

量子論と波動関数

量子化学1 第 1 回 | 教科書 第 1 章

花火の色は、なぜ元素ごとに決まっているのか

問い 1 : 花火の色は、なぜ元素ごとに決まっているのか



金属塩のメタノール溶液の炎。左から Li・Sr・Ca・Na・Ba・B（ホウ酸トリメチル）・Cu・Cs・K

写真: Hegelrast, "Coloured flames of methanol solutions of metal salts and compounds", Wikimedia Commons, CC BY-SA 4.0

- 赤はストロンチウム、緑はバリウム、黄はナトリウム。いっどこで燃やしても同じ色

予想を 1 行で書いてください：原子の中で何が決まっているから、色が決まるのか

高校化学で覚えた規則と、その理由

高校で覚えたこと	なぜそうなるのか	扱う回
炎色反応の色は元素で決まる	なぜ決まった色の光だけが出るのか	第 1～3 回
電子殻の定員は $2 \cdot 8 \cdot 18$	なぜこの数なのか	第 3～4 回
酸素分子の構造式は $O=O$	なぜ液体酸素は磁石につくのか	第 9 回
ベンゼンは付加より置換を起こしやすい	なぜ二重結合が 3 本でも安定なのか	量子化学2 第 02 回
ニンジンが橙色、トマトは赤色	なぜ分子によって色が違うのか	第 2 回 量子化学2 第 04 回



左：磁石に留まる液体酸素（第 9 回）

右：ニンジンが橙色（第 2 回ほか）

- 高校では、どれも結果として覚えた
- 五つとも、**電子を波として扱う**と説明がつく

写真: Bob Burk, "Liquid oxygen in a magnet 2", CC BY 3.0。congerdesign, "Fresh orange carrots", CC0 (いずれも Wikimedia Commons)

科目ガイダンス（1）：到達目標と成績評価

1. シュレディンガー方程式の記号の意味を言える
2. 電子の広がりを波動関数と確率密度で表せる
3. 原子軌道（s・p・d）の形と意味を説明できる
4. 電子配置と周期律の理由を説明できる
5. 結合の成り立ちを軌道の重なりで説明できる
6. 共役分子の準位を手計算で求められる

評価項目	実施時期	配点
中間（概念理解）	第 7 回	35 %
期末（数理スキル）	第 13 回	35 %
小テスト（manaba）	毎回	30 %

- マークシート四択、60 分、部分点なし
- 関数電卓可（通信機能付きは不可）。教科書・ノート不可。定数・式は問題に記載
- **試験は、授業で扱った内容を中心に出題する**

科目ガイダンス (2) : 小テストと復習の手引き

小テスト (manaba)	運用
回答期間	授業終了の 17:30 から、翌週の 16:00 まで
受け方	教科書可・相談可。何度でも受験可、最高点を採用。8 問が受けるたびに変わる
結果の表示	提出時は合計点のみ。問ごとの正誤と解説は、締切後の復習用ドリル (成績外) で
配点	成績の 30 % (全 11 回、均等)。各問に付く教科書の節を読み直して満点に
質問・コメント	疑問・要望を manaba のアンケートへ (任意・成績外)。次回の冒頭で答える

- **復習の手引き** (PDF) を中間の 2 週間前 (第 5 回) と期末の 2 週間前 (第 11 回) に manaba で配る
- **数学** 三角関数・微分・複素数・行列の初歩。必要な回の予習で、付録 A の項目を指定する

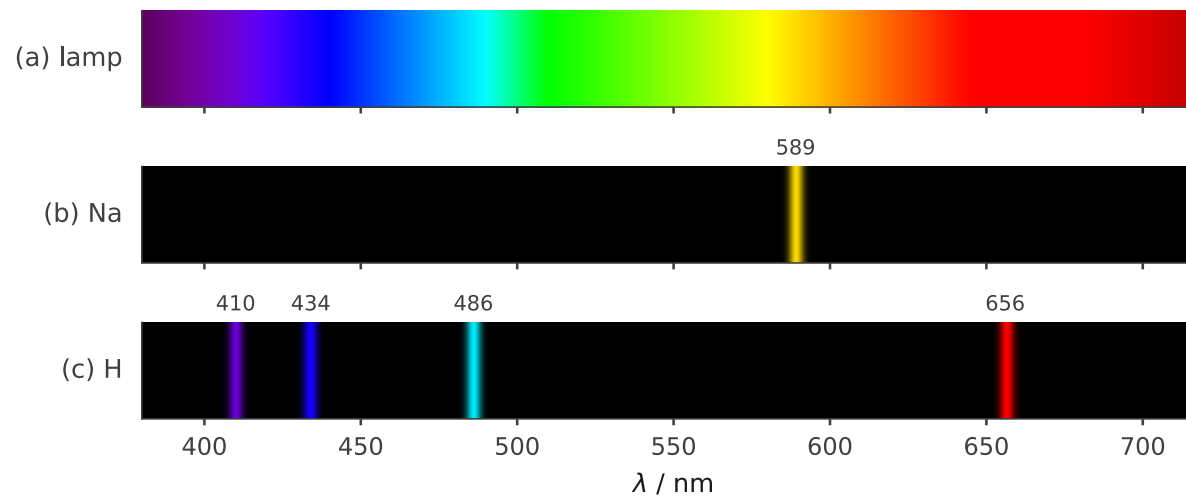
今日の流れ

教科書 §1.1～1.3 前半

	説明	答える問い	演習
1	線スペクトル、準位、光子	問い 1（花火の色）	A：光子のエネルギーを計算する
2	電子は波である	問い 2 の前提	B：電子の波長を計算する
3	波動関数 ψ と $ \psi ^2$	問い 2（電子の波は何を表すか）	C： ψ と $ \psi ^2$

花火の光を分けてみる

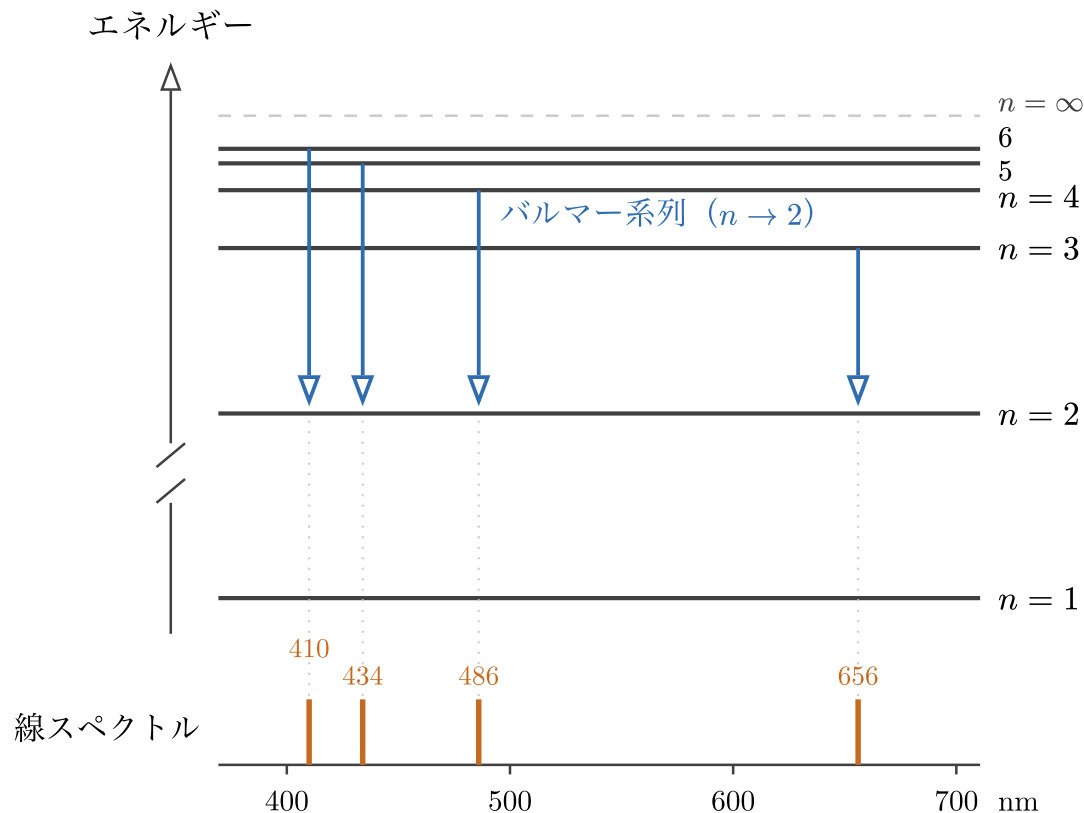
教科書 §1.1



光をプリズムで波長ごとに分けたときの見え方。(a) 白熱電球、(b) ナトリウムの炎、(c) 水素の放電管。数字は波長 (nm)

- 白熱電球は切れ目のない虹。ナトリウムの炎は黄色の線 1 本、水素は 4 本の線だけ
- 元素ごとに色が決まっているとは、出てくる光の**波長**が決まっているということ
- いちばん単純な原子は、電子が 1 個の水素。まず、この 4 本の線の意味を考える

4本の線と、電子のエネルギーの対応



- 横線の高さが、原子の中の電子のエネルギー。意味があるのは縦の高さだけ
- 炎の熱や放電で、電子は上の線へ上がる (励起)
- 下へ落ちるとき、高さの差のエネルギーを光として出す (青の矢印)
- 4本だけ → 高さの差が決まった値だけ

線スペクトルから分かること

- 電子のエネルギーは、とびとびの値（準位）しかとれない。前の図の横線の 1 本 1 本が準位
- 準位のあいだを移るとき、差のエネルギーの光を出す（下へ）・吸う（上へ）

$$\Delta E = h\nu$$

h プランク定数 ν 振動数

準位の差 ΔE が、出入りする光の振動数 ν を決める。

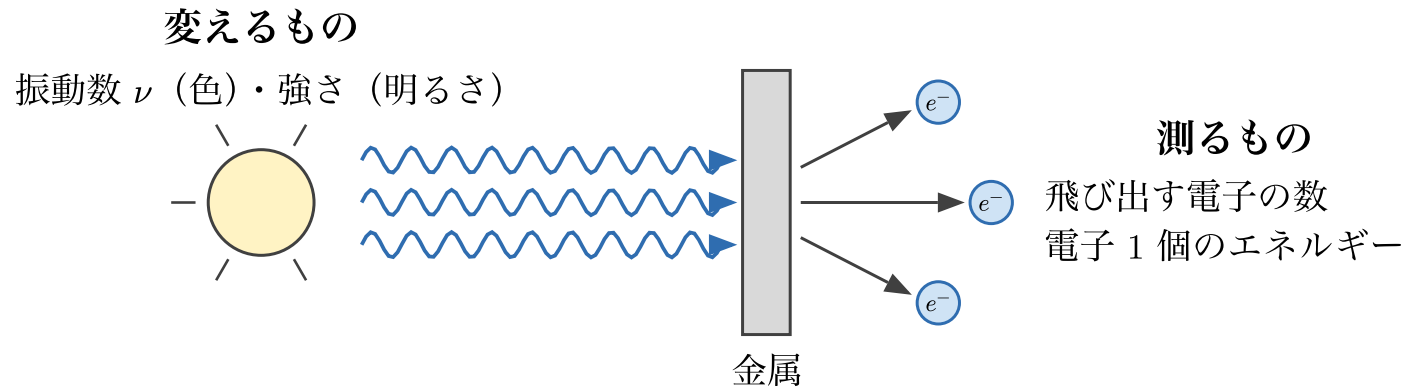
- 準位の番号 n は、高校の電子殻にあたる（1 が K 殻、2 が L 殻、3 が M 殻）

次回の問い：なぜ準位はとびとびか（第 2 回で答える）

光電効果：光が波なら、どうなるはずか

教科書 §1.1

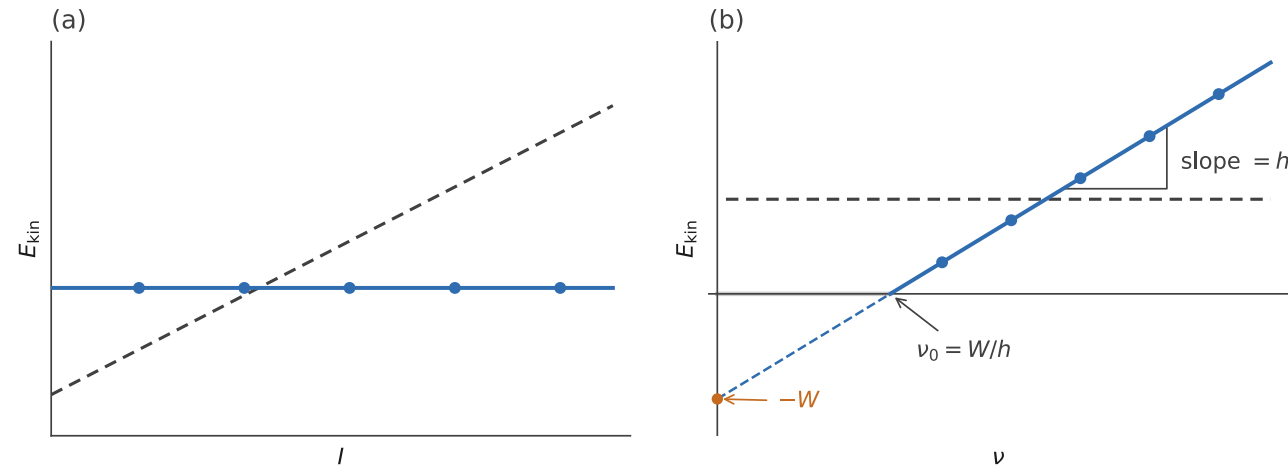
前提 光は波（干渉の縞：ヤングの実験）。波が運ぶエネルギーは明るさ（振幅）で決まる



試したこと	光が波なら（予想）	実験の結果
光を強くする	電子 1 個のエネルギーが増える	変わらない（増えるのは電子の数）
振動数の低い光を、強く当てる	いずれ電子が出る	どれだけ強くしても出ない
振動数を上げる	関係ないはず	電子 1 個のエネルギーが増える

波の考えでは説明できない。光のエネルギーは、どう受け渡されているのか

答え：光のエネルギーは $h\nu$ の「かたまり」（光子）で届く



破線：波の予想 実線：実験。縦軸は電子 1 個のエネルギー、横軸は (a) 光の強さ I 、(b) 振動数 ν

- ① **ためられない** (b) 振動数が低いと、強く・長く当てても $0 \rightarrow$ **一度に** 受け取る量で決まる
 - ② **その量は振動数で決まる** (b) 右上がり、(a) 強さでは横ばい $\rightarrow$ かたまり 1 個 $= h\nu$
 - ③ **強さ = かたまりの数** 強くすると増えるのは電子の数 $\rightarrow$ 数えられるかたまり $=$ **粒（光子）**
- **光は波でもあり、粒でもある**：干渉は波、光電効果は粒の性質

例題：光子のエネルギーを、化学で使う単位に直す

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \Longrightarrow \quad E [\text{eV}] \approx \frac{1240}{\lambda [\text{nm}]}$$

c 光の速さ λ 波長

$c = \lambda\nu$ (波の速さ = 波長 × 振動数) で振動数を波長に直した形。

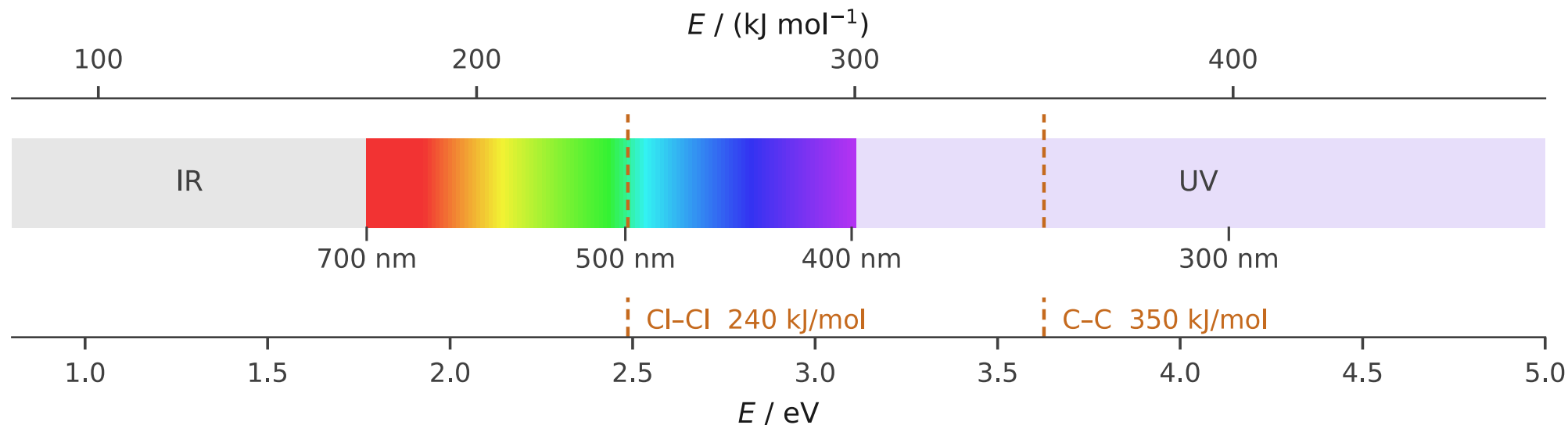
① **eV に直す** $E [\text{eV}] \approx 1240/\lambda [\text{nm}]$ に緑の光 (500 nm) を入れる →
 $1240/500 \approx 2.5 \text{ eV}$ (光子 1 個)

② **1 mol あたり** $1 \text{ eV} \approx 96.5 \text{ kJ/mol} \rightarrow 2.5 \times 96.5 \approx 240 \text{ kJ/mol}$

③ **化学と比べる** 結合エネルギーと比べる → Cl-Cl 結合のエネルギー (約 240 kJ/mol) と同じ

⚠ ① λ は nm の数のまま入れる ② mol あたりは eV の値 × 96.5 (アボガドロ数倍)

光子のエネルギーの物差し：化学結合と比べる



光子 1 個のエネルギー（下：eV、上：kJ/mol）。帯は光の波長域（赤外・可視・紫外）、橙の破線は化学結合 1 本を切るエネルギー

- 可視光の光子 1 個は、化学結合 1 本と同じ桁（500 nm $\approx$ Cl-Cl） $\rightarrow$ 塩素に光を当てると反応が始まる。紫外線は C-C も切れる
- 原子の準位の差 ΔE も、この物差しの上の光子 1 個 $h\nu$ として出入りする

注意：「とびとび」は二つある。白熱電球の虹も光子でできている（光子のエネルギーが帯のように連続に並ぶ）。水素が線になるのは、原子の準位がとびとびだから

演習 A：光子のエネルギー

1. 赤い光をどれだけ強く当てても電子が出ない金属がある。紫外線なら弱くても電子が出る。理由を「光子」の語を使って一言で
2. ナトリウムの黄色の光（589 nm）の光子 1 個のエネルギーを eV で、1 mol あたりを kJ/mol で求めてください
3. 最初に書いた予想を見直し、問い 1（花火の色は、なぜ元素ごとに決まっているのか）に「準位」の語を使って答えてください

演習 A の答え

1 光子 1 個のエネルギー $h\nu$ は振動数だけで決まる。強くすると増えるのは光子の数 → **赤い光の光子は 1 個では電子を引き出せず、数を増やしても（強くしても）足りない**

2 ① 光子 1 個 $E [\text{eV}] \approx 1240/\lambda = 1240/589 \approx 2.1 \text{ eV}$

2 ② 1 mol あたり $\times 96.5 : 2.1 \times 96.5 \approx 200 \text{ kJ/mol}$

3 準位の差 $\Delta E =$ 光子のエネルギー $h\nu$ 。元素ごとに**準位の並び**が違う → 準位の差 $\Delta E = h\nu$ が決まる → **出る光の色が決まる**

要点：光はエネルギー $h\nu$ の粒。原子の中の電子のエネルギーは、とびとびの準位

電子も波である：ド・ブロイの物質波

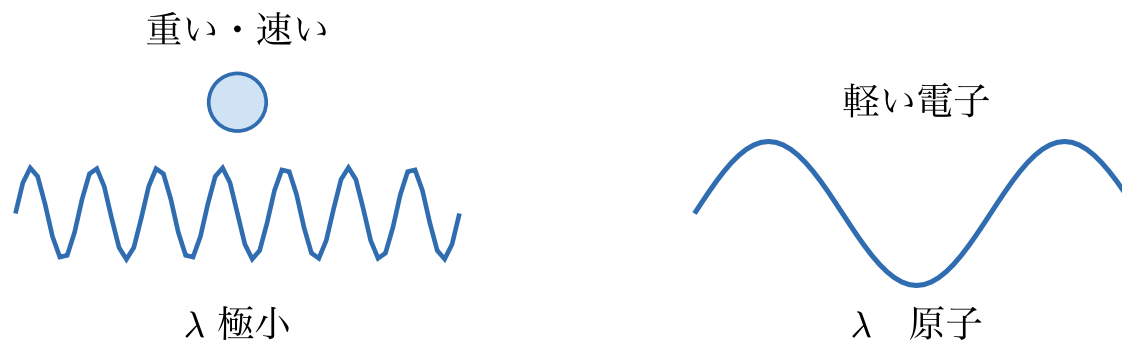
教科書 §1.2

仮説（ド・ブロイ、1924）光は波なのに粒でもあった。それなら、粒の電子も波ではないか

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad p = mv$$

λ ド・ブロイ波長 p 運動量 m 質量 v 速さ

運動エネルギーは運動量で書ける： $\frac{1}{2}mv^2 = p^2/2m$ ($v = p/m$ を代入)

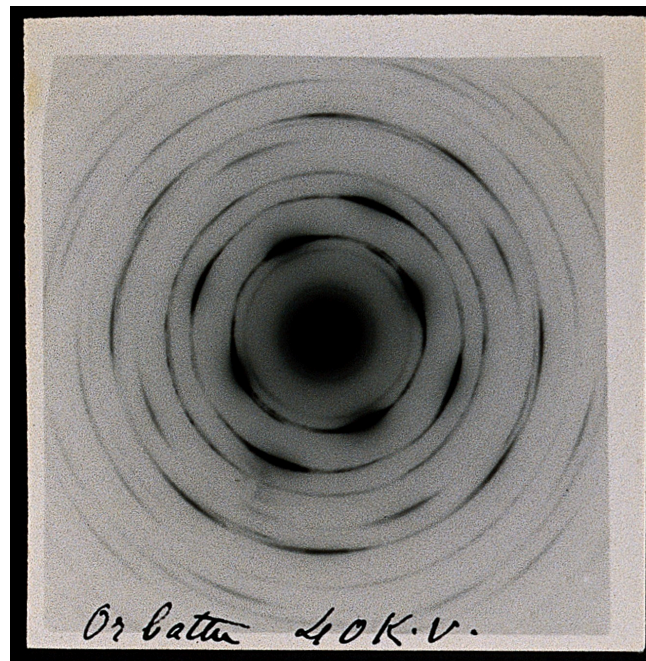


$$\lambda = h/p$$

運動量 p の大きい粒子（左）ほど波長は短く、粒に見える。軽い電子（右）は原子ほどの波長

証拠：電子でも、回折の縞が現れた

教科書 §1.2



金箔に電子線を当てて撮った写真。中心はまっすぐ通り抜けた電子、まわりの同心円の縞は、小さな結晶で回折した電子

写真: J.-J. Trillat, "Diffraction of electrons on microcrystallitic crystals or powders; beaten gold", Wellcome Collection, CC BY 4.0 (Wikimedia Commons)

- X線（光）を結晶に当てたときと同じ縞 → 電子は波として進む（1927）。ド・ブロイの仮説は正しかった

例題：電子のド・ブロイ波長

設定 電圧 $V = 100 \text{ V}$ で加速した電子の波長は？ ($m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、 $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$)

① **電子のエネルギー** $E = e \times V$: 100 V で加速 $\rightarrow$ **100 eV**
 $= 1.60 \times 10^{-19} \times 100 = 1.60 \times 10^{-17} \text{ J}$

② **運動量** $p^2/2m = eV$ から $p = \sqrt{2meV}$ に代入する

$$p = \sqrt{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 1.60 \times 10^{-19} \times 100} \approx 5.4 \times 10^{-24} \text{ kg}\cdot\text{m/s}$$

③ **波長** $\lambda = h/p = 6.63 \times 10^{-34} / 5.4 \times 10^{-24} \approx 1.2 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.12 \text{ nm}$

⚠ ① V ボルトで加速 $\rightarrow V \text{ eV}$ (J は $\times 1.60 \times 10^{-19}$) ② 指数は電卓の EXP キーで入れる

- 原子の大きさ (約 0.1 nm) と同じ $\rightarrow$ 原子の中の電子は、**波として扱わないと説明できない**
- 時速 150 km の野球ボールなら $\lambda \approx 10^{-34} \text{ m}$ 。小さすぎて波は現れない

演習 B：電子の波長

1. 400 V で加速した電子について、空欄を埋めてください

① エネルギー = ____ eV ② $p = \sqrt{2meV} =$ ____ kg·m/s ③ $\lambda =$ ____ nm

2. 例題（100 V、0.12 nm）と比べて、波長は何倍になりましたか。その理由を、 p と V の関係から一言で説明してください

演習 B の答え

1 ① エネルギー V ボルトで加速 $\rightarrow V \text{ eV} \rightarrow 400 \text{ eV}$

1 ② 運動量 $p = \sqrt{2meV} = \sqrt{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 1.60 \times 10^{-19} \times 400} \approx 1.08 \times 10^{-23} \text{ kg}\cdot\text{m/s}$

1 ③ 波長 $\lambda = h/p = 6.63 \times 10^{-34} / 1.08 \times 10^{-23} \approx 0.061 \text{ nm}$

2 $p = \sqrt{2meV}$ は $\sqrt{V}$ に比例する。 V を 4 倍にすると p は 2 倍 $\rightarrow \lambda = h/p$ は 1/2 倍

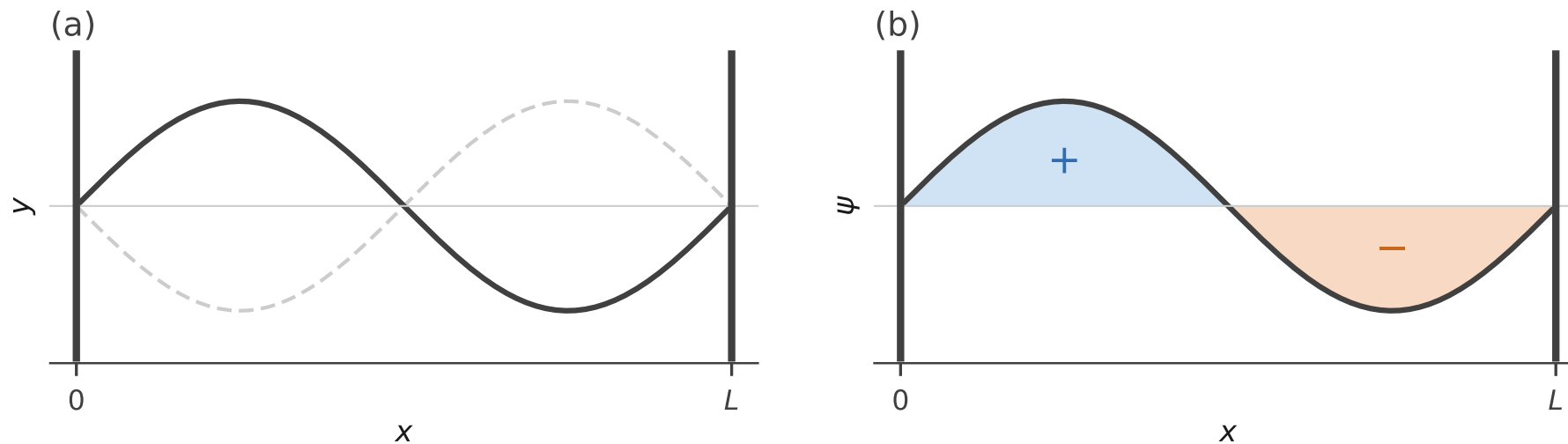
要点：電子の波長は原子の大きさと同じ 0.1 nm 程度。電子は波として扱う

問い 2：電子が波なら、その波は何を表すのか

電子の波を関数で表す：波動関数 ψ

教科書 §1.3

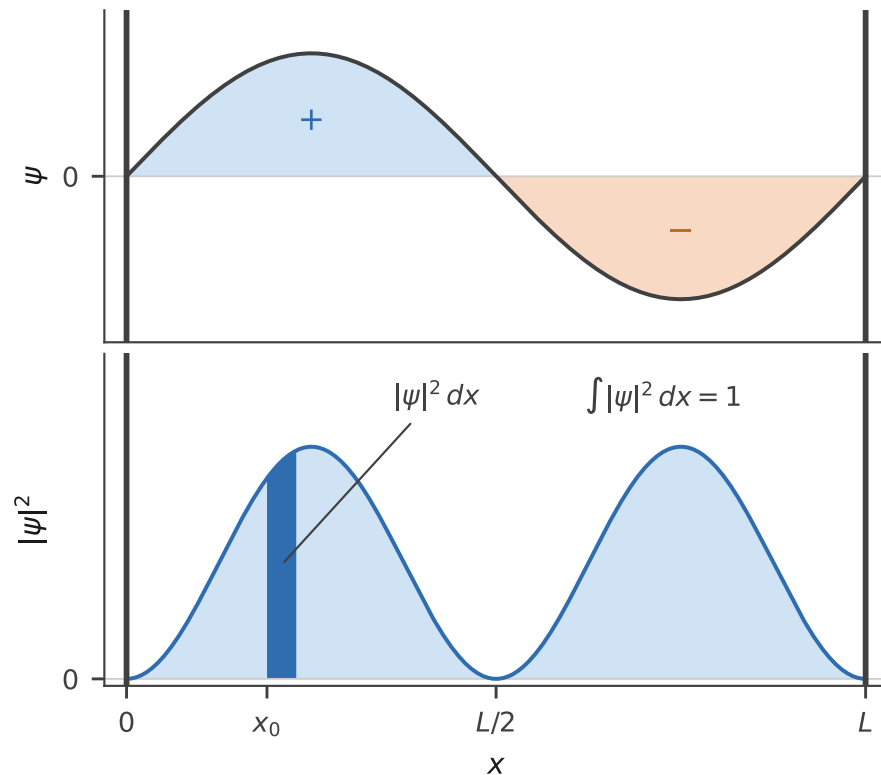
弦の定在波（高校物理）は、位置 x ごとの揺れ $y(x)$ で表せる。電子の波も、位置 x の関数 $\psi(x)$ で表す → **波動関数**



両端を固定した範囲の定在波 ($n = 2$)。 (a) 弦の揺れ（灰の破線は半周期後の形）、 (b) 電子の波動関数

- ψ は正（青）にも負（橙）にもなる。弦が上下に振れるのと同じ
- 何が揺れているのか：弦と違い、目に見える物ではない。測れるのは $|\psi|^2$

$|\psi|^2$ は何を表すか：電子密度と確率密度



二乗すると符号が消え、 $|\psi|^2$ はどこでも正（節では 0）

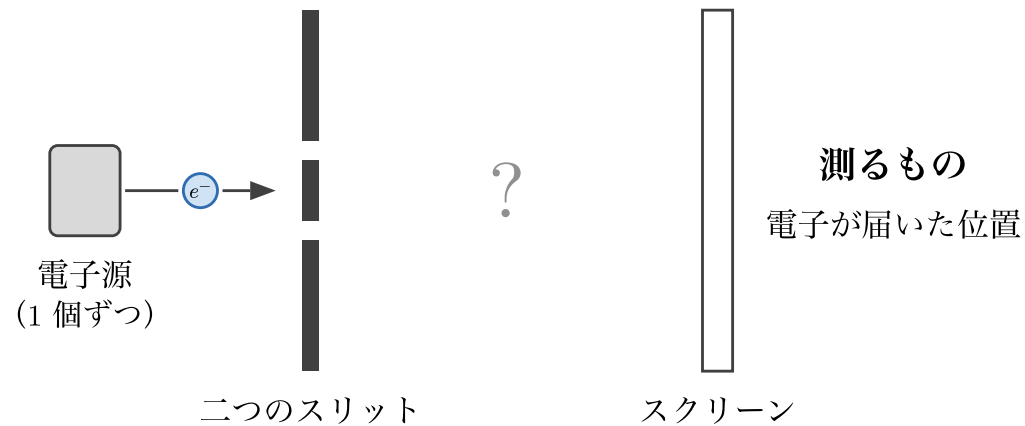
見方	$ \psi ^2$ の意味
化学	電子密度 ：電子の雲の濃さ
測定	確率密度 ：電子を見つける確率

- 全空間で足すと 1（**規格化**）： $\int |\psi|^2 dx = 1$
- **ψ そのものは確率ではない**

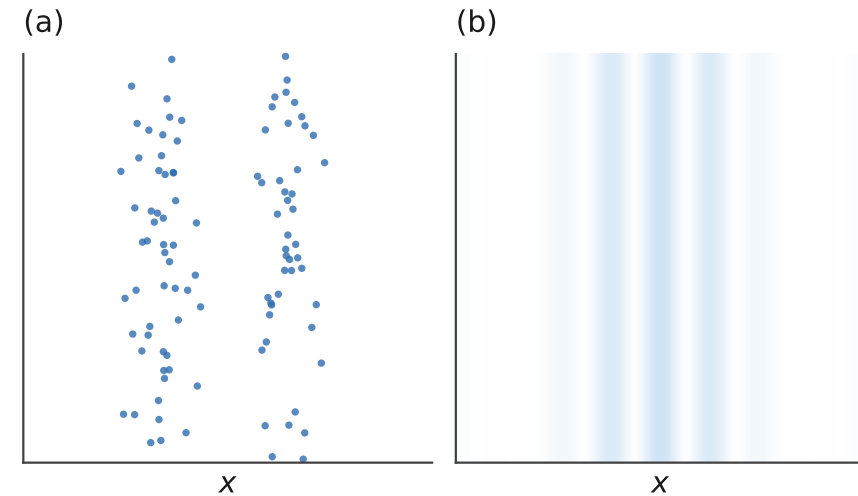
上： ψ （前の枚と同じ形）。下： $|\psi|^2$ 。帯の面積 $|\psi|^2 dx$ が、そこに電子を見つける確率

二重スリット：粒なら、波なら、どう写るはずか

教科書 §1.3



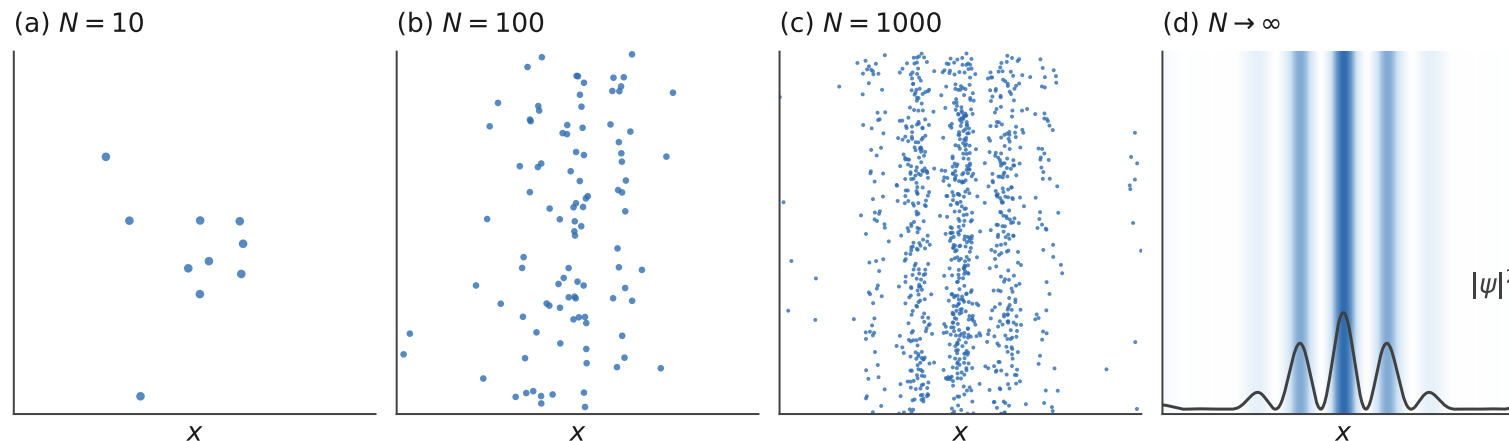
電子を 1 個ずつ打ち出し、届いた位置を記録する



100 個通したときの予想 (スクリーンを正面から見た図)

- (a) 粒なら：まっすぐ進み、二つのスリットの正面に 2 本の帯（点の集まり）
- (b) 波なら：1 個ずつでも、縞の形に薄く広がって写る（点にならない）
- 実際には、どちらが写るか

結果：点として届き、縞に並ぶ

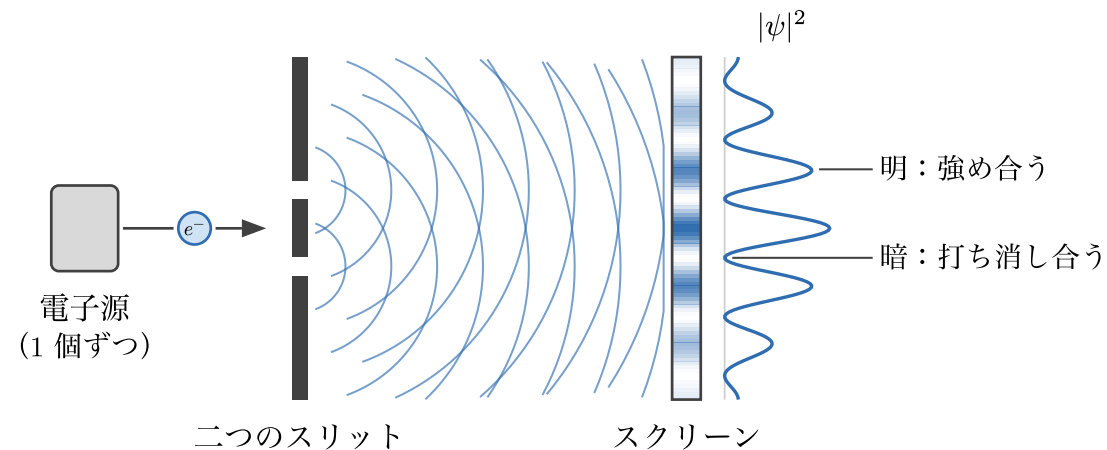


電子を 1 個ずつ二重スリットに通したときのスクリーン（模式）。点 1 つが電子 1 個。(d) は限りなく増やした極限と $|\psi|^2$

- 1 個ずつ、1 か所に**点**として届く → 粒の性質
- 点が増えると**縞**に並ぶ → 波の性質
- どちらの予想とも違う：電子は粒として見つかり、**どこに見つかりやすいか**が波で決まる

なぜ $|\psi|^2$ が確率なのか：光で考える

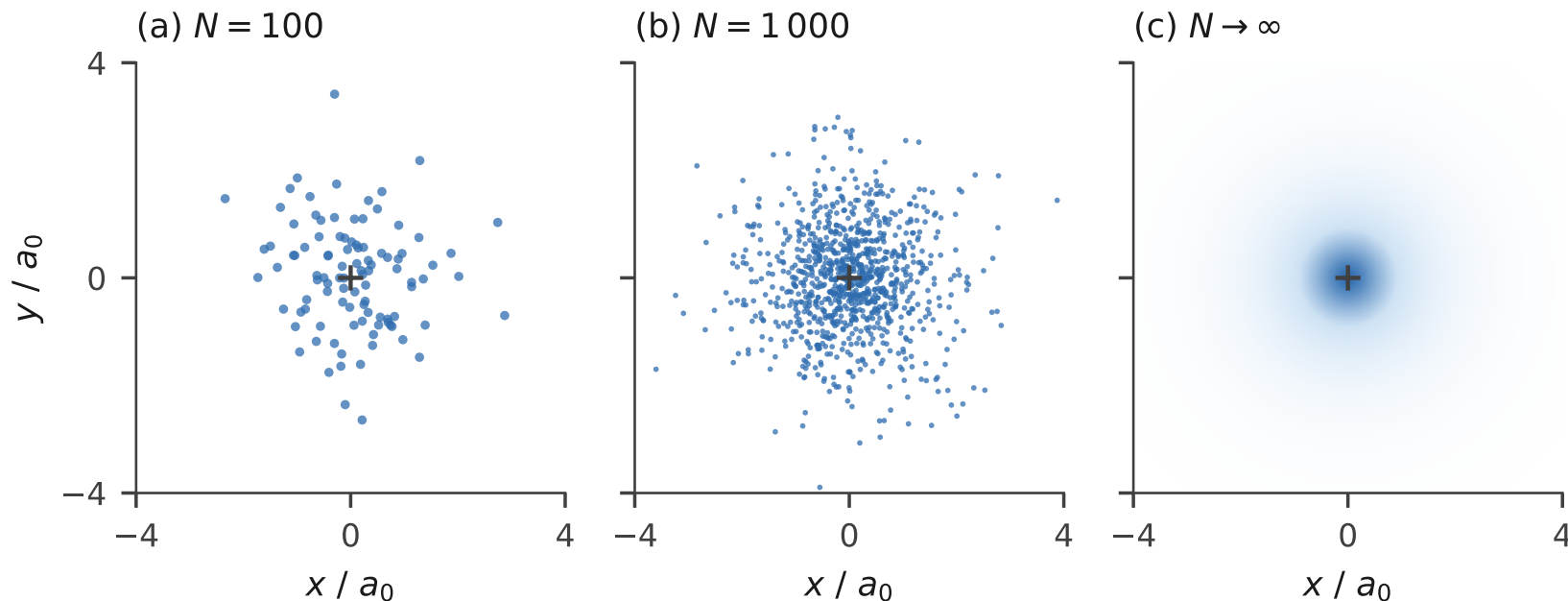
	波として見る	粒として見る
光	明るさ = 振幅の 2 乗	明るさ = 届く光子の数 (光電効果)
電子	振幅 = ψ	見つかる数 $\propto \psi ^2$



二つのスリットを通った波 ψ (青) が重なる。右の曲線が縞の明るさ = $|\psi|^2$

- 電子 1 個が見つかる確率 $\propto |\psi|^2$ (**ボルの規則**)。導いた式ではなく、実験と合う約束
- 暗い縞：二つのスリットの ψ が打ち消し合う所。 ψ を足してから二乗する

電子雲の絵は、測った点の積み重ね



水素原子の電子の位置を測った記録。(a) 100 回、(b) 1000 回、(c) 回数を限りなく増やした極限。点 1 つが 1 回の測定

- 1 回測ると、電子は 1 か所に点として見つかる（ちぎれて雲になっているのではない）
- 何度も測った点の分布が雲の濃淡 $= |\psi|^2$ （電子密度）。高校の電子雲の絵は (c)

演習 C : ψ と $|\psi|^2$

1. 高校の教科書にある電子雲の絵は、 ψ と $|\psi|^2$ のどちらを描いたものですか。波動関数の図で青と橙に塗り分けた正・負の違いは、電子雲の絵に残っていますか
2. ある電子の ψ の値が、位置 a で $+0.6$ 、位置 b で -0.6 、位置 c で 0.3 でした
 - ① 電子が見つかりやすい順に並べてください（同じなら同じと書く）
 - ② ψ が負の b に、電子は見つかりますか

演習 C の答え

1 電子雲の濃淡は電子密度 $= |\psi|^2$ 。符号は二乗で消える $\rightarrow$ 電子雲の絵は $|\psi|^2$ (電子密度)。青と橙は ψ の符号で、絵には残らない

2 ① 見つかりやすさは $|\psi|^2$: a は 0.36、b は 0.36、c は 0.09 $\rightarrow$ a と b が同じで、c より見つかりやすい

2 ② b の $|\psi|^2 = 0.36 > 0 \rightarrow$ 見つかる。負なのは ψ の符号だけ

要点：電子の見つかりやすさは $|\psi|^2$ (電子密度)。 ψ の符号は二乗で消えるが、波が重なるときに効く

まとめ：二つの問いへの答え

問い1 花火の色は、なぜ元素ごとに決まっているのか



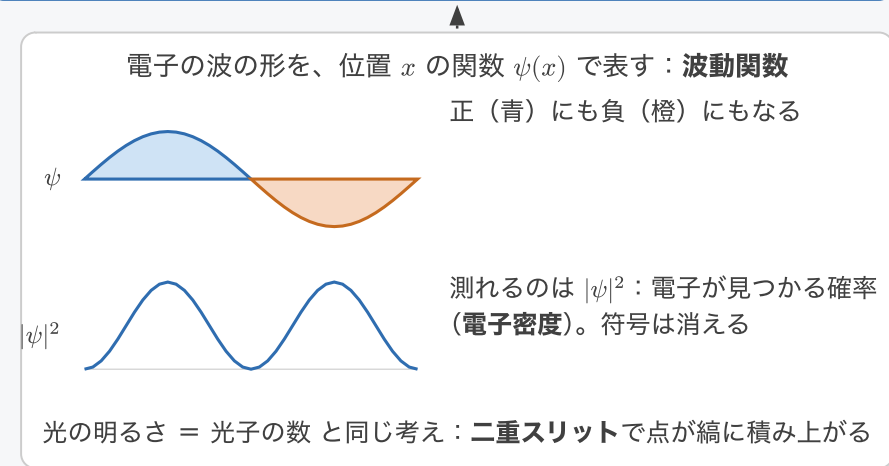
出る光のエネルギーがとびとび → 電子の **準位がとびとび**
 $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$

準位の並びが元素ごとに違う → 色が決まる (問い1の答え)

↓ 光電効果・黒体放射

光は粒でもある (光子)
 $E = h\nu$ 光子1個は化学結合と同じ桁 (eV)

問い2 電子が波なら、その波は何を表すのか



↑ その波は何を表す？

← 逆も成り立つ？

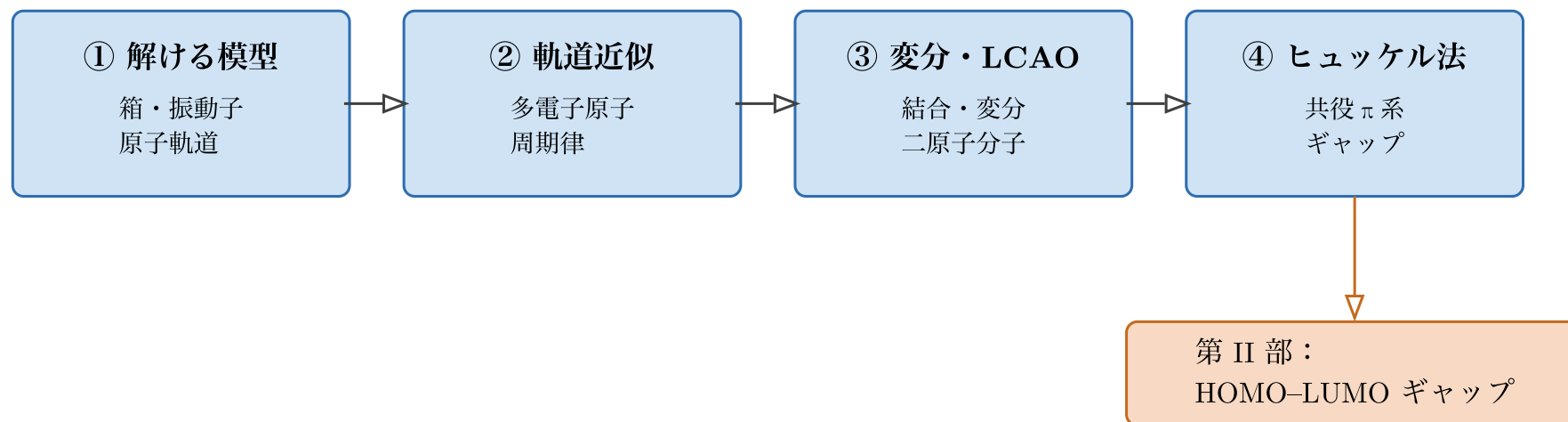
電子は波でもある (ド・ブロイ)
 $\lambda = h/p$ 電子では約 0.1 nm = 原子の大きさ

全空間で足すと $\int |\psi|^2 dx = 1$ (規格化)。ψ そのものは確率ではない
 次回：電子を閉じ込めると、なぜ準位はとびとびか (定在波 → 箱の中の電子を方程式で解く)

△ 光子のエネルギーは J と eV を換算 (÷ 1.60×10^{-19}) △ V ボルトで加速 → V eV △ 確率は ψ でなく $|\psi|^2$

教科書で読む範囲

教科書 §1.4・1.5



解ける模型 → 軌道近似 → 変分・LCAO → ヒュッケル法と近似を重ね、第 II 部の HOMO-LUMO ギャップへつながる

- §1.4 段階的な近似（この地図）と §1.5 R&D と計算化学は、授業では扱わない。各自で教科書を読む

次回予告：第 2 回 閉じ込めと量子化：箱の中の粒子

教科書 第 2 章

核心 電子を閉じ込めると、なぜ準位がとびとびになるのか（今日の線スペクトルの問い）

- 閉じ込めた波は跳ね返って重なり、**定在波**だけが残る
- 電子の波を決める**シュレディンガー方程式** $\hat{H}\psi = E\psi$ と、演算子・固有関数
- 境界条件のもとで解いて $E \propto n^2/L^2$ を導く
- 最低エネルギーが 0 にならない**零点エネルギー**と、不確定性原理

今日の復習 演習 A～C を解き直す。小テスト第 1 回を受ける

次回の予習 三角関数・微分の基礎、とくに合成関数の微分（教科書 付録 A.1）。教科書 §1.3 の定在波の段落と後半、§2.1 に目を通す