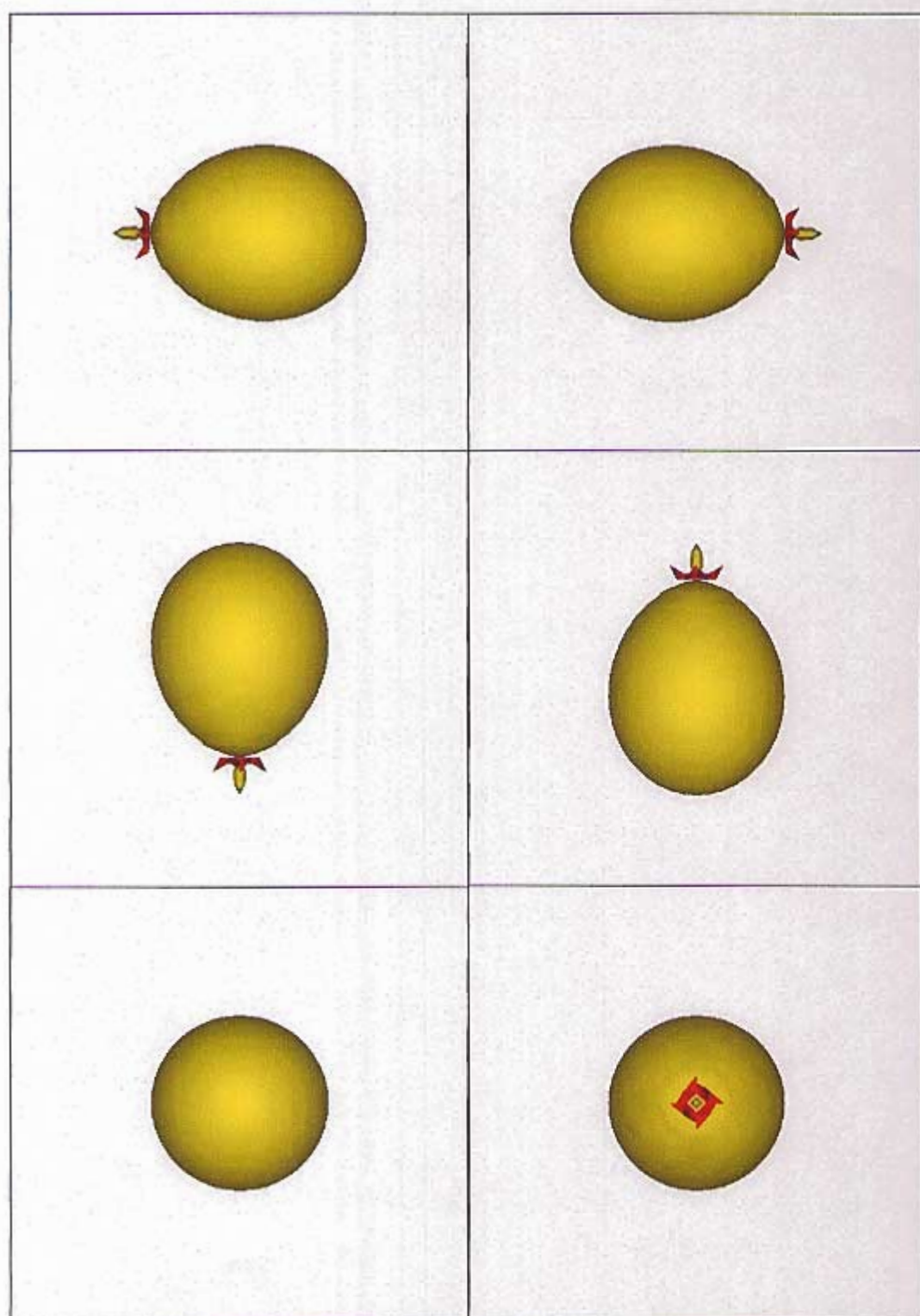


図 72. sp^3d^2 混成原子軌道の角度部分の個別表示 ($\chi_{3,1}, \chi_{3,2}, \chi_{3,3}, \chi_{3,4}, \chi_{3,5}, \chi_{3,6}$)

3次元空間の sp^3d^2 混成原子軌道の式(73), (74), (75), (76), (77), (78)を同時に表示すると図 73 となる.

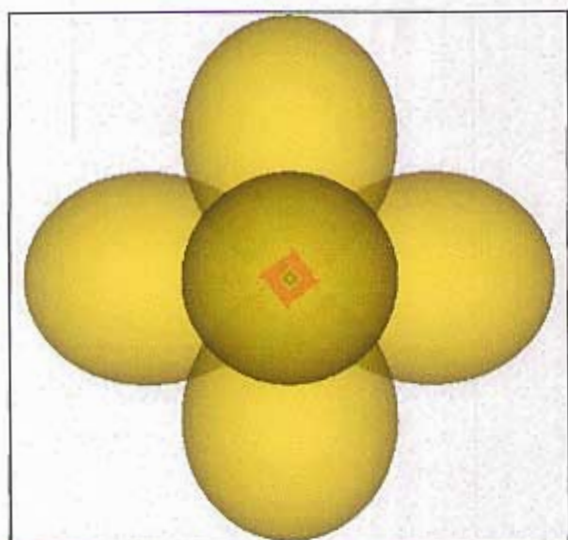


図 73. sp^3d^2 混成原子軌道の角度部分

第 6 章の新しい原子軌道の角度部分の可視化方法について, 0-3 次元空間の sp^n 系列と $sp^n d^{n-1}$ 系列の混成原子軌道の角度部分を可視化した. 新しい原子軌道の角度部分の可視化方法は, 混成原子軌道の角度部分も可視化できることが検証できた.

【文献および解説】

- [49] 小川泰, 形の物理学, 海鳴社 (1983).
- [50] 高木隆司, 形のふしぎ, 講談社 (1984).
- [51] 細矢治夫, 固体物理, **32**, 549–635 (1997).
- [52] 宮崎興二, 図形科学, 朝倉書店 (2000).
- [53] 数理化学編集部, 別冊・数理科学 次元, サイエンス社 (1996).
- [54] 宮崎興二, 石原慶一, 4次元グラフィクス, 朝倉書店 (1989).
- [55] 中村義作, 四次元の幾何学, 講談社 (1986).
- [56] 日本図学会, 図形科学ハンドブック, 森北出版 (1980).
- [57] 都筑卓司, 四次元の世界, 講談社 (1969).

第 10 章 結論

本研究では、原子について、 n 次元空間の Schrödinger 方程式を解き、その数学的な意味および物理的な解釈を明確にした。解釈するにあたっては、原子の本質を記述する波動関数を良い近似で計算し、コンピュータを用いて可視化する手法を活用した。

可視化においては、複数の原子軌道や混成原子軌道の同時表示、 n 次元空間の原子軌道や混成原子軌道の $n-1$ 次元射影の比較表示、 n 次元空間の原子軌道や混成原子軌道 $n-1$ 次元射影と $n-1$ 次元空間の原子軌道や混成原子軌道の比較表示を行った。

4 次元空間の原子軌道または混成原子軌道を可視化できる AVS の等値曲面表示を用いた新しい可視化方法を開発した。3 次元空間を超える 4 次元空間も含めて、 n 次元空間の原子軌道や混成原子軌道の $n-1$ 次元射影と $n-1$ 次元空間の原子軌道や混成原子軌道を比較し、位相幾何学的な類似性を確認した。

化学結合で広く用いられている L. Pauling の混成原子軌道の形と方向性について、3 次元空間を超える数学的な高次元空間まで含めた n 次元空間上で考察を行った。 sp^n 系列と $sp^n d^{n-1}$ 系列の混成原子軌道の角度部分について、規格直交条件を用いて、3 次元空間を超える高次元空間の式を求めた。更に、 sp^n 系列と $sp^n d^{n-1}$ 系列の混成原子軌道の角度部分について、 n 次元空間で統一できる一般式(68)と(87–89)を得た。

sp^n 系列混成原子軌道の一般式：

$$\chi_{n,m} = \frac{1}{\sqrt{n+1}}s - \sum_{i=1}^{m-1} \frac{1}{\sqrt{(n+2-i)(n+1-i)}}p_i + \frac{\sqrt{n-(m-1)}}{\sqrt{n-(m-2)}}p_m \quad (68)$$

ただし, $n=0, 1, 2, \dots; m=1, 2, 3, \dots, n, n+1$

$sp^n d^{n-1}$ 系列の混成原子軌道の一般式：

$$l = \left\lfloor \frac{m+1}{2} \right\rfloor \quad (87)$$

$1 \leq m \leq 4, \quad n \geq 1$

$$\chi_{n,m} = \frac{1}{\sqrt{2n}}s + (-1)^{m-1} \frac{1}{\sqrt{2}}p_{x_l} + (1 - \delta_{nl}) \left\{ (-1)^l \frac{1}{2} d_{x_1^2-x_2^2} \right\} - \sum_{k=3}^n \frac{1}{\sqrt{2k(k-1)}} d_{x_k^2} \quad (88)$$

$m \geq 5, \quad n \geq 3$

$$\chi_{n,m} = \frac{1}{\sqrt{2n}}s + (-1)^{m-1} \frac{1}{\sqrt{2}}p_{x_l} + \sqrt{\frac{l-1}{2l}} d_{x_l^2} - \sum_{k=l+1}^n \frac{1}{\sqrt{2k(k-1)}} d_{x_k^2} \quad (89)$$

sp^n 系列と $sp^n d^{n-1}$ 系列の混成原子軌道の角度部分について、形の要素(Vertex, Edge, Face, Cell) で示し、表とした。形の要素 (Vertex, Edge, Face, Cell) それぞれについて、 n 次元空間との関係を一般式で表した。

その結果、 sp^n 系列の混成原子軌道は n 次元空間の n -Simplex (表4) と、 $sp^n d^{n-1}$ 系列の混成原子軌道は n 次元空間の n -Cross Polytope (表5) と対応することを発見し、可視化によって表現した。

表 4. n 次元空間の sp^n 混成原子軌道と n -Simplex



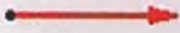
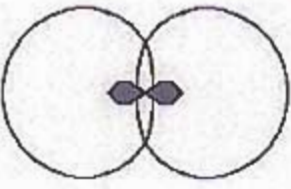

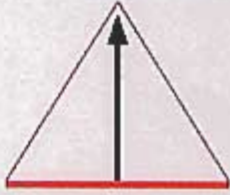
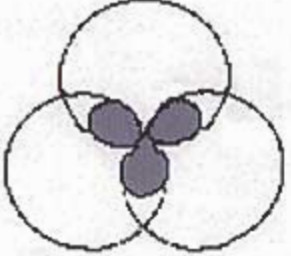
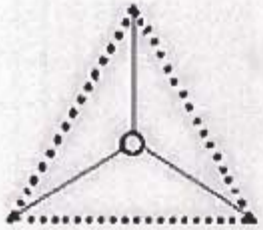
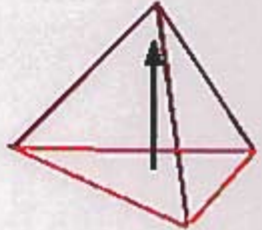
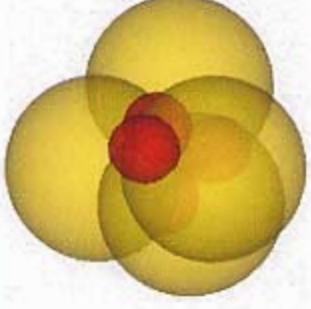
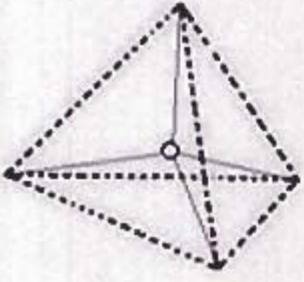
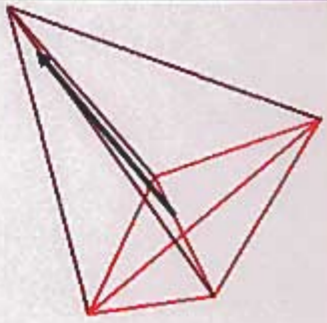



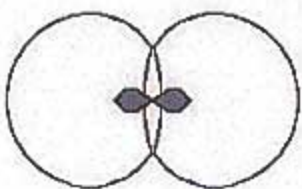

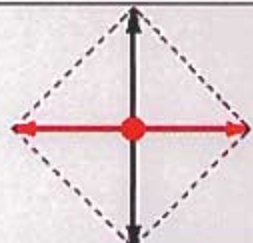
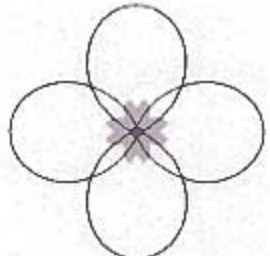
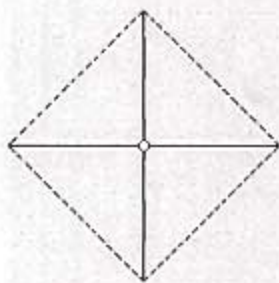
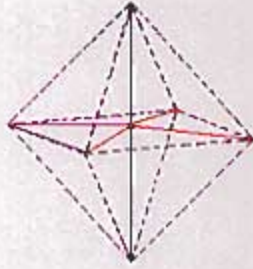
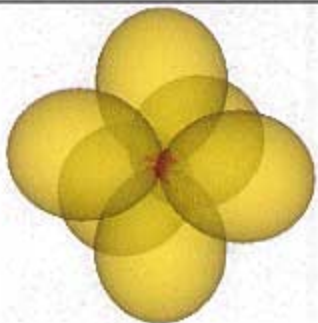
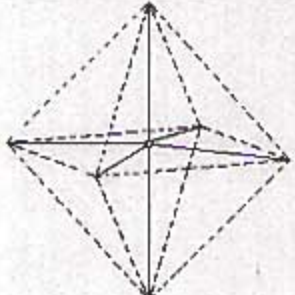
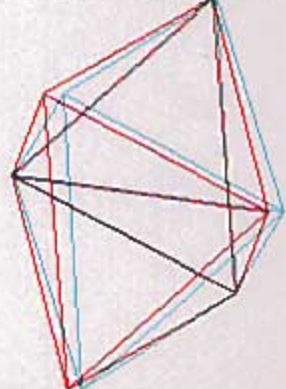
n 次元空間	sp^n 混成原子軌道	n -Simplex	n 次元空間から $n+1$ 次元空間への拡張
0			
1			
2			
3			

表 5. n 次元空間の $sp^n d^{n-1}$ 混成原子軌道と n -Cross Polytope

n 次元空間	$sp^n d^{n-1}$ 混成原子軌道	n -Cross Polytope	n 次元空間から $n+1$ 次元空間への拡張
0			
1			
2			
3			

謝辞

本博士論文のための研究を遂行するにあたり，多くの方々のご援助並びにご指導を賜りました。

時田澄男（埼玉大学教授）

放送大学で時田先生の量子化学の授業を受講してことをきっかけに原子に関する研究に携わることになりました。博士後期過程入学前より全面的にご指導賜りました。博士後期過程入学後，研究と仕事との両立が困難なときにも，研究内容にとどまらず，多岐に渡ってさまざまな場面でご教授いただき，本博士論文のための研究が遂行することができました。心より感謝申し上げます。

前川仁（埼玉大学教授），野口文雄（埼玉大学助教授），古閑二郎（埼玉大学教授）

副指導教官並びに審査教官として，全般にわたって，貴重な助言を賜りました。深く感謝いたします。

細矢治夫（お茶の水女子大学名誉教授）

4次元空間を含む n 次元空間の原子軌道の研究に導いてくださいました。実世界ではない4次元空間を含む高次元空間の研究を行うにあたって，数学的な解釈を中心に，全面的なご指導を賜り， n 次元空間の原子軌道の見識を深めることができました。また，学外指導教官として，全般にわたって，貴重な助言を賜りました。深く感謝いたします。

西本吉助（大阪市立大学名誉教授）

ご多忙にもかかわらず、研究会の際には、大阪より駆けつけて下さり、常に貴重な助言を頂きました。また、先生ご自身が体調不調の際にも、私の研究の進捗状況に心を砕き、多くの助言を頂きました。西本先生のご指導のおかげで、量子化学の見識を深めることができました。深く感謝いたします。

東千秋（放送大学助教授）

研究を実施するにあたって、全般にわたって貴重な助言およびご支援を頂きました。深く感謝いたします。

時田那珂子（放送大学）

研究を実施するにあたって、全般にわたって多くの助言およびご支援を頂きました。深く感謝いたします。

太刀川達也（埼玉大学助手）

研究を実施するにあたって、多くの助言およびご支援を頂きました。深く感謝いたします。

杉山孝雄（埼玉大学技師）

研究を実施するにあたって、多大なご支援およびご助力を頂きました。深く感謝いたします。

中村恵子（埼玉大学）

研究を実施するにあたって、多大なご支援およびご助力を頂きました。深く感謝いたします。

渡辺智博（立教新座中学校・高等学校教諭）

研究を実施するにあたって、ご支援を頂きました。深く感謝いたします。

古後義也（日本化薬株式会社）

研究を実施するにあたって、多くの助言およびご支援を頂きました。深く感謝いたします。

柳田光広（日本曹達株式会社）

研究を実施するにあたって、多くの助言およびご支援を頂きました。深く感謝いたします。

最後に、常に愛情を持って見守り、種々の犠牲を強いたのにもかかわらず、理解し、協力してくれた母・木戸富美江に対して、深い感謝の念をここに記します。