

原子軌道と確率密度

量子化学1 第3回 | 教科書 第3章

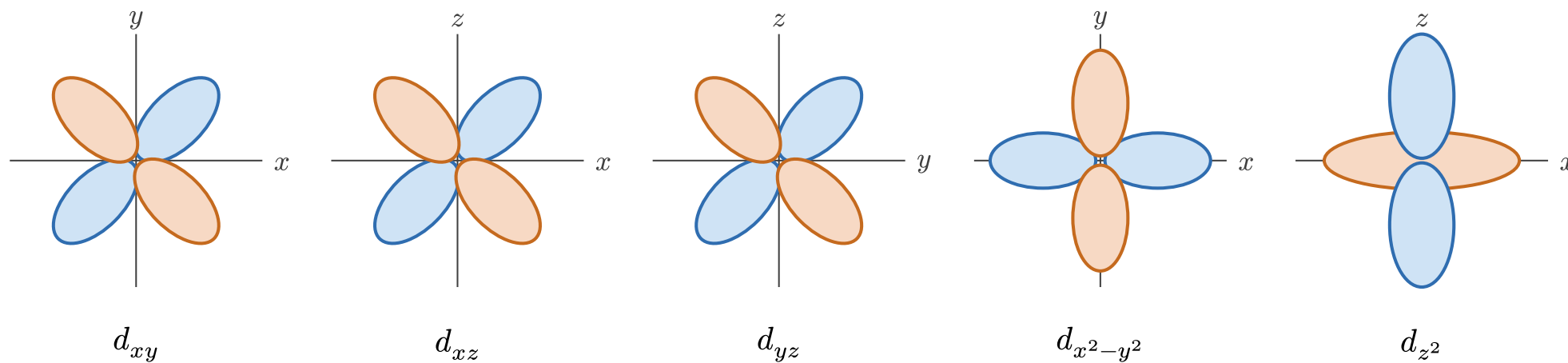
なぜ s は球で、p は二つのローブで、d は四つ葉なのか

前回は思い出す（ノートを見ずに）

1. 一次元の箱の $n = 4$ の波動関数は、箱の内部にいくつ節をもちますか
2. 箱の最低状態（ $n = 1$ ）の電子は、静止していますか。理由を一言で

今日も近似の地図の ①「厳密に解ける模型」。最後の模型、水素原子を扱う

問い 1：軌道の形は、誰が決めたのか



d 軌道の五つの形。高校や一般化学の教科書で見た四つ葉の図

予想を 1 行で書いてください：なぜ球や四つ葉であって、四角や星形ではないのか

今日の流れ

教科書 §3.1～3.4

	問い	演習
1	水素原子の電子のエネルギーは、どう決まるか	A：遷移の波長とイオン化エネルギー
2	三つの量子数は、軌道の何を決めるか	B：量子数の数え上げ、軌道の形
3	電子は、核からどこに見つかりやすいか	C：節の数、 $ \psi ^2$ と動径分布

水素原子：設定

教科書 §3.1

陽子 1 個と電子 1 個。ポテンシャルは核からの距離 r だけで決まる

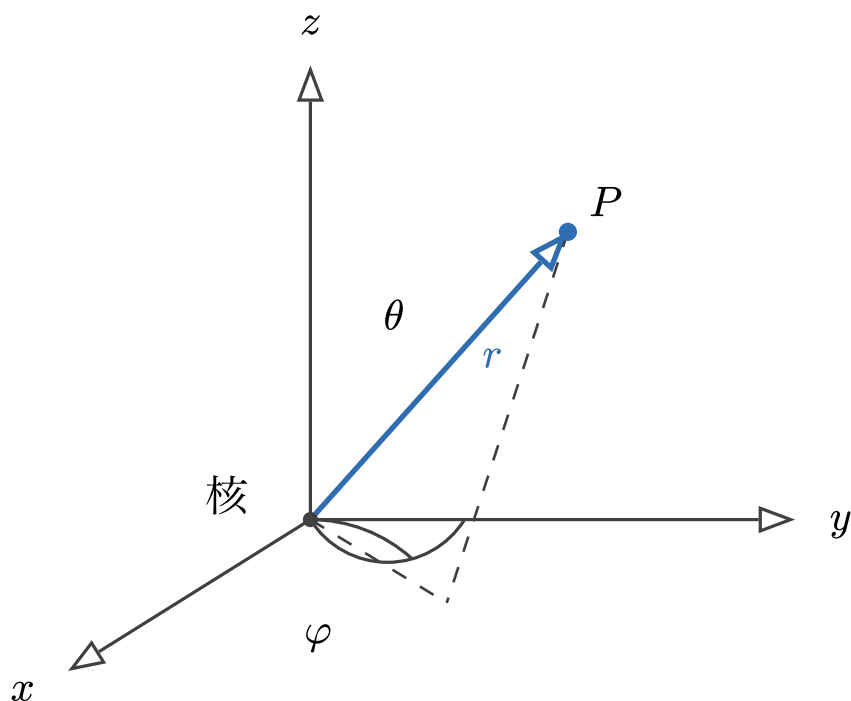
$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(r)$$

e 電気素量 ϵ_0 真空の誘電率 m_e 電子の質量（あとで出る磁気量子数 m とは別）

∇^2 は x, y, z の二回微分の和。前回の d^2/dx^2 の三次元版。

- **求めたいもの** 電子に許されるエネルギー E と波動関数 ψ

極座標で、距離と角度に分けて解く



核を原点に、電子の位置を距離 r と二つの角度 θ 、 ϕ で表す

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$$

- $R(r)$ (動径部分) → 軌道の**大きさ**
- $Y(\theta, \phi)$ (角度部分) → 軌道の**形と向き**

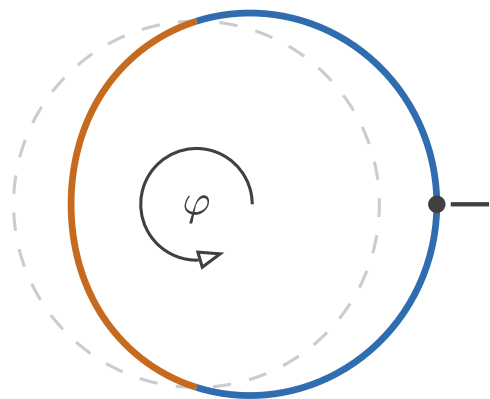
変数が三つ → 条件も三つ → 量子数も三つ

教科書 §3.2

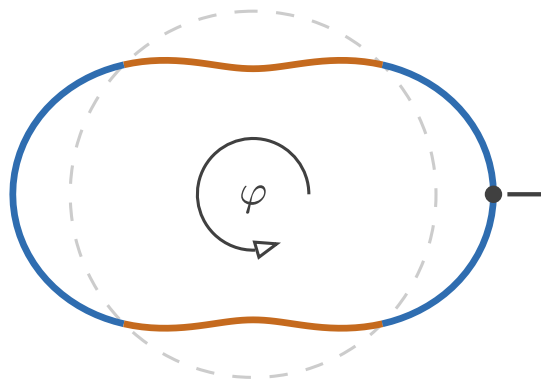
変数	波がつながる条件	現れる量子数
r	遠くでゼロになる	主量子数 n
θ	両極 (z 軸上) でも値が有限	方位量子数 l
ϕ	一周してもとに戻る	磁気量子数 m

- 箱は条件が一つ（両端でゼロ）→ 量子数も一つ
- 原子は条件が三つ → 量子数も**三つ**。どれも「つながる波だけが残る」

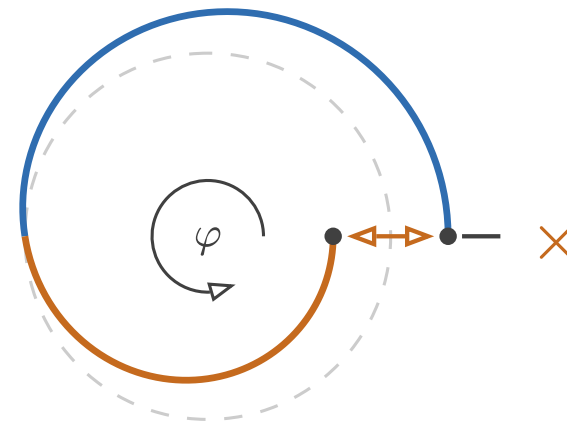
一周してつながる波だけが残る



(a) $m = 1$



(b) $m = 2$



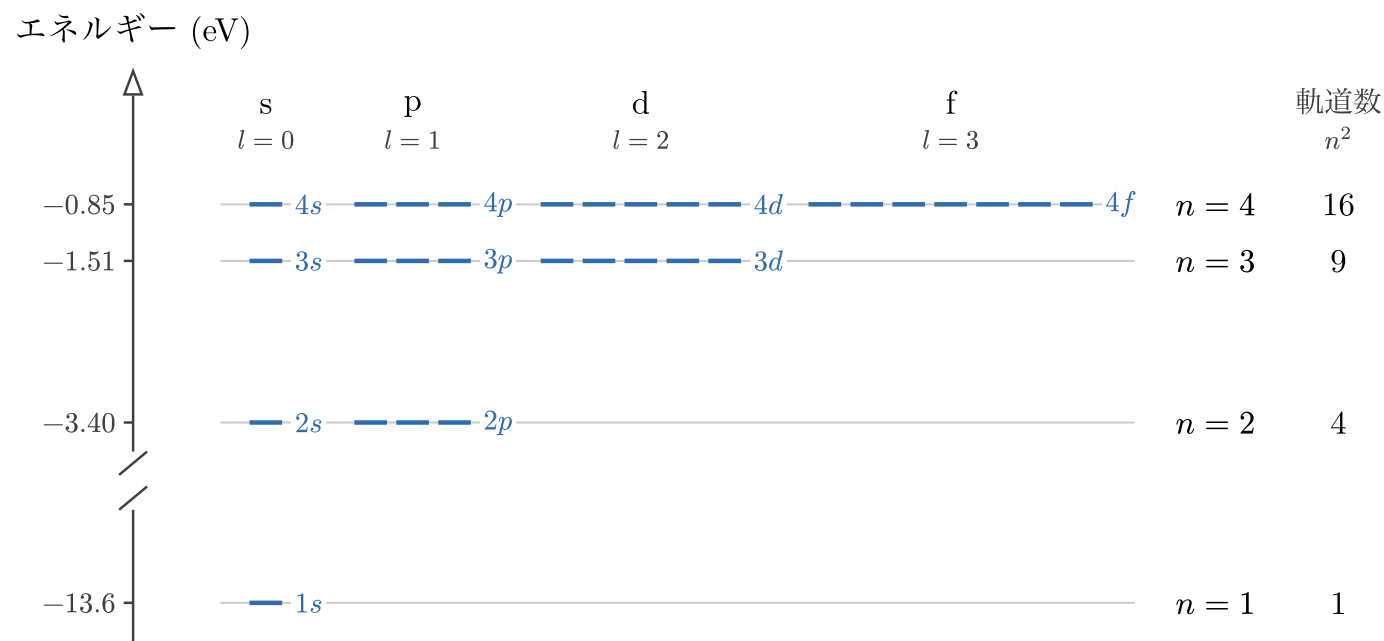
(c) $m = 1/2$ ✕

(a) $m = 1$ 、(b) $m = 2$ は一周して始点に重なる。(c) $m = 1/2$ は継ぎ目が食い違い、許されない

エネルギーは主量子数 n だけで決まる

$$E_n = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

負の値は、電子が核に束縛されていることを表す。 $E = 0$ は、電子が原子から離れた状態。



縦軸は E_n の実スケール。 n が大きいほど間隔が詰まり、0 に近づく

例題：遷移の光とイオン化エネルギー

設定 水素原子（前のスライドの $E_n = -13.6 \text{ eV}/n^2$ ）の $n = 3 \rightarrow 2$ の光と、イオン化エネルギー

① **差をとる** $n < n'$ の2準位の差に $n = 2$ 、 $n' = 3$ を代入する

$$\Delta E = 13.6 \text{ eV} \times \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) = 13.6 \times \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) \approx 1.89 \text{ eV}$$

② **波長** $\lambda [\text{nm}] \approx 1240/\Delta E [\text{eV}] = 1240/1.89 \approx 656 \text{ nm}$ （第1回の赤い線）

③ **イオン化** 電子を $E = 0$ まで持ち上げる： $|E_n| = 13.6 \text{ eV}/n^2 \rightarrow$ 基底状態 ($n = 1$) なら 13.6 eV 。励起状態 ($n \geq 2$) では小さい

⚠ ① 引く順は $1/2^2 - 1/3^2$ （放出でも吸収でも同じ式） 13.6 eV は基底状態から。励起状態からは小さい

演習 A：水素原子のエネルギー

1. E_n が負の値なのは、何を表しているからですか。一言で
2. $n = 4 \rightarrow 3$ の遷移で放出される光の波長を求めてください。目に見える光ですか
3. $n = 6$ にいる電子を原子から取り去るのに必要な最小のエネルギーはいくらですか

演習 A の答え

1 $E = 0$ は電子が原子から離れた状態。それより低い $\rightarrow$ 電子が核に**束縛されている**こと

2 ① 差 $\Delta E = 13.6 \times \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{16} \right) \approx \mathbf{0.66 \text{ eV}}$

2 ② 波長 $\lambda \approx 1240/\Delta E = 1240/0.66 \approx \mathbf{1900 \text{ nm}}$ 。赤外線で、目には見えない

3 イオン化は $|E_n| = 13.6/n^2$ に $n = 6 \rightarrow |E_6| = 13.6/36 \approx \mathbf{0.38 \text{ eV}}$

要点： $E_n = -13.6 \text{ eV}/n^2$ 。遷移は差、イオン化は $|E_n|$

三つの量子数は入れ子になっている

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad l = 0, 1, \dots, n - 1 \quad m = -l, \dots, 0, \dots, +l$$

量子数	決めるもの	許される値
主量子数 n	大きさとエネルギー	1 以上の整数
方位量子数 l	形 (s · p · d · f)	0 から $n - 1$ まで
磁気量子数 m	向き	$-l$ から $+l$ まで ($2l + 1$ 個)

$l = 0, 1, 2, 3$ の軌道を **s · p · d · f 軌道** と呼ぶ。 $n = 2$ 、 $l = 1$ なら「2p 軌道」。

例題：軌道を数え上げる

手順 ① l を 0 から $n - 1$ まで並べる ② それぞれ m は $2l + 1$ 個 ③ 足す

$n = 1$ ① $l = 0$ (1s) $\rightarrow$ ② m は 1 個 $\rightarrow$ ③ 総数 1

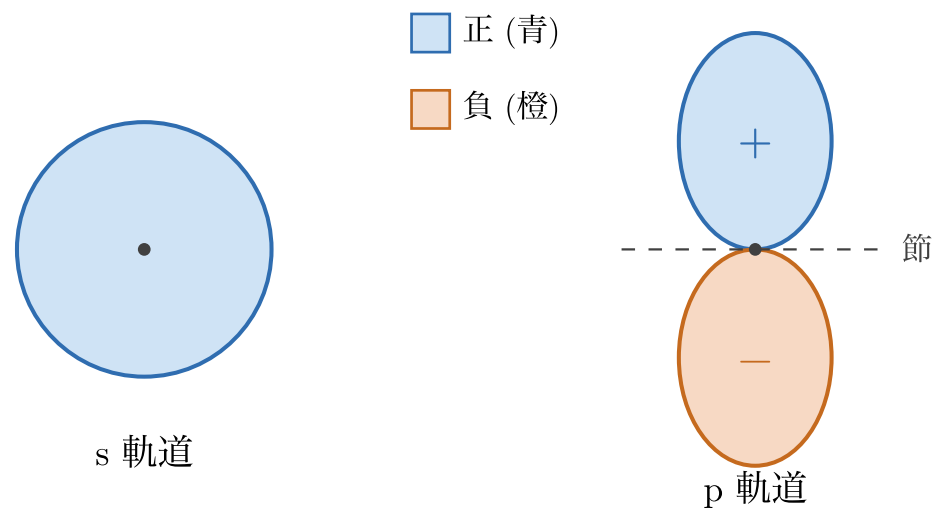
$n = 2$ ① $l = 0$ (2s)、1 (2p) $\rightarrow$ ② m は $1 + 3$ 個 $\rightarrow$ ③ 総数 4

$n = 3$ ① $l = 0$ (3s)、1 (3p)、2 (3d) $\rightarrow$ ② m は $1 + 3 + 5$ 個 $\rightarrow$ ③ 総数 9

⚠ l は 0 から $n - 1$ まで (2d はない) m の数は $2l + 1$ 個

- 総数はいつも n^2 個。水素原子では、同じ n の軌道がすべて同じエネルギー
- 同じエネルギーの状態が複数あることを縮重と呼ぶ

s は球、p は二つのローブ



色は ψ の符号：正＝青、負＝橙。p は核を通る面で $\psi = 0$ 。この約束は以後のすべての図で共通

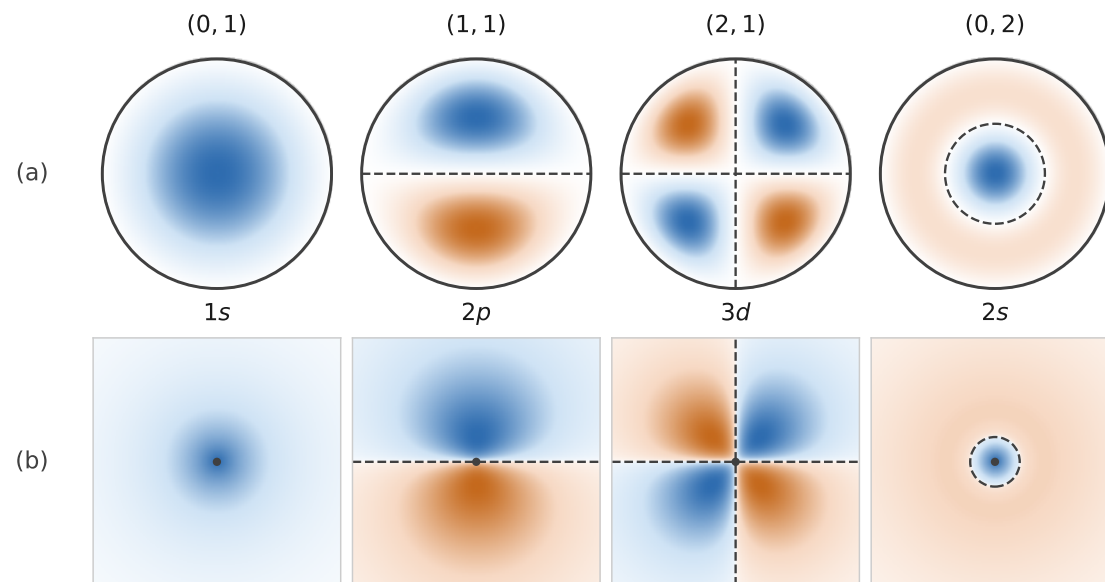
- 角運動量の大きさは $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ 。s ($l = 0$) は 0、つまり**向きをもたない** → どの向きから見ても同じ球
- p ($l = 1$) は m が三つ → 三つの軌道
 - 三つの座標軸をそれぞれ向いた p_x , p_y , p_z

形が同じで向きだけ違う → 同じエネルギー

- p_x, p_y, p_z は、形は同じで向きだけが違う。空間に特別な向きはないので、三つとも同じエネルギー（**三重縮重**）
- d は m が五つ → 五つの軌道が**五重縮重**（冒頭の四つ葉の図）
- 水素原子では、形の違う 2s と 2p も同じエネルギー（ E_n は n だけで決まる）。多電子原子では分かれる → 次回

問い 1 の答え：閉じ込めた波の定在波の形

問い 1 軌道の形は、誰が決めたのか



(a) 縁を固定した太鼓の膜の定在波。(b) 水素原子の軌道の断面。正＝青、負＝橙、破線が節

- 縁を固定した膜に立つ波は、決まった模様だけ。核の引力で閉じ込めた電子の波も同じ
- 節なしが $1s$ 、平面の節 1 枚が $2p$ 、2 枚が $3d$ 、球面の節 1 枚が $2s$

演習 B：量子数と軌道の形

1. $3f$ 軌道は存在しますか。理由を一言で
2. $n = 5$ で許される軌道 $((n, l, m)$ の組) の総数はいくつですか。そのうち d 軌道はいくつですか
3. 最初に書いた予想を見直し、問い 1 (軌道の形は、誰が決めたのか) に「閉じ込めた波」の語を使って答えてください

演習 B の答え

1 f は $l = 3$ 。 $l \leq n - 1$ なので、 $n = 3$ では l は 2 まで → **存在しない**

2 ① **総数** $l = 0, 1, 2, 3, 4$ で、それぞれ $2l + 1$ 個を足す： $1 + 3 + 5 + 7 + 9 = 25$ 個 ($= n^2$)

2 ② **d 軌道** $l = 2$ の $2l + 1$ 個 → **5 個**

3 縁を固定した太鼓の膜と同じ：閉じ込めた波には決まった模様（定在波）だけが立つ → 核の引力で**閉じ込めた波**に許される形（定在波の形）が、s・p・d の形。**誰かが決めたのではない**

要点： n が大きさとエネルギー、 l が形、 m が向き。軌道数は n^2 個

観測にかかるのは $|\psi|^2$

教科書 §3.4

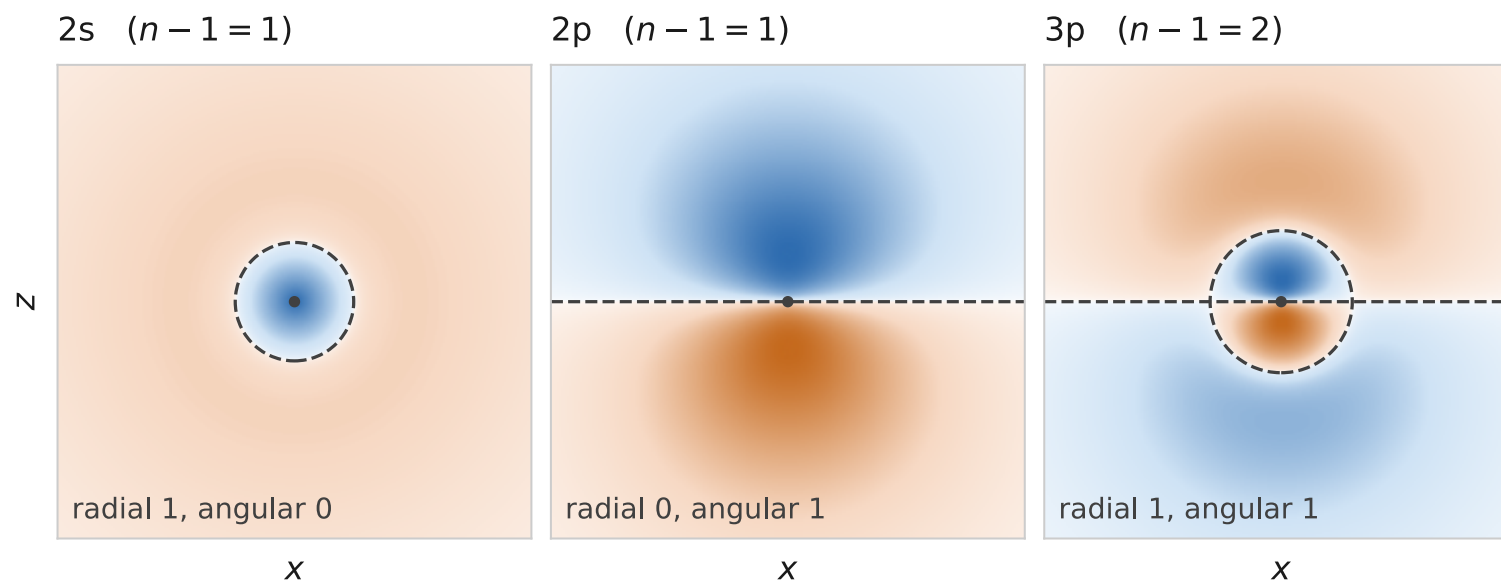
- ψ は正にも負にもなる。観測にかかるのは確率密度 $|\psi|^2$ (第 1 回。化学では電子密度)
- p 軌道の二つのローブは、 ψ では符号が逆。 $|\psi|^2$ では**どちらも正で同じ大きさ**
- 電子は二つのローブに**対称に**見つかる。符号の違いは、軌道どうしが重なるとき (第 5 回) に効く

節： $\psi = 0$ の面は二種類

- **動径節**（球面）：核から一定の距離で $\psi = 0$ 。数は $n - l - 1$
- **角節**（核を通る平面）：p が二つのローブに分かれるのは、角節が 1 枚あるから。数は l

$$(n - l - 1) + l = n - 1$$

節の総数は $n - 1$ 個。前回の箱と同じ。



2s は球面の節 1、2p は平面の節 1、3p は両方 1 つずつ（合計 2）。破線が節

例題：節を数える

規則 角節 = l 動径節 = $n - l - 1$ 合計 = $n - 1$

3s $n = 3$ 、 $l = 0 \rightarrow$ 角節 0、動径節 $3 - 0 - 1 = 2 \rightarrow$ 合計 $3 - 1 = 2$

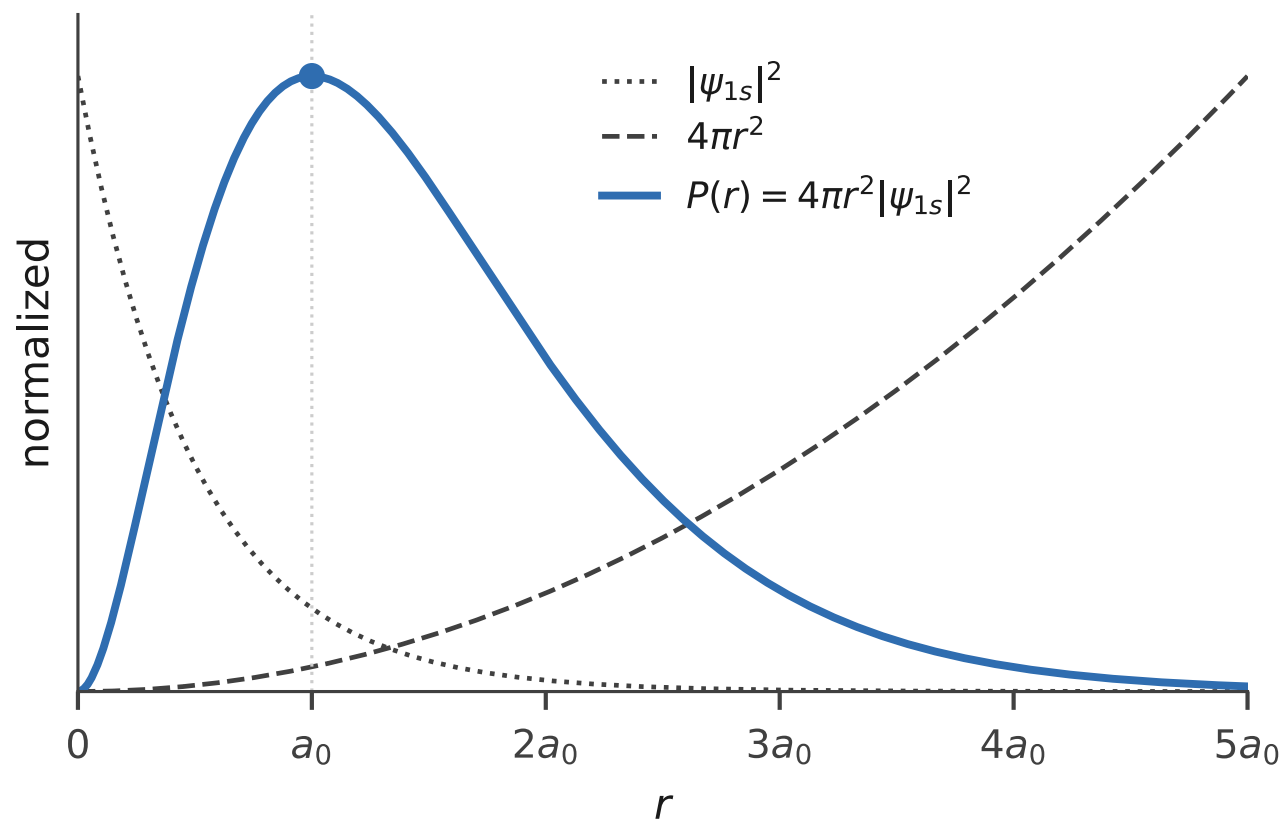
3p $n = 3$ 、 $l = 1 \rightarrow$ 角節 1、動径節 $3 - 1 - 1 = 1 \rightarrow$ 合計 $3 - 1 = 2$

3d $n = 3$ 、 $l = 2 \rightarrow$ 角節 2、動径節 $3 - 2 - 1 = 0 \rightarrow$ 合計 $3 - 1 = 2$

⚠ 軌道の名前を読み間違えない：3p の 3 は n 、p が $l = 1$

- 手順：軌道の名前から n と l を読む (s・p・d・f は 0, 1, 2, 3)
 - 角節は l 個 $\rightarrow$ 残りが動径節
- 同じ n なら合計は同じ。 l が大きいほど、球面の節が平面の節に置き換わる

電子は、核からどの距離に見つかりやすいか



動径分布関数 距離 r の薄い球殻に電子を見つける確率

$$P(r) = 4\pi r^2 |R(r)|^2$$

- 1s の $|\psi|^2$ は**核の位置で最大**
- ただし核の近くの球殻は小さい → $P(r)$ は $r = 0$ で 0
- $P(r)$ の山は $r = a_0$ (**ボーア半径**、0.0529 nm)

1s の綱引き。密度 $|\psi|^2$ (点線) $\times$ 球殻の面積 $4\pi r^2$ (破線) = $P(r)$ (青)

高校の像と量子化学の像：電子殻と原子軌道

	高校の電子殻・ボーア模型	量子化学の原子軌道
電子の描き方	決まった半径の殻や円軌道の上の粒	核のまわりに広がる波 $\psi(r, \theta, \phi)$
殻の番号	K・L・M 殻	$n = 1, 2, 3$ 。殻の軌道の数 n^2 個
電子の見つかる場所	殻の上だけ	核の近くから外側まで連続して広がる

- **原子軌道**は、原子の中の電子 1 個の波動関数。電子の通り道でも、電子を入れる容器でもない
- n が大きいほど平均の広がりが大きい。内側にも確率がある → 次回の遮蔽で使う

演習 C：確率密度と節

1. $2p_z$ 軌道を、位相の符号を色で区別して描いてください。上下のローブで、電子の見つかりやすさに違いはありますか
2. $4s$ 軌道と $5p$ 軌道について、動径節と角節の数をそれぞれ答えてください
3. 水素の $1s$ 電子について、 $|\psi|^2$ が最大になる場所と、 $P(r)$ が最大になる距離を答えてください

演習 C の答え

1 核をはさんで z 軸の上下に二つのローブ。一方が青（正）、他方が橙（負）、角節は xy 面。
見つかりやすさは $|\psi|^2$ で、符号によらない $\rightarrow |\psi|^2$ は上下で同じなので、**見つかりやすさに違いはない**

2 ① 4s 動径節 $n - l - 1 = 4 - 0 - 1 \rightarrow$ 動径 **3**、角節 $l \rightarrow$ 角 **0**

2 ② 5p 動径節 $n - l - 1 = 5 - 1 - 1 \rightarrow$ 動径 **3**、角節 $l \rightarrow$ 角 **1**

3 一点あたりは $|\psi|^2$ 、球殻あたりは $P(r) = 4\pi r^2 |R|^2$ （球殻の面積が核の近くで 0） $\rightarrow |\psi|^2$ は**核の位置**（ $r = 0$ ）で最大。 $P(r)$ は $r = a_0$ で最大

要点：観測にかかるのは $|\psi|^2$ 。節の総数は $n - 1$ （動径 $n - l - 1 +$ 角 l ）

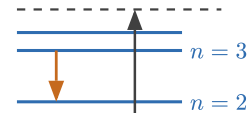
まとめ：問い 1 への答え

問い 1 軌道の形は、誰が決めたのか

① 水素原子の電子のエネルギーは、どう決まるか

$$E_n = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

$E = 0$: 電子が離れた状態



負の値は、電子が核に束縛されていることを表す

遷移の光は準位の差
3 → 2 で 656 nm (橙)

イオン化は $|E_n|$ (黒)

n だけで決まる
2s と 2p は同じ高さ

② 三つの量子数は、軌道の何を定めるか

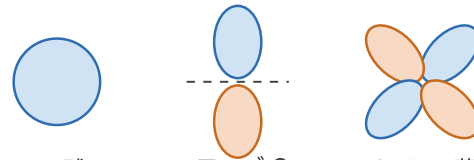
$n = 1, 2, \dots$ $l = 0, \dots, n-1$ $m = -l, \dots, +l$

主量子数 n 大きさとエネルギー

方位量子数 l 形 (s・p・d)

磁気量子数 m 向き ($2l+1$ 個)

軌道の数 n^2 個。同じエネルギーの状態が複数あるのが縮重



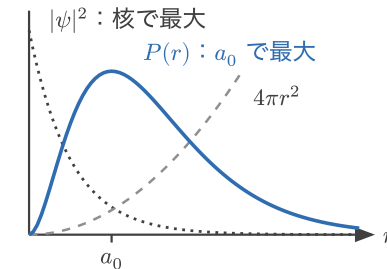
s: 球 p: ロープ 2つ d: 四つ葉
色は ψ の符号 (正=青、負=橙)。破線が節

核の引力で閉じ込めた電子の波に許される形 (定在波の形)。誰かが決めたのではない (問い 1 の答え)

③ 電子は、核からどこに見つかりやすいか

観測にかかるのは $|\psi|^2$ 。p の二つのローブは ψ の符号が逆でも $|\psi|^2$ は同じ

$$P(r) = 4\pi r^2 |R(r)|^2$$



節の総数 $(n-l-1) + l = n-1$
(動径節+角節)

共通：変数が三つ (r, θ, φ) → 波がつながる条件も三つ → 量子数も三つ (n, l, m)
どれも「つながる波だけが残る」。箱は条件が一つで量子数も一つ。節の総数 $n-1$ も箱と同じ

△ 13.6 eV は基底状態から (励起状態からは小さい) △ l は 0 から $n-1$ まで (2d はない) △ m の数は $2l+1$ 個 △ 3p の 3 は n 、p が $l=1$

教科書で読む範囲

教科書 §3.2～3.4

節	内容
§3.2	ϕ の方程式の解き方 ($e^{im\phi}$ と一周の条件)、 θ と r の方程式
§3.3	$m = \pm 1$ の複素数の軌道から、実数の $p_x \cdot p_y$ を作る組み替え
§3.4.1	d 軌道の分裂と宝石・錯体の色、軌道の広がりと伝導

- 授業では扱わない。復習のときに教科書で読む

次回予告：第 4 回 多電子原子とスピン

教科書 第 4 章

核心 電子が 2 個以上の原子は厳密に解けない。電子どうしの反発を平均に置き換えて、1 電子の軌道で近似する（**軌道近似**、近似の段 ②）

- スピンとパウリの原理 → 殻の定員が $2 \cdot 8 \cdot 18$ になる理由
- 遮蔽と有効核電荷 Z_{eff} ：多電子原子で 2s と 2p が分かれる理由
- 周期表のトレンド（原子半径・イオン化エネルギー）

今日の復習 演習 A～C を解き直す。小テスト第 3 回を受ける

次回の予習 高校で学んだ電子配置と周期表を見直す。教科書 §4.1～4.2 に目を通す