

原子軌道の角部分に関する新しい可視化方法の研究

時田 澄男^{a*}, 木戸 冬子^a, 杉山 孝雄^a, 細矢 治夫^b

^a 埼玉大学工学部応用化学科, 〒 338-8570 浦和市下大久保 255

^b お茶の水女子大学理学部情報科学科, 〒 112-8610 文京区大塚 2-1-1

*e-mail: tokita@apc.saitama-u.ac.jp

(Received: April 7, 2000; Accepted for publication: June 20, 2000; Published on Web: November 20, 2000)

原子軌道関数は, r, θ, φ を極座標とすると, 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, 角部分 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ の積で表される. 角度 θ, φ のみに依存する角部分は, 球面調和関数として $Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\varphi)$ の式で表わすことができる. 角部分には, 波動関数の対称性に関する情報が全て含まれるため, 重要である. われわれは, AVS (Application Visualization System) というソフトウェアの等値曲面表示技術を用いて, 原子軌道の角部分の数式を可視化する新しい方法を研究した. 本方法では, $Y_{l,m}(\theta, \varphi) \cdot r$ はデカルト座標の $[(x, y, z)]$ 系に変換可能であることに注目し, $Y_{l,m}(\theta, \varphi) / r(x, y, z)$ の値を, $40 \times 40 \times 40$ の格子点に対して求めて, その等値曲面を描くことで, 角部分表示を実現する. 本研究では, $Y_{0,0}(\theta, \varphi), Y_{1,0}(\theta, \varphi), Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi), Y_{2,0}(\theta, \varphi), Y_{2,\pm 1}(\theta, \varphi), Y_{2,\pm 2}(\theta, \varphi)$ について, 3次元の角部分の数式を可視化し, これまでと同等の表示が得られることを確認した. また, 本方法は4次元を超える原子軌道の角部分の可視化にも適用でき, 拡張性が高いことを確認した.

キーワード: Atomic Orbital, Angular Part, Four-Dimensional Atomic Orbital, Isosurface, AVS

1 序論

原子軌道がどのような関数であるかを直感的に表現するために, 可視化が行われる. 原子軌道の可視化は, 角部分のみの方が動径部分を含むより計算が容易であるため, 初期の量子化学 [1, 2] や物理化学 [3] の教科書などで用いられていた. 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数式の可視化が一般的である. しかしながら, 本文中で述べるような角部分の重要な性質から, 現在でも使用される例が少なくない [4–23]. また, 角部分の特徴に着目し, グラフ理論的に解析した研究も近年報告されている [24].

著者の一人細矢は, 非対称なパスカルの三角形を用いて, 2次元から4次元以上を含む n 次元の原子軌道の数式を, 角部分の数式と動径部分 (r のべき乗) の積で報告している [25]. われわ

れは、この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ための基礎として、AVS [26]の等値曲面表示技術を用いた新しい方法について検討したので報告する。

2 ハードウェアとソフトウェア

2.1 ハードウェア

本研究では、AVSの動作環境としてシリコングラフィックス社のEGWS (Engineering Graphic WorkStation)であるIRIS INDIGO R4000 XS24Zを使用し、データファイルの作成や画像データの変換はDOS/V機と呼ばれるPersonal Computer (Pentium MMX 233 MHz, Memory 96 Mbytes)でWindows 98上で行った。ただし、AVSは、Personal Computerでも動作可能になっており、一部の作業はここで行った。

2.2 可視化ソフトウェア

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 [27, 28]やMaple V[29]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[30]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。

2.3 フィールドデータの作成

AVSで等値曲面を表示するために、フィールドデータ[31]と呼ばれるデータファイルを用いた[32]。フィールドデータは、拡張子が“.fld”で表されるデータ構造を定義するフィールドファイルと実際のデータが格納されたデータファイルで構成される。データファイルは、フィールドファイル内で「file =」として指定されるファイルに記述される。データファイルは、ASCIIとBinary両方の形式が利用可能だが、本研究では、データのチェックが容易なASCIIを選択した。ASCIIの場合、Binaryと比較してデータサイズが大きくなるが、本研究で使用した40×40×40格子のデータの場合、約800 Kbytesとフロッピーディスク1枚に納まる大きさになった。Table 1に本研究で使用したフィールドファイルを示す。

また、角部分を表示するためのデータファイル作成にあたっては、LSI C-86 [33]を使用して、軌道別に出力用プログラムを作成した。このプログラムは、格子数、最大値、最小値、出力ファイル名をパラメータとして与えることにより、任意のサイズのデータファイルが作成できる。

1. 「#AVS field file #」は、AVSのフィールドファイルであることを宣言する。構造が格子であるデータファイルには、必ず1行目にこの固定宣言文が必要である。また、2行目以降で#ではじまる行は、全てコメント行として無視される。
2. 「ndim」は、計算空間での次元数

Table 1. Field data for AVS

```
#AVS field file #
#this is a header file for a field to be
#used in conjunction with the build a field
module of AVS
#
ndim = 3
dim1 = 40
dim2 = 40
dim3 = 40
nspace = 3
veclen = 1
data = float
field = uniform
file = /usr/AVS/A_work/ang_s.dat filetype =
ascii
```

3. 「dim1」は、 x 方向の格子数
4. 「dim2」は、 y 方向の格子数
5. 「dim3」は、 z 方向の格子数
6. 「nspace」は、計算空間に対応する物理空間の次元数を定義する。例えば、格子点の座標値を x, y の2次元座標で定義するときは「nspace = 2」となるが、 x, y, z の3次元座標で定義するときは「nspace = 3」となる。
7. 「veclen」は、格子点に存在するデータ成分の数
8. 「data」は、データの型で、この場合は浮動小数点 (float)
9. 「field」は、物理空間にマッピングする時の座標情報を定義する。「uniform」は等間隔の直交格子を示し、通常は座標値を持たない。
10. 「file」以下には、格子点上のデータを記述したデータファイルの名前をディレクトリ名とともに記述する。
11. 「filetype」には、データファイルの形式 (ascii または binary) を指定する。

2.4 ネットワークの作成

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。Figure 1に本研究で使用したネットワークを示す。

Figure 1の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

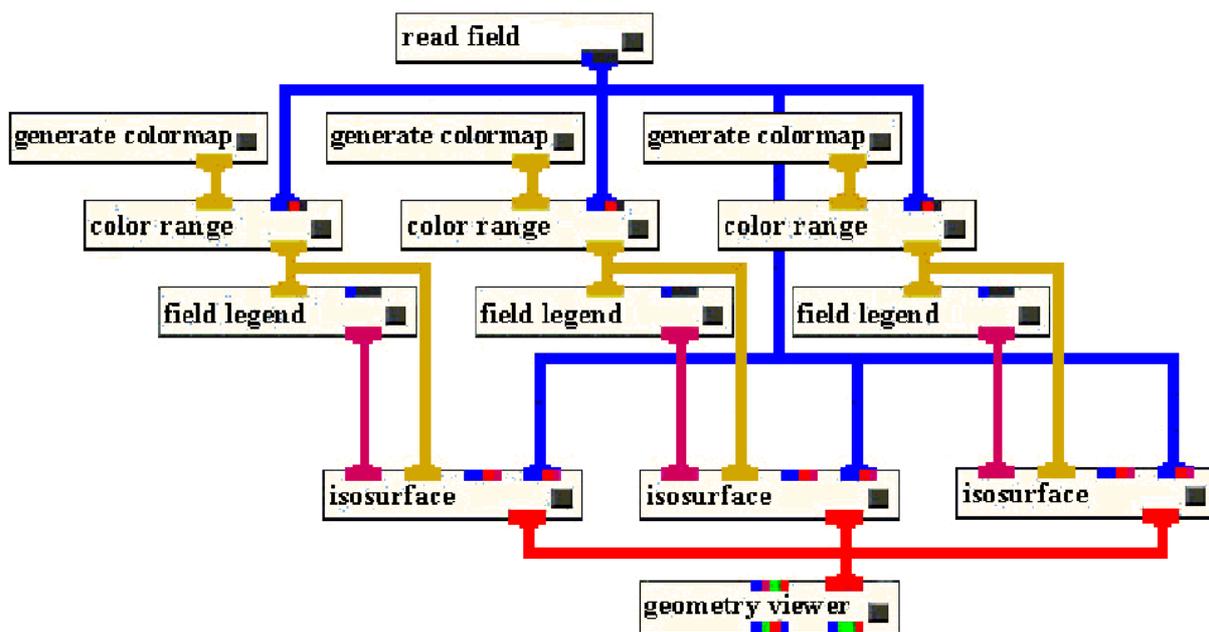


Figure 1. Network for AVS.

を3種の異なる色で表現した。

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。

2.5 画像データの保存

AVSで出力された画像データは, XWD (X Window Dump) コマンドで xwd 形式 [34] で保存し, さらに Personal Computer で汎用的に使用が可能なように, RASTRN [35] を用いて jpeg 形式 [36] に変換した。

3 方法および結果

水素原子の電子の状態は Schrödinger の波動方程式で表される。この方程式を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 χ は原子軌道と呼ばれる [37]。自然数に限定される整数 n は, エネルギー順位 $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$ を定める量子数である。原子軌道には, 節面 (nodal plane, 原子軌道の符号がその両側で変化する面) 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 $R_{n,l}(r)$ と角部分 $\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\varphi)$ の積

で表される (式 (1)) .

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

式 (1) の右辺の $\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\varphi)$ は、角度 (θ, φ) のみに依存する . これを球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ として式 (2) のように表す . $Y_{l,m}$ すなわち $\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\varphi)$ を波動関数の角部分という .

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

角部分の節面の数は l に等しい .

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 \overline{OP} が定まる (Figure 2) . 水素原子の原子軌道の角部分表示とは、この動径ベクトル上の点 P と原点 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 [3] .

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

式 (2) において、

$$\Theta_{l,m}(\theta) = -1^{(m+|m|)/2} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) \quad (l=0,1,2,\dots, m=-l,-l+1,\dots,l-1,l) \quad (4)$$

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

である [11] . また、デカルト座標と極座標の関係は、式 (6), (7), (8) となる .

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

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

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

Figure 3 のベクトル \overline{OP} の方向にある任意の点 S のデカルト座標を x, y, z とし、点 $S(x, y, z)$ と原点 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、Figure 3 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 (2) 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を作成し, その等値曲面を描くことで従来の角部分表示と同等に作図が行われることがわかる .

実際の角部分表示では, 式 (2) 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 .

以下に, 実際に本方法を用いて作成した角部分表示結果を示すとともに, その結果を考察する .

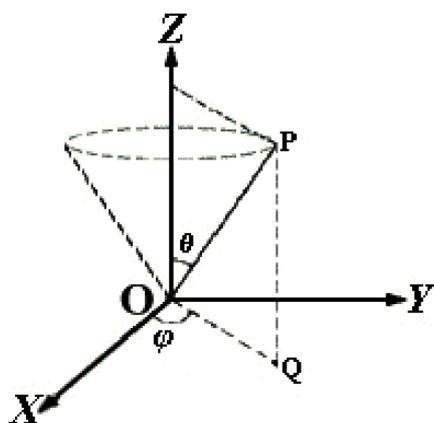


Figure 2. Relationship between (r, θ, φ) polar coordinate and vector \overline{OP} .

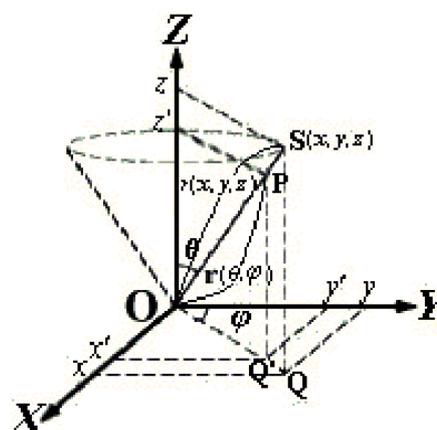


Figure 3. Relationship between $S(x, y, z)$ on vector \overline{OP} and $r(x, y, z)$.

3.1 $Y_{0,0}(\theta, \varphi)$ の場合 (s 軌道)

式 (2) より, 式 (13) が得られる .

$$Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \Theta_{0,0}(\theta)\Phi_0(\varphi) = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \quad (13)$$

式 (13) は, θ と φ によらず一定値となる . すなわち $\Theta_{0,0}(\theta)$ と $\Phi_0(\varphi)$ の積が一定となり, 球対称の図が書けることが予測できる . 式 (9) から AVS で可視化すべき式 (14) が得られる .

$$\frac{|Y_{0,0}(\theta, \varphi)|}{r(x, y, z)} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{r} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}r} \quad (14)$$

式 (14) から, Figure 4 のように球対称で節面のない表示が得られる .

s 軌道の動径部分を含む表示では, $n-1$ で決まる球形の節面が存在する . しかし, 角部分表示では, $l=0$ であるから, 節面が存在しないことが理解できる .

$$R_{1,0}(r)\Theta_{0,0}(\theta)\Phi_0(\varphi) = 2\exp(-r) \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\exp(-r) \quad (15)$$

式 (15) は, 式 (13) に $R_{1,0}(r)$ を乗じたもの (1s 軌道) である . この場合は, n に依存する節面が無い ($n-1=0$) ので, 角部分の場合と同じ球対称となる .

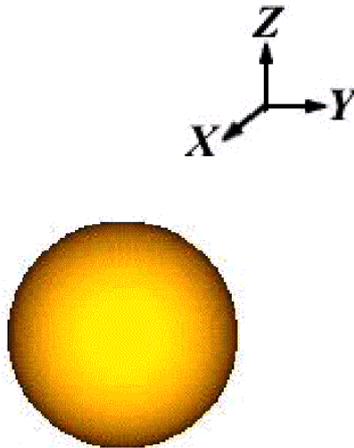


Figure 4. Angular part of $Y_{0,0}(\theta, \varphi)$ from the equation(14).

3.2 $Y_{1,0}(\theta, \varphi), Y_{1, \pm 1}(\theta, \varphi)$ の場合 (p 軌道)

前述したように s 軌道は, 全ての節面が球形である . しかし, p 軌道の場合は異なる .

3.2.1 $Y_{1,0}(\theta, \varphi)$ の場合 (p_z 軌道)

式 (2) と式 (8) より, 式 (16) が得られる .

$$Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \Theta_{1,0}(\theta)\Phi_0(\varphi) = \frac{\sqrt{6}}{2}\cos\theta \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\cos\theta = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{r\cos\theta}{r} = \frac{\sqrt{3}z}{2\sqrt{\pi}r} \quad (16)$$

式 (16) より, OP_1 と OP_2 は, それぞれ式 (17), (18) となる .

$$OP_1 = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}|\cos\theta| \quad (17)$$

$$OP_2 = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \quad (18)$$

$$\therefore \frac{OP_1}{OP_2} = |\cos\theta| \quad (19)$$

$$\therefore \angle OP_1P_2 = \angle R \quad (20)$$

以上から， OP_1P_2 を満足する xz 平面上の図形は円である．従って，原点で接する 2 つの球を重ねた図が得られることが理解できる (Figure 5 参照) ．

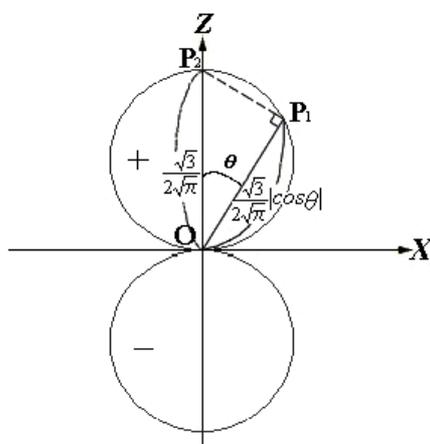


Figure 5. Cross section of xz -plane of angular part $Y_{1,0}(\theta, \varphi)$ (16).

式 (9) から，AVS の等値曲面技術を用いて可視化すべき式 (21) が得られる．

$$\frac{|Y_{1,0}(\theta, \varphi)|}{r(x, y, z)} = \frac{\sqrt{3}z}{2\sqrt{\pi}r} \cdot \frac{1}{r} = \frac{\sqrt{3}z}{2\sqrt{\pi}r^2} \quad (21)$$

式の右辺には， z しか含まれていないため， z 軸方向に広がり原点で接する z 軸対称の 2 つの球となる．節面は $z = 0$ の xy 平面となる (Figure 6(a)) ．

式 (21) に $R_{2,1}(r)$ を乗じるとの $2p_z$ 軌道の式 (22) が得られる．

$$R_{2,1}(r)\Theta_{1,0}(\theta)\Phi_0(\varphi) = \frac{1}{2\sqrt{6}}r \exp\left(-\frac{r}{2}\right) \cdot \frac{\sqrt{3}z}{2\sqrt{\pi}r} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{r}{2}\right) z \quad (22)$$

この式には， \exp 項が含まれる．動径部分を含む場合には，この \exp 項に影響されて，等値曲面は原点 O で接触しないアレイ型となる．しかし，式 (16) との比較から理解できるように，節面は同じ xy 平面となる．また， $n=3$ 以上の動径部分を含む式の場合には， n の増加に従って原点を中心に描かれる球形節面が 1 ずつ増え，等値曲面が分割される．

3.2.2 $Y_{1, \pm 1}(\theta, \varphi)$ の場合 (p_x 軌道， p_y 軌道)

波動関数の角部分 (球面調和関数) は， $m = 0$ の場合，複素関数となる．この場合には， $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ と $Y_{l,-m}(\theta, \varphi)$ の 2 つの関数から一次結合により，等価な実数値を持つ関数 $Y_{l,m}^+(\theta, \varphi)$ (式 (23)) と $Y_{l,m}^-(\theta, \varphi)$ (式 (24)) を得て，これらを新たに原子軌道の角部分とする [19] ．

$$Y_{l,m}^+(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{l,m} + Y_{l,-m}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\Theta_{l,m} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (e^{im\varphi} + e^{-im\varphi}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\Theta_{l,m} \cos m\varphi \quad (23)$$

$$Y_{l,m}^-(\theta, \varphi) = \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_{l,m} - Y_{l,-m}) = \frac{1}{i\sqrt{2}}\Theta_{l,m} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (e^{im\varphi} - e^{-im\varphi}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\Theta_{l,m} \sin m\varphi \quad (24)$$

$Y_{1, \pm 1}(\theta, \varphi)$ の場合, 式 (23), (24) から式 (25), (26) が得られる .

$$Y_{1,1}^+(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta \cos \varphi = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{r \sin \theta \cos \varphi}{r} = \frac{\sqrt{3}x}{2\sqrt{\pi}r} \quad (25)$$

$$Y_{1,1}^-(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta \sin \varphi = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{r \sin \theta \sin \varphi}{r} = \frac{\sqrt{3}y}{2\sqrt{\pi}r} \quad (26)$$

式 (9), (25) から AVS の等値曲面技術を用いて可視化すべき式 (27) が得られる .

$$\frac{|Y_{1,1}^+(\theta, \varphi)|}{r(x, y, z)} = \frac{\sqrt{3}x}{2\sqrt{\pi}r} \cdot \frac{1}{r} = \frac{\sqrt{3}x}{2\sqrt{\pi}r^2} \quad (27)$$

式 (27) から (b) が得られる . 式の右辺には, x しか含まれていないため, x 方向に広がり原点で接する x 軸対称の 2 つの球となる . 節面は $x = 0$ の yz 平面となる .

式 (9), (26) から AVS の等値曲面技術を用いて可視化すべき式 (28) が得られる .

$$\frac{|Y_{1,1}^-(\theta, \varphi)|}{r(x, y, z)} = \frac{\sqrt{3}y}{2\sqrt{\pi}r} \cdot \frac{1}{r} = \frac{\sqrt{3}y}{2\sqrt{\pi}r^2} \quad (28)$$

式 (28) から (c) が得られる . 式の右辺には, y しか含まれていないため, y 方向に広がり原点で接する y 軸対称の 2 つの球となる . 節面は $y = 0$ の xz 平面となる .

(a), 6(b), 6(c) と対応する式とを比較すると, 対称の中心となる軸が異なる以外は, 同じであることがわかる .

式 (25) に $R_{2,1}(r)$ を乗じると $2p_x$ 軌道の式 (29) が得られる .

$$R_{2,1}(r)Y_{1,1}^+(\theta, \varphi) = \frac{1}{2\sqrt{6}} r \exp\left(-\frac{r}{2}\right) \cdot \frac{\sqrt{3}x}{2\sqrt{\pi}r} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{r}{2}\right) x \quad (29)$$

式 (26) に $R_{2,1}(r)$ を乗じると $2p_y$ 軌道の式 (30) が得られる .

$$R_{2,1}(r)Y_{1,1}^-(\theta, \varphi) = \frac{1}{2\sqrt{6}} r \exp\left(-\frac{r}{2}\right) \cdot \frac{\sqrt{3}y}{2\sqrt{\pi}r} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{r}{2}\right) y \quad (30)$$

式 (29), (30) には, \exp 項が含まれる . 動径部分を含む場合には, この \exp 項に影響されて, 等値曲面は原点 O で接触しないアレイ型となる . しかし, 対応する式の比較から理解できるように, 節面は角部分と同じ xz 平面または yz 平面になる . また, $n=3$ 以上の動径部分を含む式の場合には, n の増加に従って原点を中心に描かれる球形節面が 1 ずつ増え, 等値曲面が分割される .

3.3 $Y_{2,0}(\theta, \varphi), Y_{2, \pm 1}(\theta, \varphi), Y_{2, \pm 2}(\theta, \varphi)$ の場合 (d 軌道)

3.3.1 $Y_{2,0}(\theta, \varphi)$ の場合

式 (2) より式 (31) が得られる .

$$\begin{aligned} Y_{2,0}(\theta, \varphi) &= \Theta_{2,0}(\theta)\Phi_0(\varphi) = \frac{\sqrt{10}}{4}(3\cos^2\theta - 1) \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} = \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}}(3\cos^2\theta - 1) \\ &= \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} \cdot \frac{3r^2\cos^2\theta - r^2}{r^2} = \frac{\sqrt{5}(3r^2\cos^2\theta - r^2)}{4\sqrt{\pi}r^2} = \frac{\sqrt{5}(3z^2 - r^2)}{4\sqrt{\pi}r^2} \end{aligned} \quad (31)$$

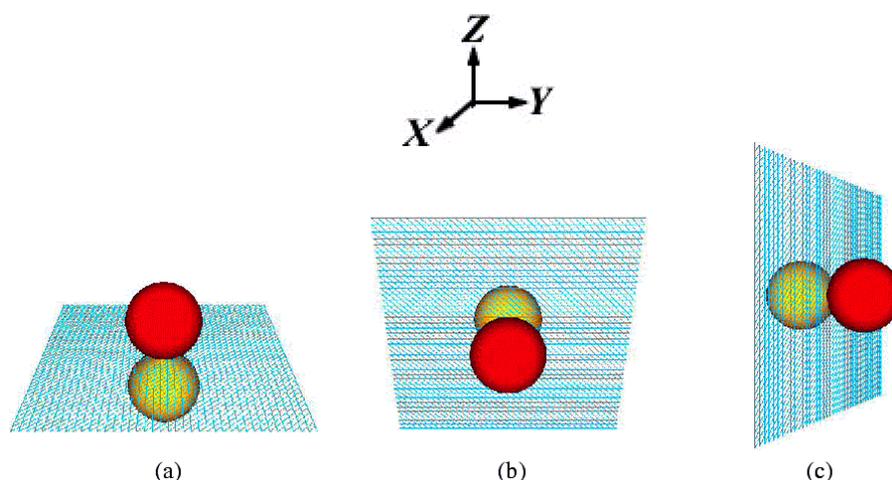


Figure 6. Angular part of $Y_{l,m}(\theta, \phi)$: (a) $Y_{1,0}(\theta, \phi)$ from equation (21); (b) $Y_{1,+1}(\theta, \phi)$ from equation (27); (c) $Y_{1,-1}(\theta, \phi)$ from equation (28).

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 (32) が得られる。

$$\frac{|Y_{2,0}(\theta, \phi)|}{r(x, y, z)} = \frac{\sqrt{5}(3z^2 - r^2)}{4\sqrt{\pi}r^2} \cdot \frac{1}{r} = \frac{\sqrt{5}(3z^2 - r^2)}{4\sqrt{\pi}r^3} \quad (32)$$

式 (31) 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 Figure 7(a) が得られる。また、この図は、3つの lobe が原点 O で接する形となっていることが理解できる。節面の角度は、式 (32) を 0 とおくことにより、以下のようにして求められる ($\theta=54.7$, $\theta=125.3$)。

$$\begin{aligned} 3r^2 \cos \theta - r^2 &= 0 \\ r^2(3 \cos^2 \theta - 1) &= 0 \\ 3 \cos^2 \theta - 1 &= 0 \\ 3 \cos^2 \theta &= 1 \\ \cos^2 \theta &= \frac{1}{3} \\ \cos \theta &= \pm \sqrt{\frac{1}{3}} \end{aligned} \quad (33)$$

式 (31) に $R_{3,2}(r)$ を乗じると $3d_{3z^2-r^2}$ 軌道の式 (34) が得られる。

$$\begin{aligned} R_{3,2}(r)\Theta_{2,0}(\theta)\Phi_0(\phi) &= \frac{4}{81\sqrt{30}}r^2 \exp\left(-\frac{r}{3}\right) \cdot \frac{\sqrt{5}(3z^2 - r^2)}{4\sqrt{\pi}r^2} \\ &= \frac{4}{81\sqrt{6\pi}} \exp\left(-\frac{r}{3}\right) (3z^2 - r^2) \end{aligned} \quad (34)$$

この式は、 \exp 項を含み、3つの lobe は角部分表示のように原点 O に接触しない。しかし、式 (31) との比較から理解できるように、節面は角部分と同じになる。また、 $n=4$ 以上の動径部分を含む式の場合には、 n の増加に従って原点を中心に描かれる球形節面が 1 ずつ増え、等値曲面が分割される。

3.3.2 $Y_{2, \pm 1}(\theta, \varphi), Y_{2, \pm 2}(\theta, \varphi)$ の場合

$Y_{2, \pm 1}$ の場合, 式 (23), (24) から, 式 (35), (36) が得られる .

$$\begin{aligned} Y_{2,1}^+(\theta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \Theta_{2,1} \cos \varphi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi \\ &= \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{r \sin \theta \cos \varphi \cdot r \cos \theta}{r^2} = \frac{\sqrt{15}xz}{2\sqrt{\pi}r^2} \end{aligned} \quad (35)$$

$$\begin{aligned} Y_{2,1}^-(\theta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \Theta_{2,1} \sin \varphi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \\ &= \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{r \sin \theta \sin \varphi \cdot r \cos \theta}{r^2} = \frac{\sqrt{15}yz}{2\sqrt{\pi}r^2} \end{aligned} \quad (36)$$

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 (37), (38) が得られる .

$$\frac{|Y_{2,1}^+(\theta, \varphi)|}{r(x, y, z)} = \frac{\sqrt{15}xz}{2\sqrt{\pi}r^2} \cdot \frac{1}{r} = \frac{\sqrt{15}xz}{2\sqrt{\pi}r^3} \quad (37)$$

$$\frac{|Y_{2,1}^-(\theta, \varphi)|}{r(x, y, z)} = \frac{\sqrt{15}yz}{2\sqrt{\pi}r^2} \cdot \frac{1}{r} = \frac{\sqrt{15}yz}{2\sqrt{\pi}r^3} \quad (38)$$

$Y_{2, \pm 2}(\theta, \varphi)$ の場合, 式 (23), (24) から, 式 (39), (40) が得られる .

$$\begin{aligned} Y_{2,2}^+(\theta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \Theta_{2,2} \cos 2\varphi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta \cos 2\varphi = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) \\ &= \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi - \sin^2 \theta \sin^2 \varphi = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \cdot \frac{r^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi - r^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi}{r^2} \\ &= \frac{\sqrt{15}(x^2 - y^2)}{4\sqrt{\pi}r^2} \end{aligned} \quad (39)$$

$$\begin{aligned} Y_{2,2}^-(\theta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \Theta_{2,2} \sin 2\varphi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta \sin 2\varphi = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \cdot 2 \sin \varphi \cos \varphi \\ &= \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} 2 \sin \theta \sin \varphi \cdot \sin \theta \cos \varphi = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{r \sin \theta \sin \varphi \cdot r \sin \theta \cos \varphi}{r^2} \\ &= \frac{\sqrt{15}xy}{2\sqrt{\pi}r^2} \end{aligned} \quad (40)$$

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 (41), (42) が得られる .

$$\frac{|Y_{2,2}^+(\theta, \varphi)|}{r(x, y, z)} = \frac{\sqrt{15}(x^2 - y^2)}{4\sqrt{\pi}r^2} \cdot \frac{1}{r} = \frac{\sqrt{15}(x^2 - y^2)}{4\sqrt{\pi}r^3} \quad (41)$$

$$\frac{|Y_{2,2}^-(\theta, \varphi)|}{r(x, y, z)} = \frac{\sqrt{15}xy}{2\sqrt{\pi}r^2} \cdot \frac{1}{r} = \frac{\sqrt{15}xy}{2\sqrt{\pi}r^3} \quad (42)$$

式 (37), (38), (41), (42) から, 直交する 2 つの平面の節面を持ち, 原点 O で接する Figure 7(b), 7(c), 7(d), 7(e) が得られる .

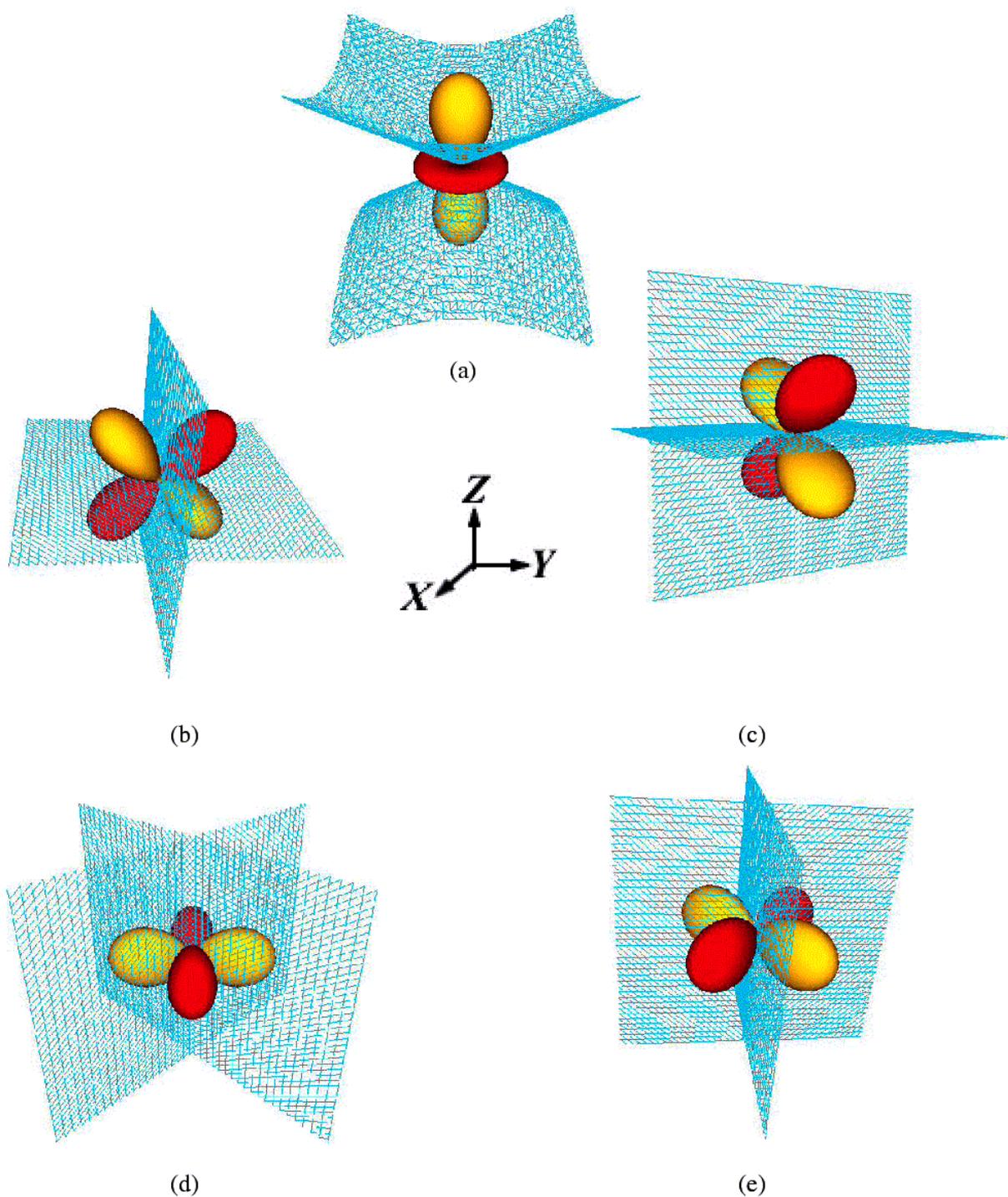


Figure 7. Angular part of $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$: (a) $Y_{2,0}(\theta, \varphi)$ from equation (32); (b) $Y_{2,+1}(\theta, \varphi)$ from equation (37); (c) $Y_{2,-1}(\theta, \varphi)$ from equation (38); (d) $Y_{2,+2}(\theta, \varphi)$ from equation (41); (e) $Y_{2,-2}(\theta, \varphi)$ from equation (42).

式 (35) に $R_{3,2}(r)$ を乗じると $3d_{xz}$ 軌道の式 (43) が得られる .

$$R_{3,2}(r)Y_{2,1}^+ = \frac{4}{81\sqrt{30}}r^2 \exp\left(-\frac{r}{3}\right) \cdot \frac{\sqrt{15}xz}{2\sqrt{\pi}r^2} = \frac{2}{81\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{r}{3}\right) xz \quad (43)$$

式 (36) に $R_{3,2}(r)$ を乗じると $3d_{yz}$ 軌道の式 (44) が得られる .

$$R_{3,2}(r)Y_{2,1}^- = \frac{4}{81\sqrt{30}}r^2 \exp\left(-\frac{r}{3}\right) \cdot \frac{\sqrt{15}yz}{2\sqrt{\pi}r^2} = \frac{2}{81\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{r}{3}\right) yz \quad (44)$$

式 (39) に $R_{3,2}(r)$ を乗じると $3d_{x^2-y^2}$ 軌道の式 (45) が得られる .

$$R_{3,2}(r)Y_{2,2}^+ = \frac{4}{81\sqrt{30}}r^2 \exp\left(-\frac{r}{3}\right) \cdot \frac{\sqrt{15}(x^2-y^2)}{4\sqrt{\pi}r^2} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{r}{3}\right) (x^2-y^2) \quad (45)$$

式 (40) に $R_{3,2}(r)$ を乗じると $3d_{xy}$ 軌道の式 (46) が得られる .

$$R_{3,2}(r)Y_{2,2}^- = \frac{4}{81\sqrt{30}}r^2 \exp\left(-\frac{r}{3}\right) \cdot \frac{\sqrt{15}xy}{2\sqrt{\pi}r^2} = \frac{2}{81\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{r}{3}\right) xy \quad (46)$$

式 (43), (44), (45), (46) は, しかし, 対応する式との比較から理解できるように, 節面は角部分と同じ直交する 2 つの平面になる . また, $n=4$ 以上の動径部分を含む式の場合には, n の増加に従って原点を中心に描かれる球形節面が 1 ずつ増え, 等値曲面が分割される .

以上から, われわれの考案した方法で, 3 次元の角部分の表示が得られることがわかった .

また, 可視化結果から, 角部分には波動関数の対称性に関する情報が全て含まれることを, 確認した .

3.4 4 次元原子軌道の可視化

細矢は, 2 次元から 5 次元の原子軌道を角部分と動径部分 r のべき乗の積の数式で報告している . われわれは, 前述した新しい可視化方法を, 4 次元の原子軌道の表示に応用した [25] .

3 次元と 2 次元の関係を考える場合, 2 次元の物体は 3 次元の物体について一定の条件を与えたものである . 例えば, 3 次元の (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, xz 平面上の断面 (2 次元) の図を得ることができる . これは, 3 次元の物体の射影 (3 次元の断面としての 2 次元平面) を見ていることを表す . つまり, 3 次元の原子軌道を一定の面で切断すると, その断面 (射影) は 2 次元となる .

式 (47) と細矢の 3 次元の $3d_{3z^2-r^2}$ 軌道の式 (48) から角部分の式 (49) を得る .

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad (47)$$

$$Yr^2 = 3z^2 - r^2 \quad (48)$$

$$Y = \frac{3z^2 - r^2}{r^2} \quad (49)$$

さらに, 式 (9) と式 (49) から AVS の等値曲面技術を用いて可視化すべき式 (50) を得る .

$$\frac{Y}{r(x, y, z)} = \frac{3z^2 - r^2}{r^2} \cdot \frac{1}{r} = \frac{3z^2 - r^2}{r^3} \quad (50)$$

Figure 8 に、式 (50) の z が一定という条件下での切断面を示した。この図は、3次元の $d_{3z^2-r^2}$ 軌道の角部分について、2次元平面上の1つの性質を表している。また、式 (28) との比較から、Figure 7(a) と Figure 8 は相似の関係にあり、同じ d 軌道の角部分を表していることが理解できる。

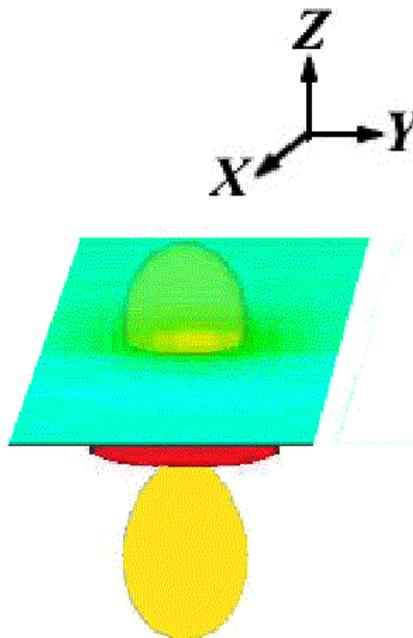


Figure 8. Cross section of angular part of $3d_{3z^2-r^2}$ ($z=\text{const.}$).

2次元が3次元の射影であることと同様に、4次元の射影は3次元である。従って、ある一定条件を与えることにより、その条件下での4次元の断面(立体)を3次元上の立体として見ることが出来る。

いま、式 (51) と4次元の d 軌道の式 (52) から角部分の式 (53) を得る。

$$r^2 = w^2 + x^2 + y^2 + z^2 \quad (51)$$

$$\begin{aligned} Yr^2 &= w^2 + x^2 + y^2 - 3z^2 \\ &= w^2 + x^2 + y^2 + z^2 - 4z^2 = r^2 - 4z^2 \end{aligned} \quad (52)$$

$$Y = \frac{r^2 - 4z^2}{r^2} \quad (53)$$

さらに、式 (9) と式 (53) から、式 (54) を得る。

$$\frac{Y}{r(x,y,z)} = \frac{r^2 - 4z^2}{r^2} \cdot \frac{1}{r} = \frac{r^2 - 4z^2}{r^3} \quad (54)$$

式 (54) に $w = 0$ という条件を与え、AVS の等値曲面表示を用いて、 xyz 座標上の3次元の立体としてこの式を描いた (Figure 9)。この図の節面の角度は、式 (53) を0とおくことにより、以下の

ようにして求められる ($\theta=60, \theta=120$) .

$$\begin{aligned}r^2 - 4z^2 &= 0 \\r^2 - 4r^2 \cos^2 \theta &= 0 \\r^2(1 - 4 \cos^2 \theta) &= 0 \\1 - 4 \cos^2 \theta &= 0 \\\cos^2 \theta &= \frac{1}{4} \\\cos \theta &= \pm \frac{1}{2}\end{aligned}\tag{55}$$

Figure 9 は, 4 次元の d 軌道の角部分について, 3 次元上での 1 つ形をあらわしている . また, この図は, Figure 7(a) で示した 3 次元の d 軌道の 1 つと位相幾何 (topology) 的に同じであることが確認できる . しかし, Figure 9 と Figure 7(a) では, 節面の角度が異なる . この角度の違いは, Figure 9 が 4 次元の d 軌道の角部分を 3 次元上の射影を表示しており, 3 次元の d 軌道の角部分表示ではないことを示している .

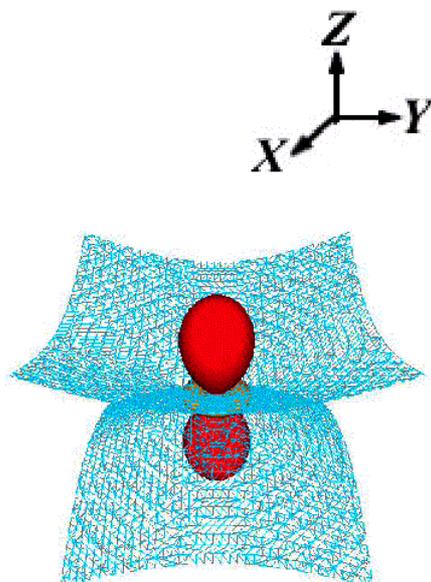


Figure 9. Three-dimensional representation of 4-dimensional atomic orbital (53) under the condition of $w=0$.

4 結論

われわれの考案した方法を用いることで, 3 次元および 4 次元の角部分の数式を可視化できることを確認できた . 本方法は次元の制限を受けないため, 4 次元を超える次元の数式も扱えることができるために, 拡張性が高い .

参考文献

- [1] 水島三一郎, 長倉三郎, 量子化学, 岩波書店 (1959).
- [2] J. N. Murrell, S. F. A. Kettle, J. M. Tedder, 神田慶也, 量子化学, 廣川書店 (1973).
- [3] W. J. Moore, *Physical Chemistry*, Maruzen Asia Edition (1963).
- [4] 原田義也, 量子化学, 裳華房 (1978).
- [5] 吉岡甲子郎, 物理化学大要, 養賢堂 (1978).
- [6] 長倉三郎, 中島威, 化学と量子論, 岩波書店 (1979).
- [7] 西本吉助, 量子化学のすすめ, 化学同人 (1983).
- [8] 米澤貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村詮, 諸熊奎治, 量子化学入門(上), 化学同人 (1983).
- [9] A. Beiser, 佐藤猛, 長江茂一郎, 深瀬昭二, 山下忠美, 現代物理学の基礎, 第三版, 好学社 (1984).
- [10] M. W. Hanna, 柴田周三, 化学のための量子力学, 培風館 (1985).
- [11] 前川恒夫, 物理化学, 裳華房 (1989).
- [12] 大野公一, 量子物理化学, 東京大学出版会 (1989).
- [13] 青木明義, 木下彬, 尾林見朗, 量子物理学, 東京電機大学出版局 (1990).
- [14] 小林宏, 松沢英世, 原子と分子, 化学同人 (1993).
- [15] C. R. Metz, 渡辺啓, マグロウヒル大学演習 量子物理化学, オーム社 (1995).
- [16] 大野公一, 量子化学, 岩波書店 (1996).
- [17] 村山良昌, 梶田晃示, 馬越建次, 山田興治, 堀秀信, 鈴木公, 量子力学, 培風館 (1996).
- [18] 藤川高志, 化学のための初めてのシュレーディンガー方程式, 裳華房 (1996).
- [19] 近藤保, 真船文隆, 量子化学, 裳華房 (1997).
- [20] 朽津耕三, 濱田嘉昭, 物質の化学 量子化学, 放送大学教育振興会 (1998).
- [21] P. Atkins, *Physical Chemistry*, Sixth Edition, Oxford University Press (1998).
- [22] D. Allen, J. D. Simon, *Physical Chemistry*, University Science Books (1997).
- [23] M. Ladd, *Introduction to physical chemistry*, Cambridge University Press (1998).
- [24] R. B. King, *J. Phys. Chem. A.*, **101**, 4653-4656 (1997).
- [25] H. Hosoya, *J. Mol. Struct.*, **352/353**, 561-565 (1995).

- [26] Application Visualization System (AVS) は, Advanced Visual Systems Inc. が開発した科学技術計算結果の可視化のソフトウェアである. 幾何データ, イメージデータ, ポリリュームデータ, 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.
- [27] 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.
- [28] 阿部寛, *Mathmatica* でみる数理物理入門 II, 講談社 (1995).
- [29] 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.
- [30] 時田澄男, 渡部智博, 木戸冬子, 前川仁, 下沢隆, *J. Chem. Software*, **3**, 37-48 (1996).
- [31] 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.
- [32] AVS /Express ユーザーズ・ガイド, 株式会社ケイ・ジー・ティー (1999).
- [33] LSI C-86 は, エル・エス・アイジャパン株式会社が提供する 16ビット C クロスコンパイラである. MS-DOS, Windows 95/98, Windows NT または UNIX 上で動作する i8086 のソフトウェア開発をサポートする. 本研究では, 「スモールモデルしかコンパイルできない」という制限付の Free Software である LSI C-86 試食版を使用している. LSI C-86 試食版は, 以下の URL より入手できる.
<http://www.lsi-j.ab.psiweb.com/freesoft/index.html>
- [34] XWD (X Window Dump) は, X Window System の表示画面を画像ファイルとして保存するためのフォーマットである. 表現可能な色数は 2 色または 256 色以上であり, 普通は 256 色のデータ構成となる.
- [35] RASTRN は, ワークステーションとパソコンの間で画像ファイルの相互交換をする目的で開発された Free Software である. MS-DOS (Windows 95/98/NT の MS-DOS プロンプトでも動作可能) の環境下で, RAS, BMP, TIFF, GIF, XWD, Q0, JPEG の相互変換ができる. また, 取り扱えるファイルの色解像度は, カラーパレット付きの 256 色およびフルカラーで, 変換できるファイルのサイズは 1280 * 1024 以内である. RASTRN は, 以下の URL より入手できる.
<http://www.vector.co.jp/soft/dos/art/se009495.html>
- [36] JPEG (Joint Photograph Experts Group) は, 静止カラーイメージを圧縮して表示するための形式であり, ISO と CCITT によって標準化されている.
- [37] 時田澄男, 目で見る量子化学, 講談社 (1987).

A Novel Representation of the Angular Part of Atomic Orbitals

Sumio TOKITA^{a*}, Fuyuko KIDO^a, Takao SUGIYAMA^a and Haruo HOSOYA^b

^aDepartment of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University
255 Shimo-Ohkubo, Urawa, Saitama, 338-8570 Japan

^bDepartment of Information Sciences, Ochanomizu University
2-1-1 Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo, 112-8610 Japan

*e-mail: tokita@apc.saitama-u.ac.jp

Visualization is one of the most suitable methods for understanding atomic orbital wavefunctions. The angular part of an atomic orbital is very important, because it has information on all the symmetry properties of the wavefunctions. The atomic orbital wavefunction $\chi(r, \theta, \varphi)$ is represented by the product of radial part $R_{n,l}(r)$ and angular part $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ using r , θ , and φ as polar coordinates, *i.e.*, $\chi(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, where n , l , m are principal, angular momentum, and magnetic quantum number, respectively. The angular part $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, defined as $Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \Theta_{l,m}(\theta)\varphi_m(\varphi)$, is expressed in terms of spherical harmonics. A vector \overline{OP} is decided by angles θ and φ (Figure 2). The angular part has been visualized by plotting distance $\mathbf{r}(\theta, \varphi) = |Y_{l,m}(\theta, \varphi)|$ on this vector for all θ and φ . If we suppose the equation $|Y_{l,m}(\theta, \varphi)|/r$, the point on the above vector where r equals to $\mathbf{r}(\theta, \varphi)$ will provide the value of this equation $|Y_{l,m}(\theta, \varphi)|/r$ as unity (Figure 3). The product of r and $|Y_{l,m}(\theta, \varphi)|$ is transformed to Descartes coordinates by the following expression: $x = r \sin\theta\cos\varphi$, $y = r \sin\theta\sin\varphi$, and $z = r \cos\theta$. Namely, the isosurface where the function values of the following equation $rY_{l,m}(\theta, \varphi)/r^2(x, y, z)$ equal unity should coincide with the conventional representation of the angular part. In this study, we calculated the function values of $rY_{l,m}(\theta, \varphi)/r^2(x, y, z)$ at 64,000 points ($(x, y, z) = 40 \times 40 \times 40$), and visualized isosurfaces from these data using a software called AVS (Application Visualization System, Figure 1). The present method is applied to visualize not only the angular parts of three-dimensional atomic orbital wavefunctions (Figures 4–7), but also those of four-dimensional ones (Figure 9).

Keywords: Atomic Orbital, Angular Part, Four-Dimensional Atomic Orbital, Isosurface, AVS