原子軌道と確率密度

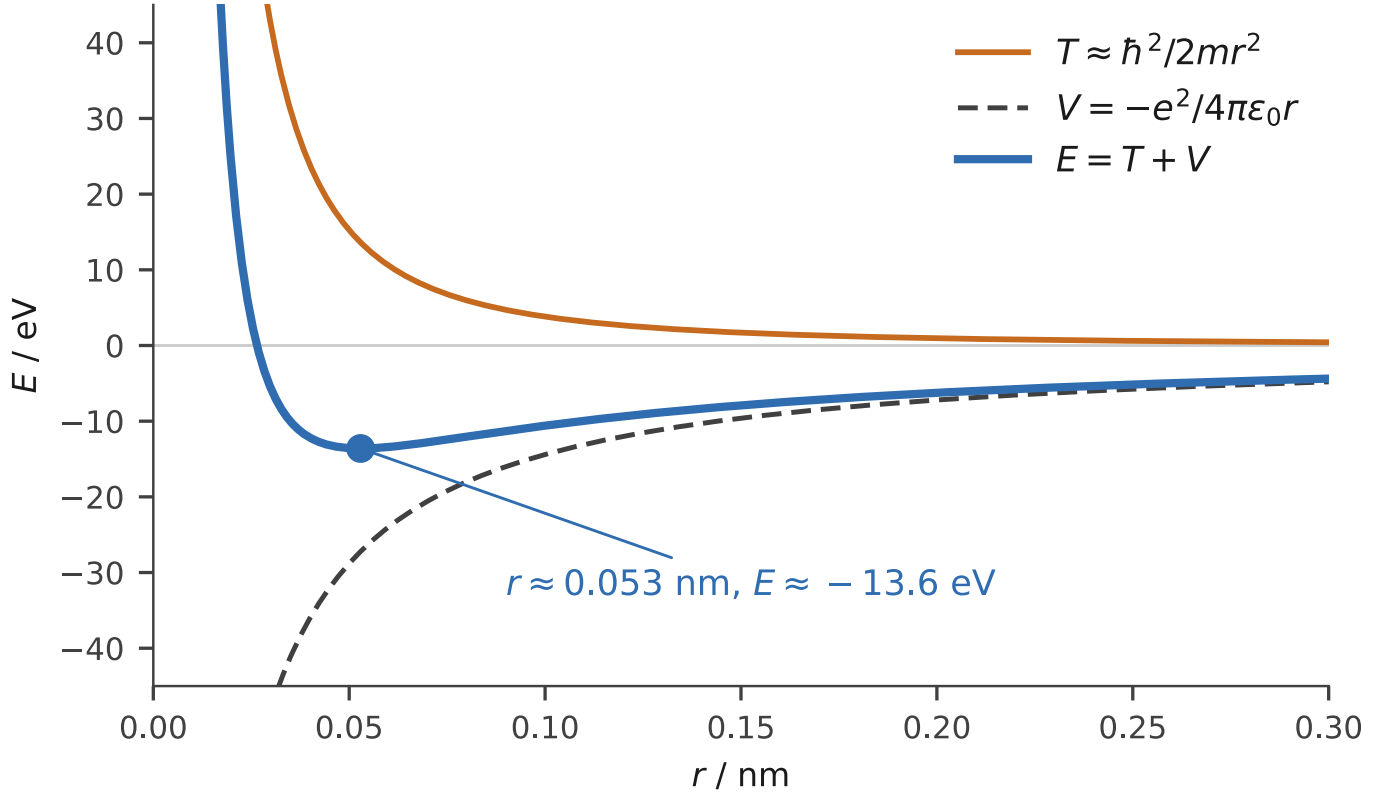
量子化学1 第 3 回 ｜ 教科書 第 3 章

なぜ s は球、p はダンベル形、d は四つ葉なのか

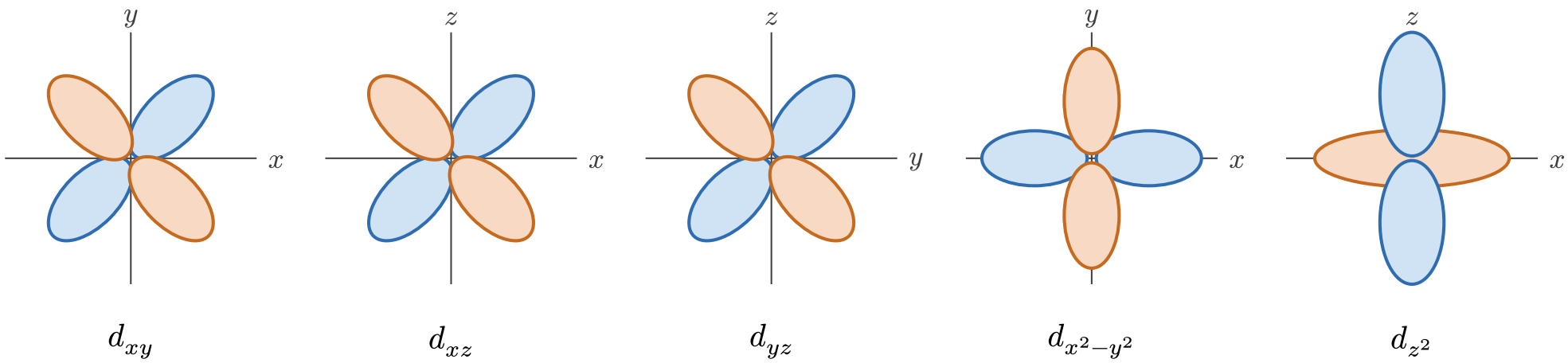
前回の復習

1　電子を核の近くに閉じ込めると、運動エネルギー T が急に増える。なぜでしたか

2　予想：図の谷より遠くへ広げた電子は、取り去りやすいか、取り去りにくいか



謎 1　なぜ s は球、p はダンベル形、d は四つ葉なのか



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

形を決めているのは何か。なぜ四角や星形ではないのか

今日の流れ

教科書 §3.1〜3.4

全体像	① 解ける模型		② 軌道近似	③ 変分法 ＋ LCAO：分子					④ ヒュッケル法			
1 ✓ 全体像	2 ✓ 箱	3 原子軌道	4 多電子	5 結合・LCAO	6 変分原理	7 中間	8 等核	9 振動・異核	10 混成・π	11 π 準位	12 π 結合	13 期末
		▲ 今日	復習の手引き						復習の手引き			

1. 前回の見積もりの続き：核は電子を、どれだけの強さで捕まえているか

   → 演習 A：遷移の光と、電子を縛る強さ

2. **謎 1** なぜ s は球、p はダンベル形、d は四つ葉なのか

3. **謎 2** 電子殻の定員は、なぜ 2・8・18 なのか

   → 演習 B：5p・5s の電子の雲を、節と $P(r)$ で読む

核は電子を、どれだけの強さで捕まえているか

教科書 §3.1

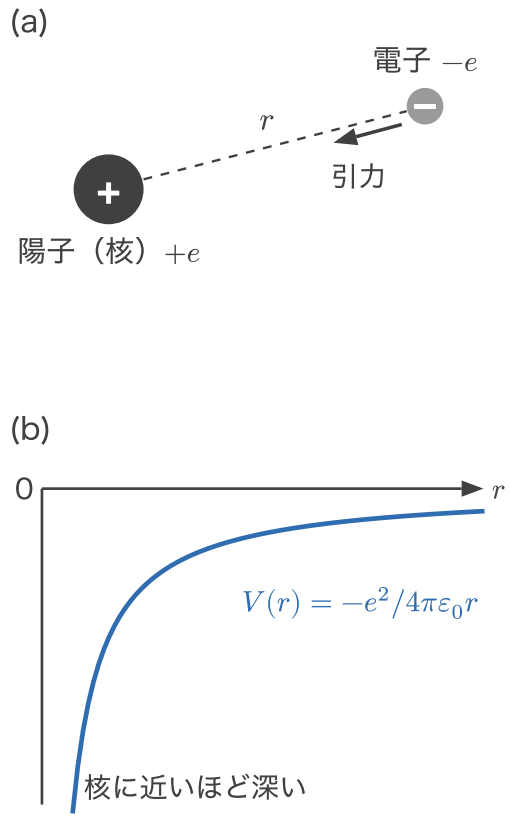
陽子 1 個と電子 1 個

V は**核からの距離 r だけ**で決まる

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

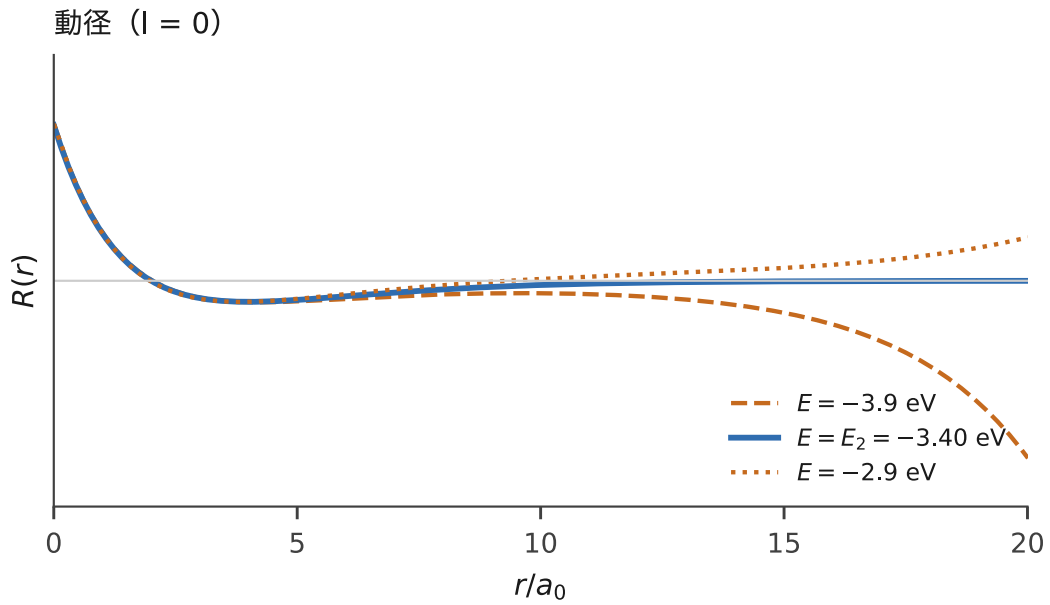
壁の代わりに、核の引力が閉じ込める。

この V で $\hat{H}\psi = E\psi$ を解く



e 電気素量　ε_0 真空の誘電率

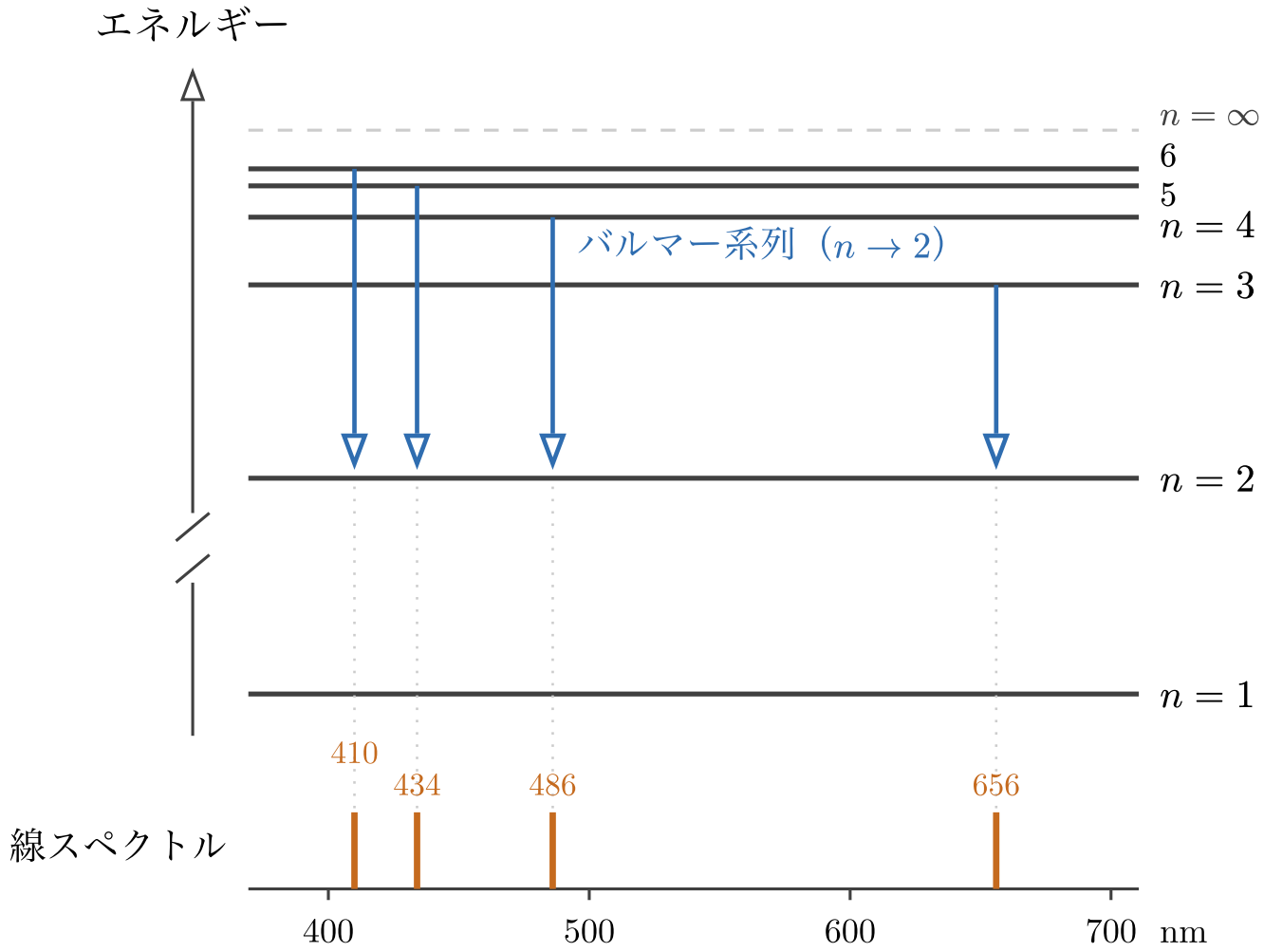
エネルギーは、どの整数で決まるのか



遠くで 0 になる波だけが残る：$E_n = -\dfrac{13.6\ \mathrm{eV}}{n^2}$　$n = 1, 2, 3, \ldots$

発展 1〜4：三次元の方程式の解き方と、l・m の条件 →

準位の間を移ると、どんな光が出るのか



読み方 ①　準位の差 → 光の色、深さ → 電子を縛る強さ（$|E_n|$。外の準位ほど緩い）

例題：遷移の光とイオン化エネルギー

問題　水素原子で、(1) $n = 3 \to 2$ の遷移で出る光の波長と、(2) 基底状態からのイオン化エネルギーを求めてください

解き方 (1)

① 使う式　$\Delta E = 13.6\ \mathrm{eV} \times \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right)$

小さい n を先に（放出も吸収も同じ）

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

③ 波長　$\lambda\,[\mathrm{nm}] \approx 1240/\Delta E\,[\mathrm{eV}] = 1240/1.89$

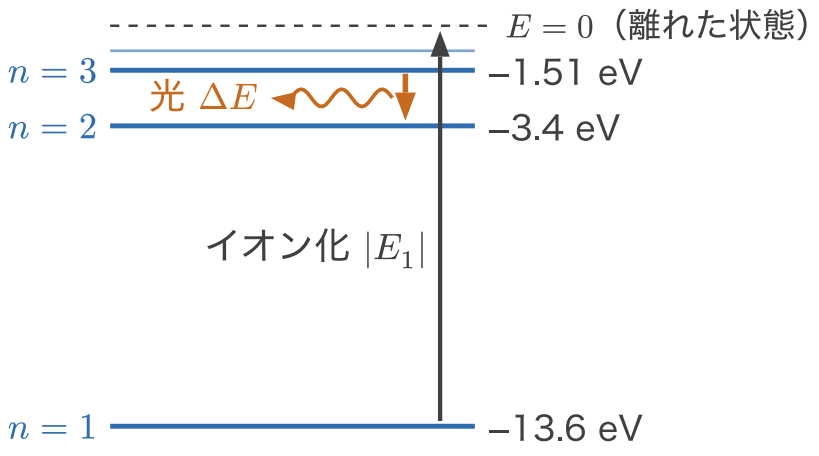
答え　(1) 656 nm（第 1 回の赤い線）

解き方 (2)

考え方　$E = 0$ まで $\to |E_1| = 13.6/1^2$ eV

基底状態から（励起状態からは小さい）

答え　(2) 13.6 eV



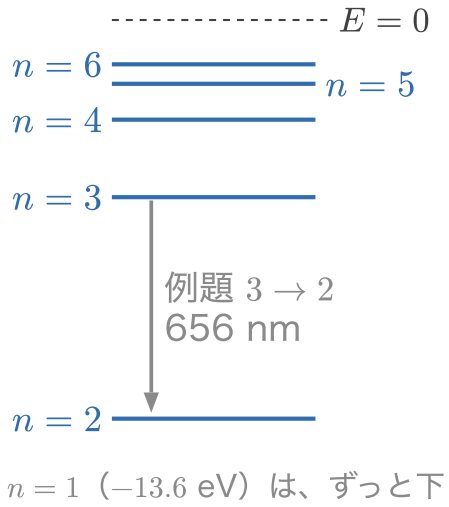
演習 A：遷移の光と、電子を縛る強さ

目安 4.5 分

水素原子の準位 $E_n = -13.6\ \mathrm{eV}/n^2$（右の図は $E = 0$ の近く）について、1 から順に答えてください

問 1　$n = 4 \to 3$ の遷移で放出される光の波長を求めてください。計算の前に、例題の $3 \to 2$（656 nm）より長いか短いかを予想してください。目に見える光ですか

問 2　$n = 6$ の電子と $n = 1$ の電子（図のずっと下）は、どちらが核に強く縛られていますか。$n = 6$ の電子を取り去るのに必要な最小のエネルギーを求め、13.6 eV の何分の 1 かで答えてください



使う読み方　① 準位の差 → 光の色、深さ → 電子を縛る強さ

演習 A の答え（1）

問 1　$n = 4 \to 3$ の光の波長。目に見えるか

① 使う式　$\Delta E = 13.6\ \mathrm{eV} \times \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right)$

② 見当　4 と 3 の間は、3 と 2 の間より狭い

ΔE が小さい → 波長は 656 nm より長い

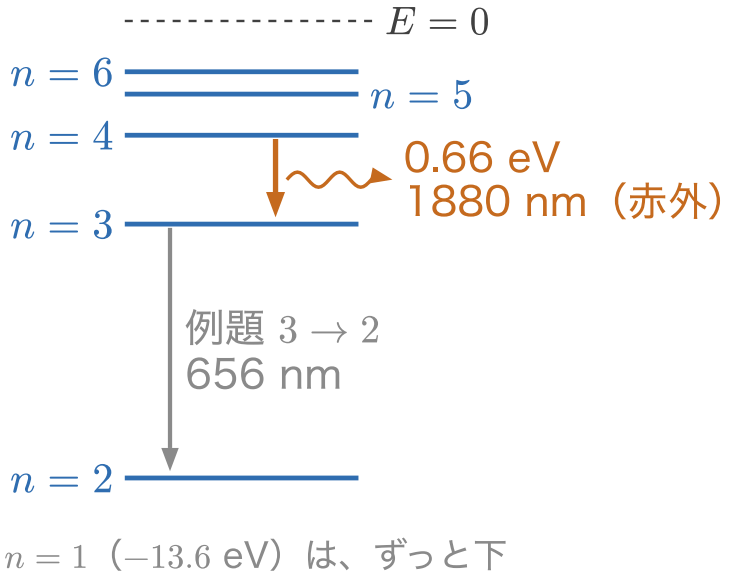
③ 代入　$\Delta E = 13.6 \times \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2}\right)$

$\approx 0.66\ \mathrm{eV}$

④ 波長　$\lambda \approx 1240/0.66$

答え　約 1880 nm。赤外線で、目には見えない

⑤ 意味　外側の準位どうしは間が狭い → 落ちる電子の差が小さく、光は赤外



演習 A の答え（2）

問 2　$n = 6$ からのイオン化に要るエネルギー

① 考え方　$E = 0$ まで上げる → 必要なのは $|E_6|$

② 見当　n が大きいほど $E = 0$ に近い → 小さい

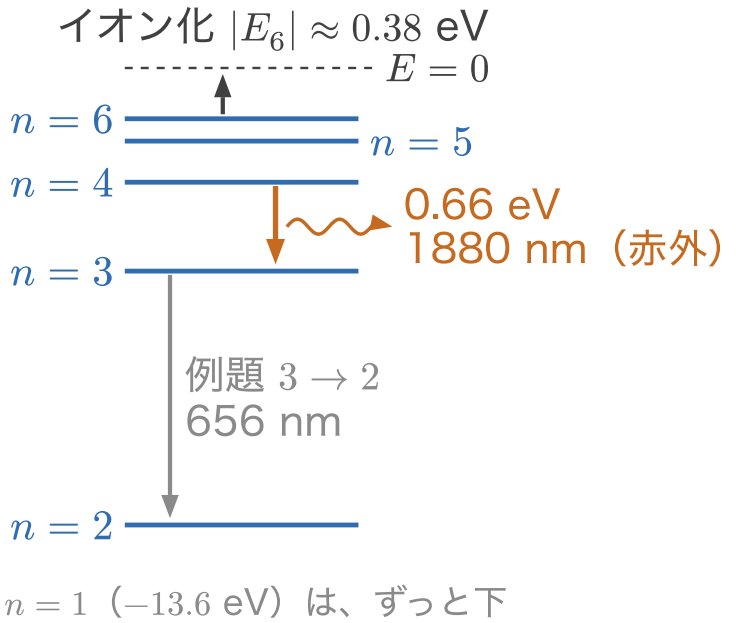
③ 代入　$\Delta E = 0 - (-13.6/6^2)$

≈ 0.38 eV

④ 比べる　$13.6/0.38 = 36 = 6^2$

答え　約 0.38 eV（基底状態の 13.6 eV の 1/36）

⑤ 意味　$n = 6$ の電子は、$n = 1$ の 1/36 の強さでしか縛られていない

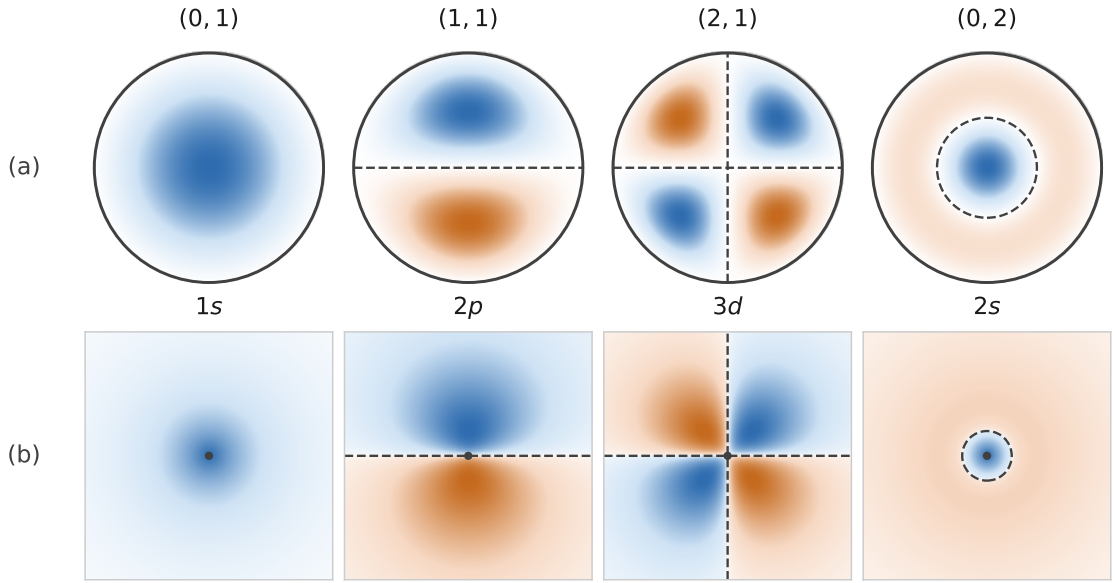


要点：準位の差は光の色、深さ $|E_n|$（$E = 0$ までの差）は電子を縛る強さ

閉じ込めた波は、どんな形になるのか

教科書 §3.3

謎 1　なぜ s は球、p はダンベル形、d は四つ葉なのか　に戻る

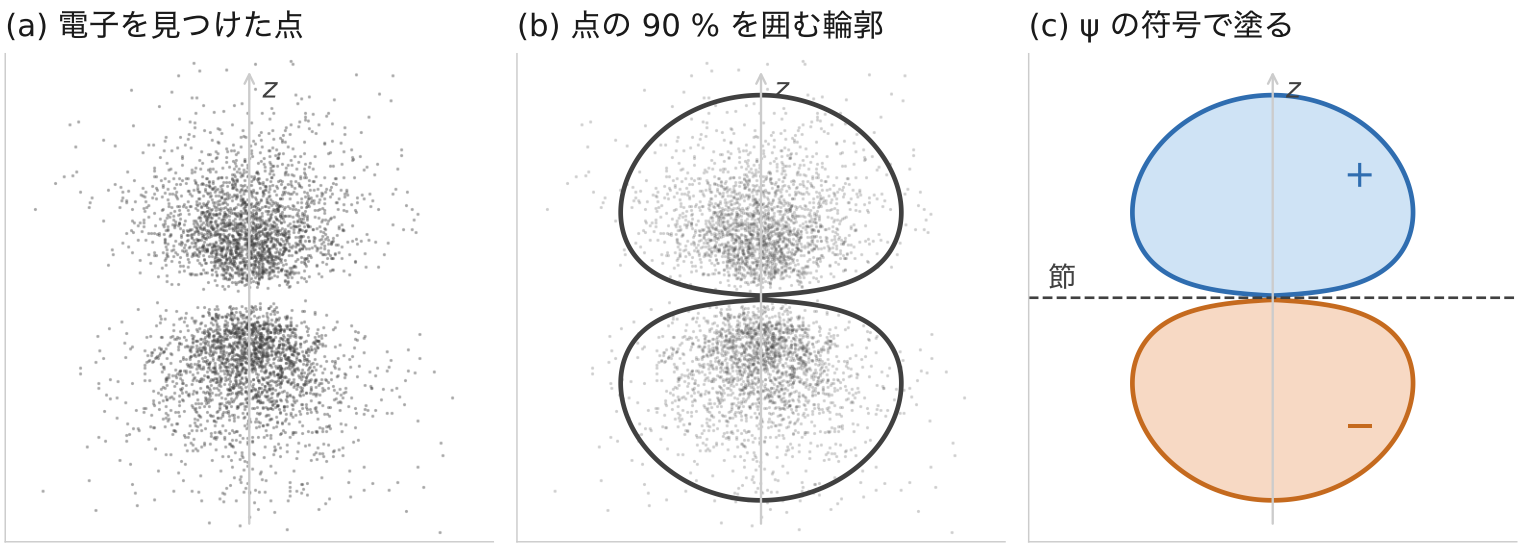


(a) 縁を固定した太鼓の膜の定在波。(b) 水素原子の軌道の断面。破線が節

- 膜は上下に揺れるが、縁と節（破線）は動かない。節の両側は逆向き（青と橙：ψ の符号）
- 節は、弦では点、膜では線、原子では面

立体の絵は、何を描いているのか

教科書 §3.4



$2p_z$ の断面。(a) 電子を見つけた場所の点　(b) 点の 90% を囲む輪郭　(c) 輪郭の内側を ψ の符号で塗る

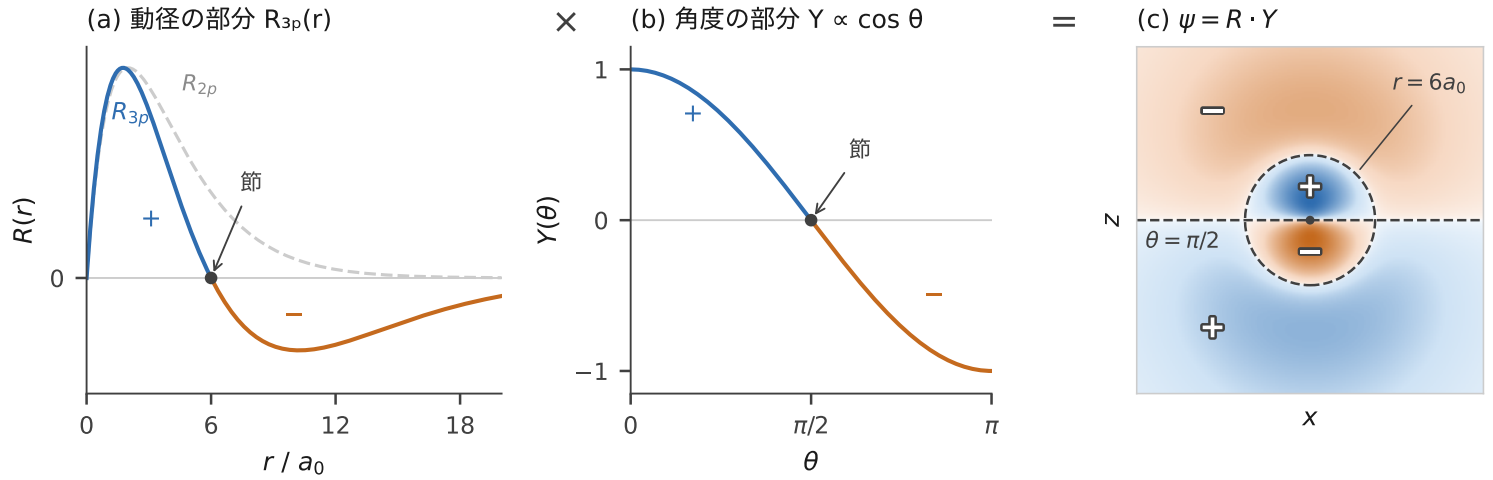
- 点 = 見つけた場所（濃さ $|\psi|^2$）、輪郭 = 点の 90% を囲む面。膨らみ 1 つが**ローブ**
- 色 = ψ の符号：**正＝青**、**負＝橙**。濃さや電荷ではない

原子の波の節は、どんな形か

教科書 §3.4

$$\psi(r,\theta,\varphi) = \underbrace{R(r)}_{\text{動径部分}} \times \underbrace{Y(\theta,\varphi)}_{\text{角度部分}}$$

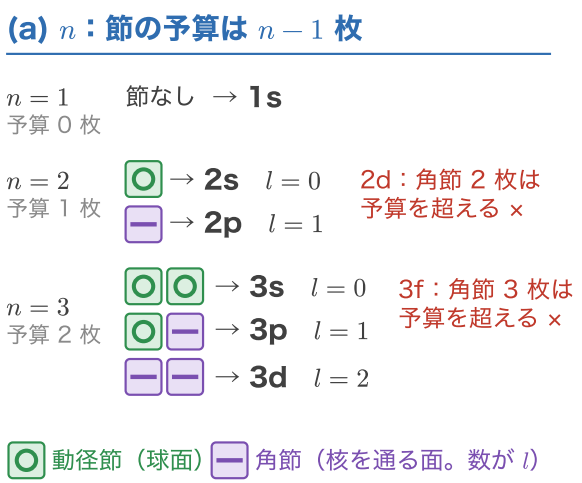
θ z 軸から倒した角　φ xy 面の中で回した角（地球儀の緯度・経度の仲間）



$3p_z$ の例。(a) 動径部分 R は $r = 6a_0$ で 0　(b) 角度部分 Y は $\theta = 90^\circ$ で 0　(c) $\psi = R \times Y$

- $R = 0$ の所：距離で決まる → **球面の節**（動径節）
- $Y = 0$ の所：向きで決まる → **核を通る面の節**（角節。平面か、d_{z^2} では円錐）

三つの整数は、節の何を数えているのか



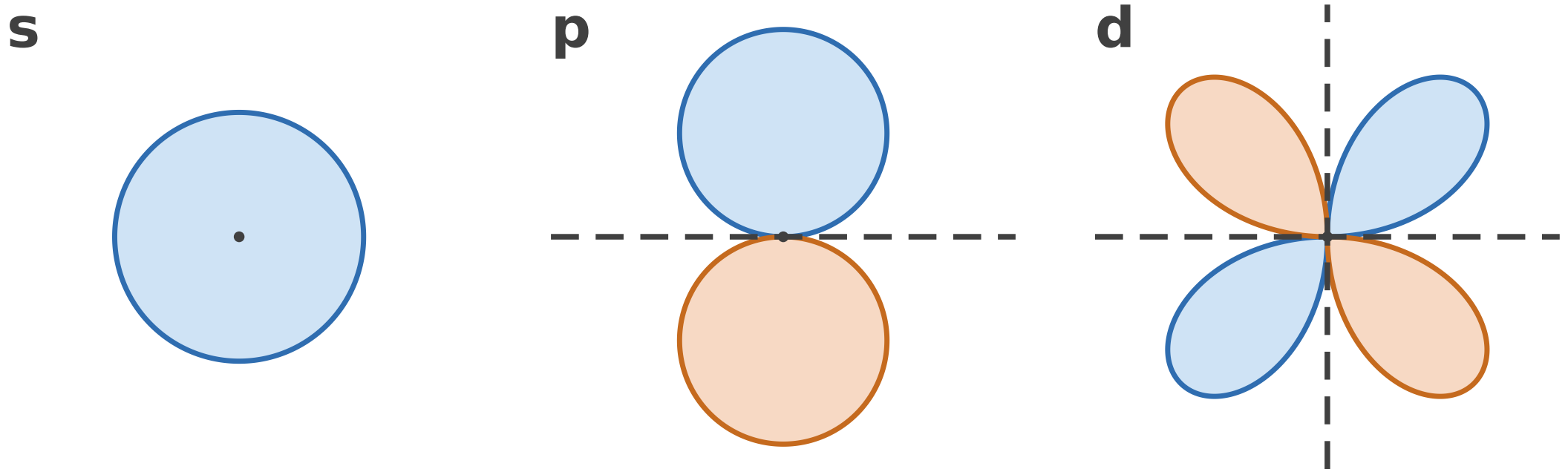
整数	数える節 → 決めるもの	とりうる値
n	節の総数 $n-1$ → エネルギーと大きさ	1, 2, 3, …
l	そのうちの角節 → 形（s・p・d・f）	0 〜 $n-1$
$\lvert m \rvert$	角節のうち縦の面 → 向き	0 〜 l（＋と−で $2l+1$ 個）

読み方 ②　角節の数 → 形、節の総数 → 大きさ（角節 l 枚、総数 $n-1$ 枚）

発展 5〜6：R(r)・立体の点の雲、地球儀の動く図 →　　発展 8：角運動量は、どの向きまで決まるのか →

謎 1 の答え　形は、角節の数 l で決まる

謎 1：なぜ s は球、p はダンベル形、d は四つ葉なのか



角節 0 枚
球（向きなし。角運動量 0）

角節 1 枚
ローブ 2 つ（向き 3 つ）

角節 2 枚
ローブ 4 つ（向き 5 つ）

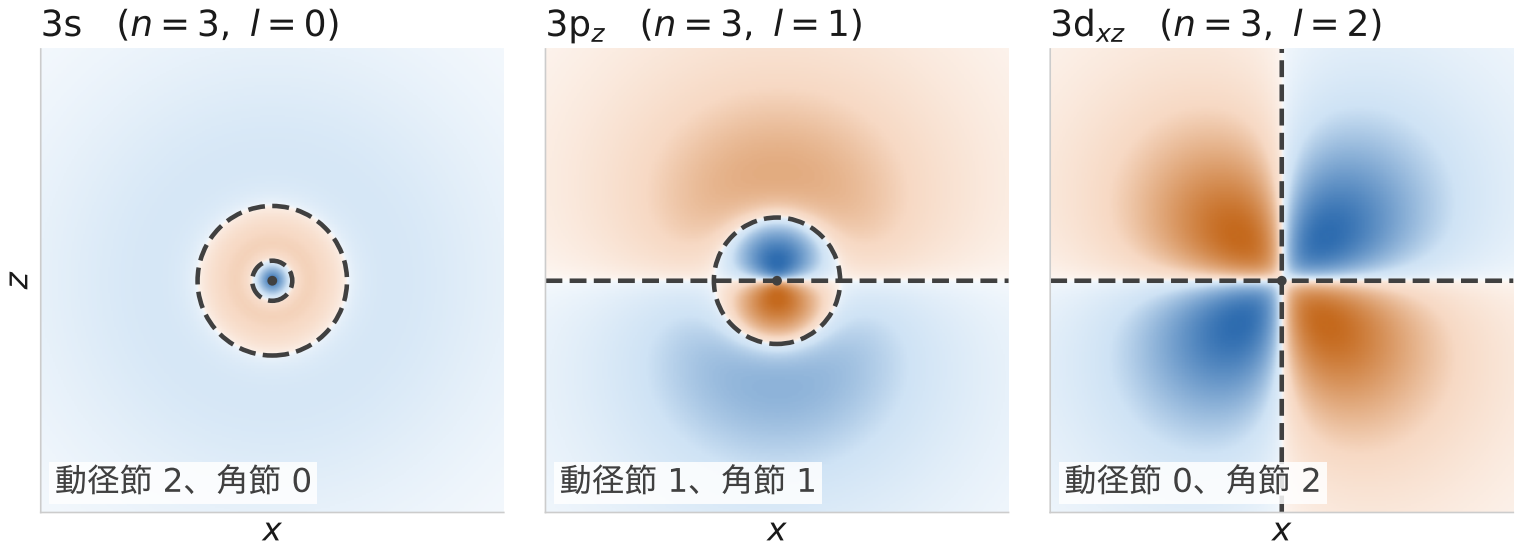
破線が角節（核を通る面）。青と橙は ψ の符号

四角や星形にならない：節は $R = 0$ の球面か、$Y = 0$ の核を通る面だけ

発展 7：m の ＋ と −：回る向きが逆の 2 つ →

例題：節を数える

問題　3s・3p・3d 軌道の動径節と角節の数を求めてください

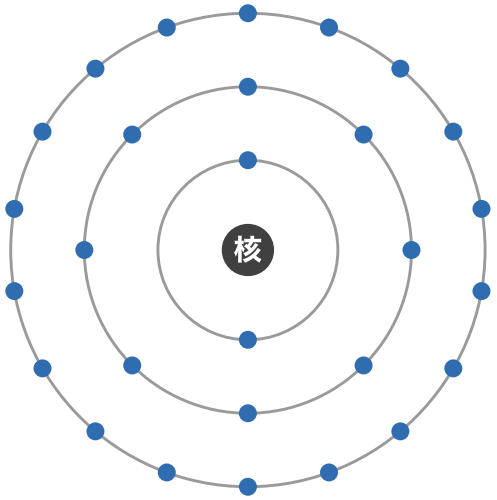


① 名前を読む　3p なら数字の 3 が n、p が $l = 1$（s・p・d・f = 0・1・2・3）

② 数える　　角節 $= l$、動径節 $= n - l - 1$

答え　**3s：動径節 2 個、角節 0 個　3p：動径節 1 個、角節 1 個　3d：動径節 0 個、角節 2 個**

謎 2 電子殻の定員は、なぜ 2・8・18 なのか

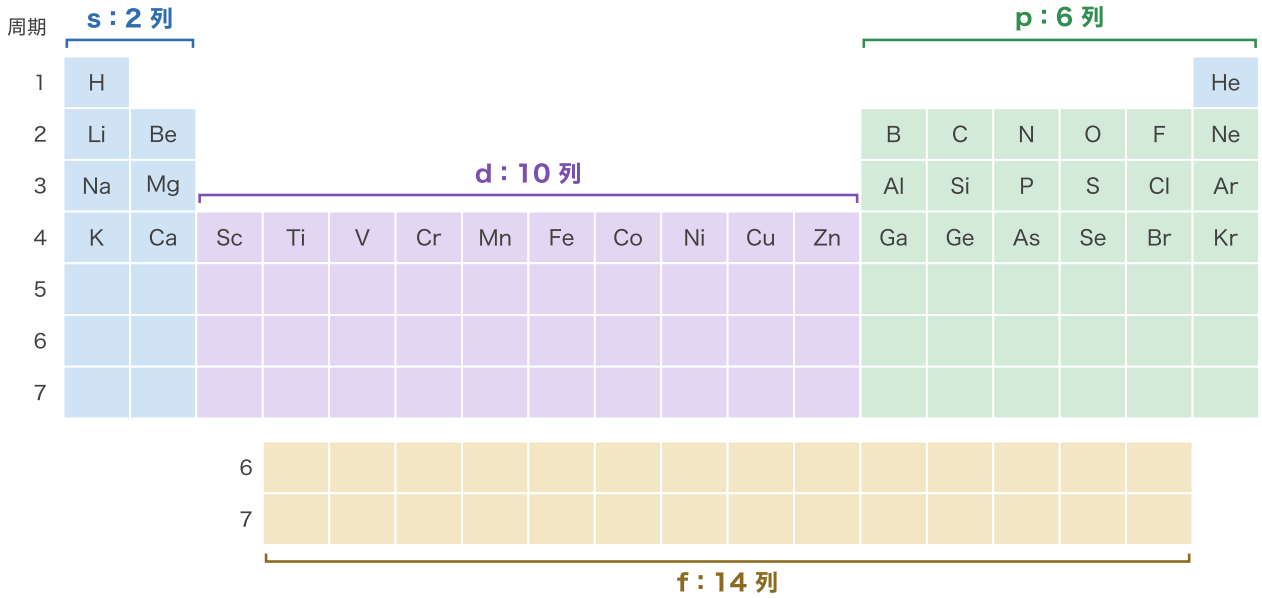


K 殻　定員 **2** 個

L 殻　定員 **8** 個

M 殻　定員 **18** 個

高校の教科書の電子殻の図（定員まで）

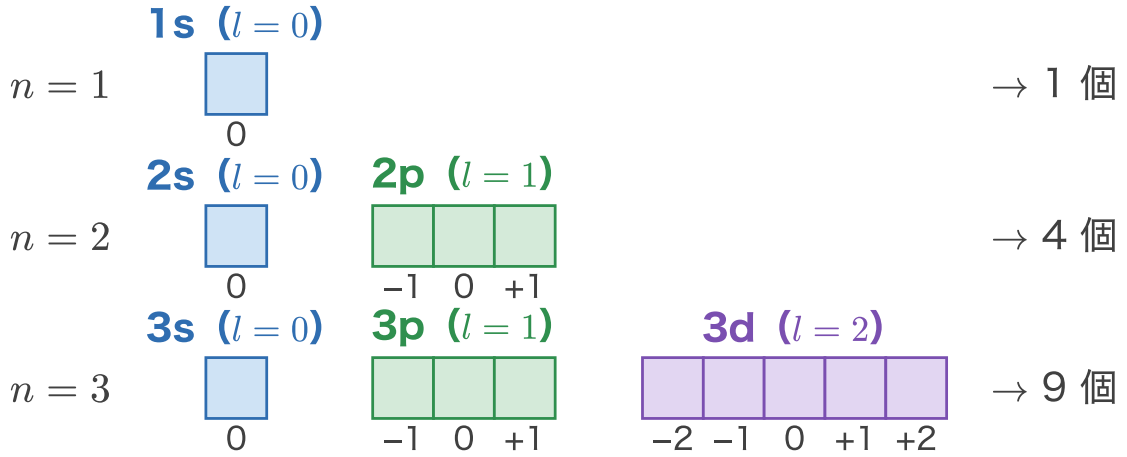


周期表のブロック。s は 2 列、p は 6 列、d は 10 列、f は 14 列

なぜ殻の定員は 2・8・18、ブロックの幅は 2・6・10・14 なのか

例題：軌道を数え上げる

問題　$n = 1, 2, 3$ のそれぞれで、許される軌道 (n, l, m) の数を数えてください



箱 1 つが軌道 1 つ (n, l, m)。箱の下の数が m

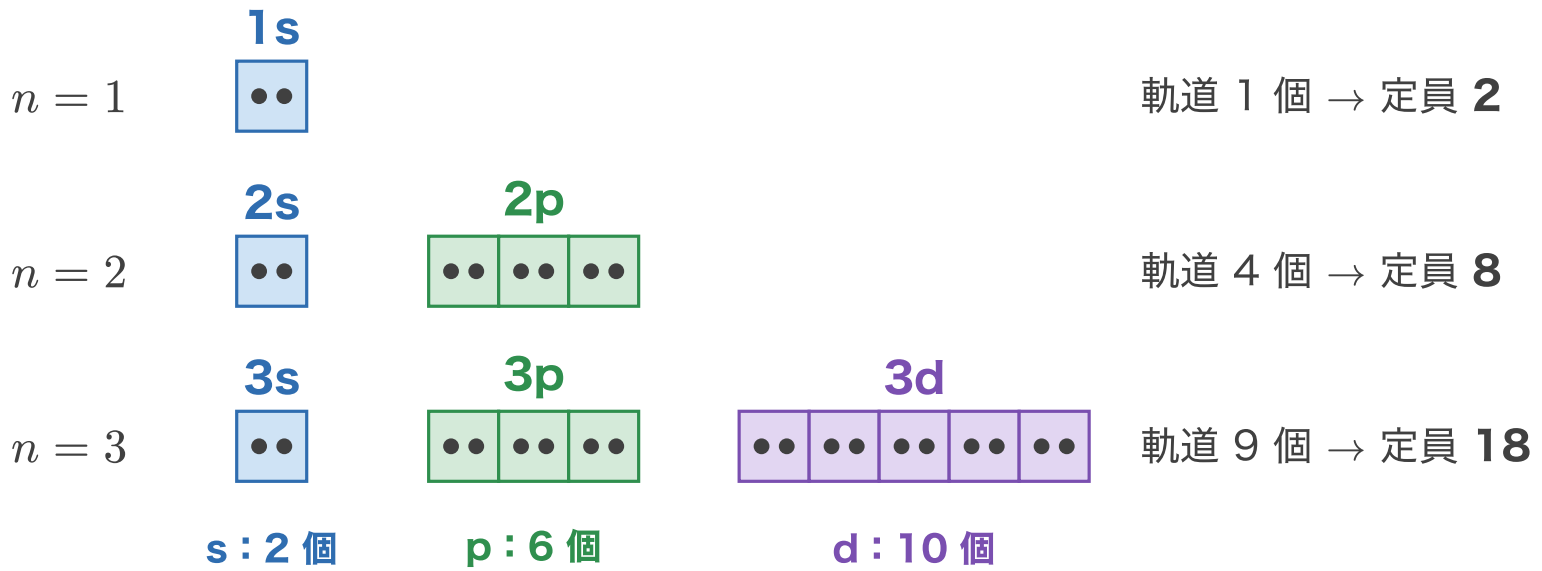
① l を並べる　$l = 0$ から $n - 1$ まで（2d はない）

② m を並べる　$m = -l$ から $+l$ までの $2l + 1$ 個（$|m| \geq 1$ は + と − の 2 つ）

答え　1・4・9 個（いつも n^2 個）

謎 2 の答え　定員は、軌道の数の 2 倍

謎 2：電子殻の定員は、なぜ 2・8・18 なのか

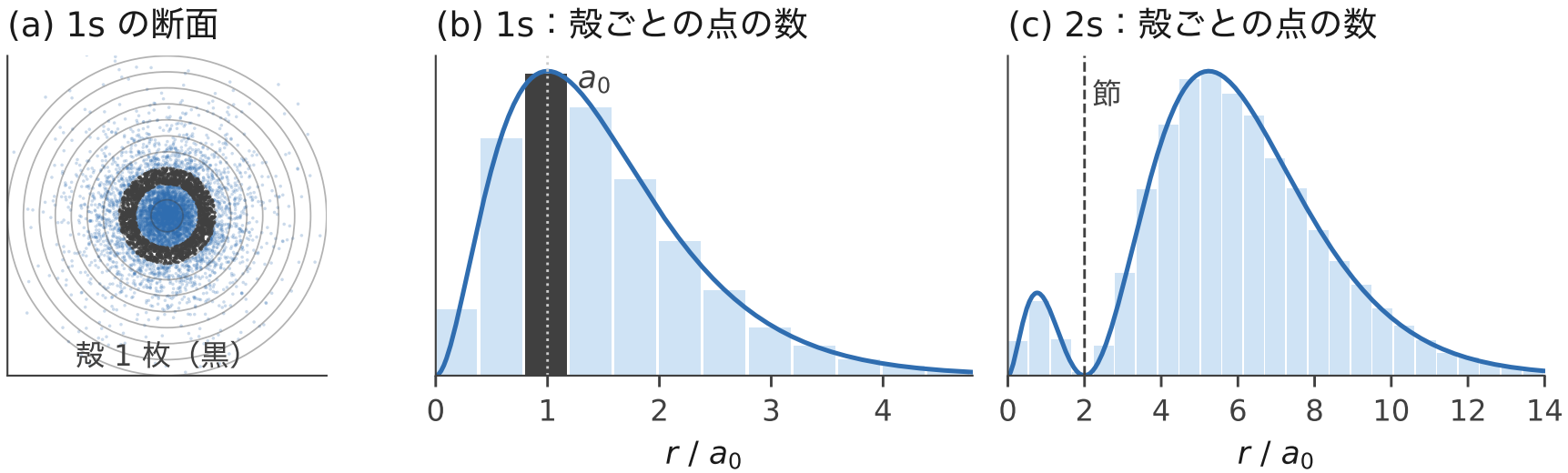


点 1 つが電子 1 個。s・p・d の定員 2・6・10 は、周期表のブロックの幅

- 1 つの軌道に、なぜ電子が 2 個までかは次回（スピン）
- **縮重**：水素原子では同じ n の軌道が同じエネルギー。核の引力 $1/r$ だけの水素の事情で、多電子原子では分かれる（次回）

電子殻は、立体の点のどこに見えるのか

教科書 §3.4



(a) 1s の点の雲の断面と球殻の境目　(b)(c) 殻ごとの点の数（柱）と $P(r)$（線）

- 殻の点の数 ＝ 面積 × 濃さ：**動径分布関数** $P(r) = 4\pi r^2 |\psi|^2$。1s の山は a_0（**ボーア半径**）
- 濃さは核で最大でも、核の位置で $P = 0$（殻の面積 $4\pi r^2$ が 0）

読み方 ③　$P(r)$ の山 → 電子がよくいる距離（殻）

発展 9：綱引きを動かして見る：面積 × 濃さで山が決まる →

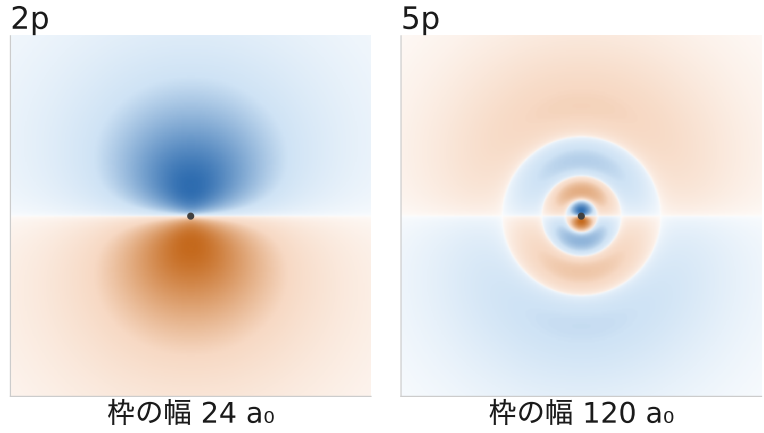
演習 B：5p・5s の電子の雲を、節と $P(r)$ で読む

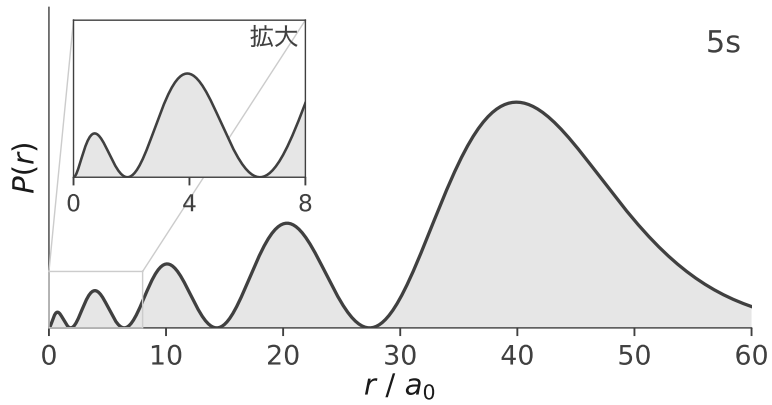
目安 5.5 分

水素原子の 5p と 5s について、順に答えてください

問 1 5p と 2p の動径節と角節を、それぞれ数えてください（右上は断面）。どちらもローブは二つです。形を決めているのはどちらの節ですか。2p と 5p で大きさとエネルギーが違うのは、どちらの節の数が違うからですか

問 2 右下は 5s の $P(r)$ です。(a) 高校の殻にあたるのはどの山ですか。(b)「$n = 5$ の電子は核から遠く、核の近くには来ない」は正しいですか　理由を $P(r)$ と $|\psi|^2$ で一言





使う読み方　② 角節の数 → 形、節の総数 → 大きさ
③ $P(r)$ の山 → 電子がよくいる距離（殻）

演習 B の答え（1）

問 1　5p と 2p の節を数え、形と大きさを比べる

① 名前を読む　どちらも p で $l = 1$。n は 2 と 5

② 数える　角節 $= l$：どちらも 1 枚

動径節 $= n - l - 1$

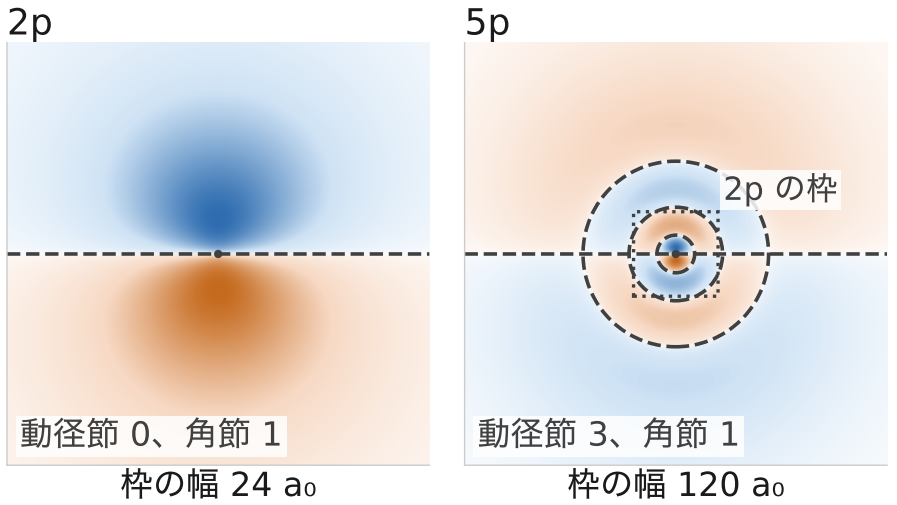
2p は 0 枚、5p は $5 - 1 - 1 = 3$ 枚

③ 比べる　角節が同じ → 形が同じ（ローブ 2 つ）

5p は動径節の分だけ外まで広がる

答え　形は角節（どちらも 1 枚）
大きさ・エネルギーの差は動径節（総数 1 → 4）

④ 意味　5p の電子は、2p と同じ形のまま
山の位置で約 10 倍外まで広がる



演習 B の答え（2）

問 2　5s の $P(r)$ を読む

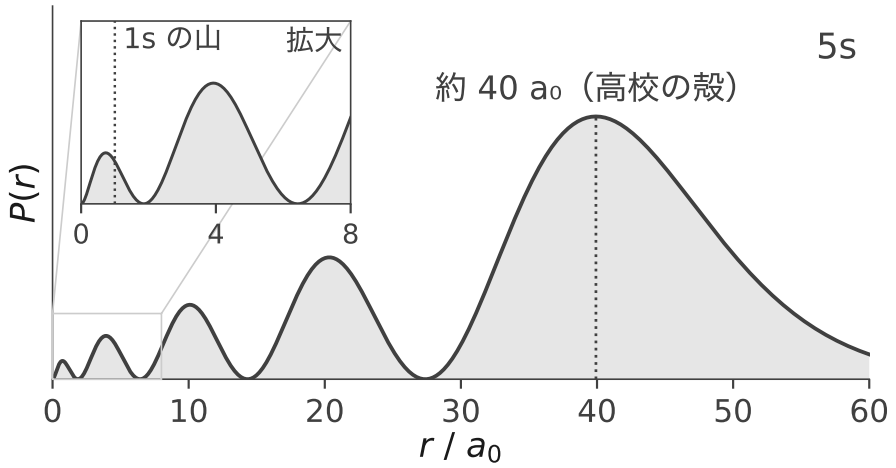
① 殻とは　$P(r)$ の山 ＝ 見つかりやすい距離

② (a)　いちばん外側の大きな山（約 $40\,a_0$）

③ (b)　小窓：内側にも小さな山がある

最も内側の山は、1s の山 a_0 より内側

s の $|\psi|^2$ は、核の位置で最大



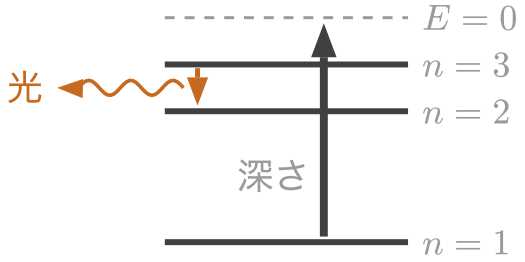
答え　(a) 外側の大きな山　(b) 誤り

④ 意味　来るが、内側の山の面積は小さい

要点：形は角節の数、大きさは節の総数。殻は $P(r)$ の山で、電子は内側にも見つかる

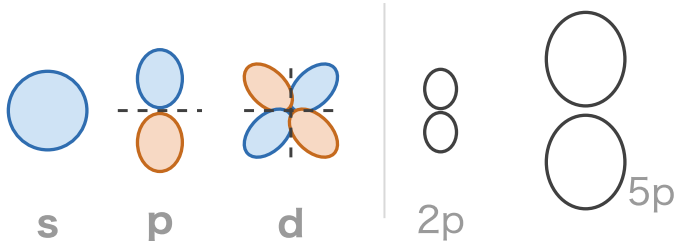
思い出す：今日の読み方 3 か条

読み方 ①



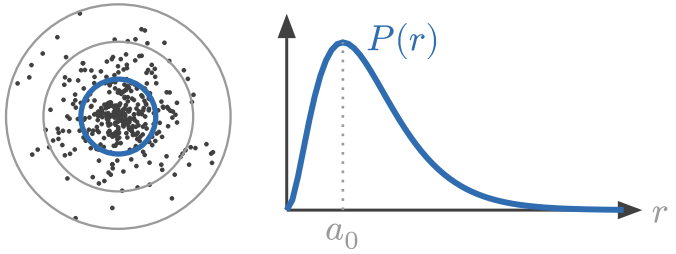
準位の差 → 光の ＿＿、
深さ → 電子を ＿＿＿ 強さ

読み方 ②



＿＿ の数 → 形、
節の総数 → ＿＿＿

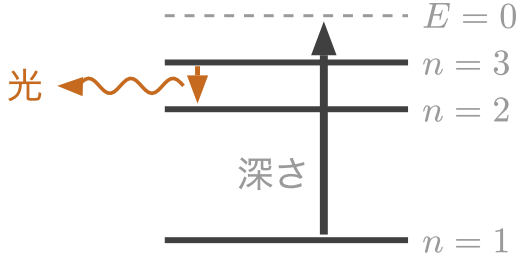
読み方 ③



$P(r)$ の山 →
電子がよくいる ＿＿ （殻）

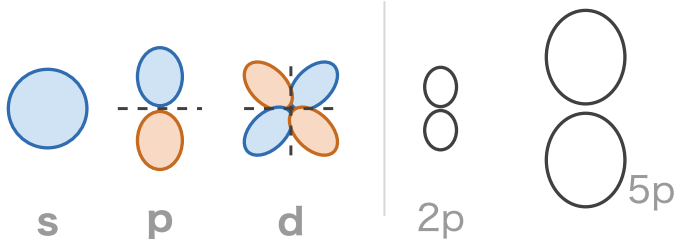
絵を手がかりに、空欄に入る言葉を何も見ずにノートに書く（1 分）

読み方 ①



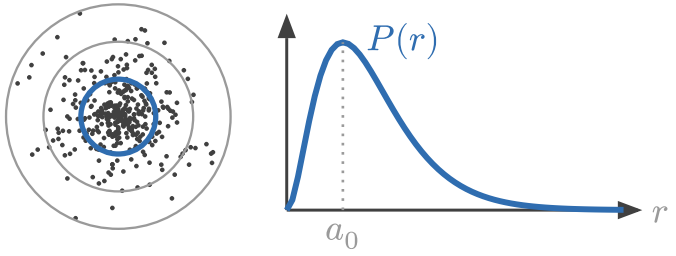
準位の差 → 光の色、
深さ → 電子を縛る強さ

読み方 ②



角節の数 → 形、
節の総数 → 大きさ

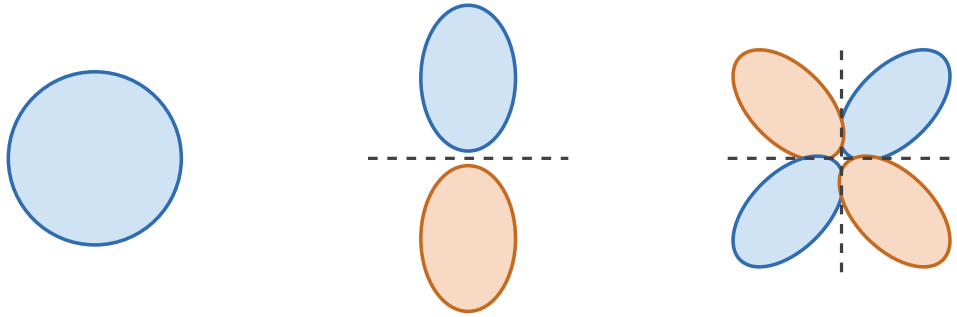
読み方 ③



$P(r)$ の山 →
電子がよくいる距離（殻）

まとめ：二つの謎への答え

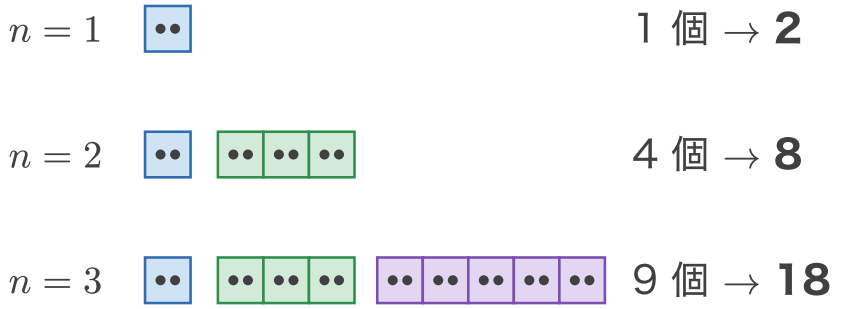
謎 1　なぜ s は球、p はダンベル形、d は四つ葉なのか



s　角節 0　　**p**　角節 1　　**d**　角節 2

形は、核を通る節（角節）の数 l で決まる

謎 2　電子殻の定員は、なぜ 2・8・18 なのか



箱が軌道、点が電子（1 つの軌道に 2 個まで）

殻の軌道は n^2 個、定員はその 2 倍

軌道の形と大きさは、節の数で決まる

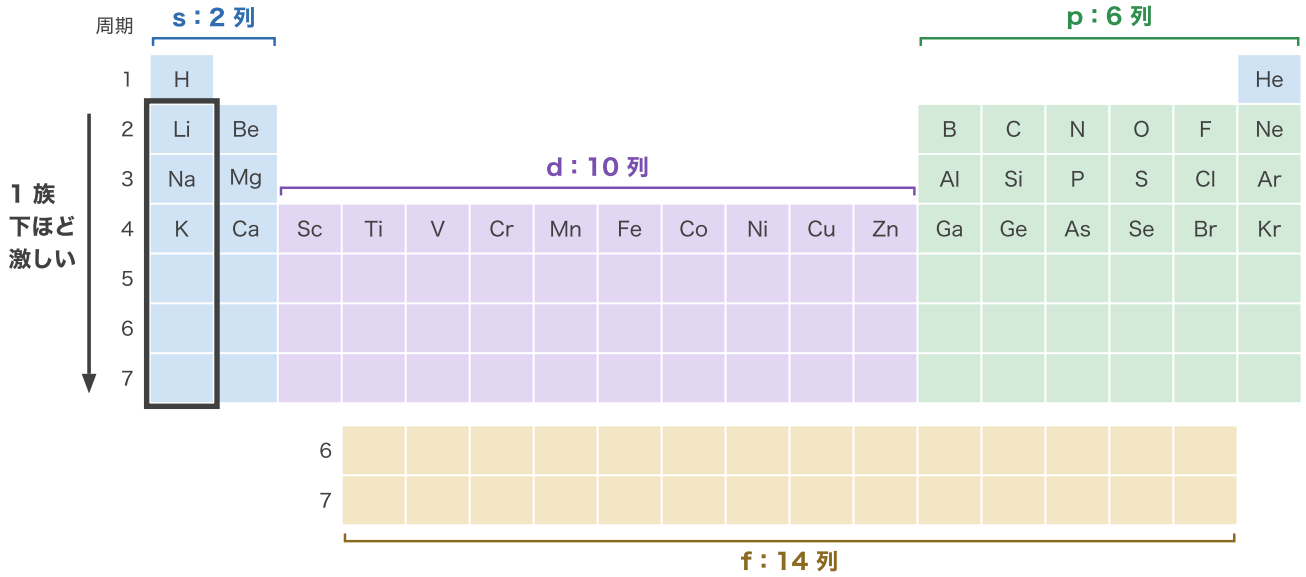
今日の復習

教科書 §3.2〜3.4

どこで	すること
動く図（量子数）	n・l・m を押して、押せないボタンと形の変わり方を、読み方 ② で言う
動く図（殻）	1s・2s・3s を押して、山と核の位置の $P = 0$ を、読み方 ③ で言う
§3.1〜3.4 の本文	今日の内容。試験の範囲
§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
発展の箱	r・θ・φ の条件が整数を選ぶ様子、$L_z = m\hbar$ の導き方、p_x・p_y の式、地球儀をふくらませる見方、 m の＋と−、綱引きの数値。試験の範囲外

次回予告：第 4 回 多電子原子とスピン

教科書 第 4 章



次回の謎

アルカリ金属と水の反応は、なぜ下の元素ほど激しいのか

- 今日の謎 2 の残り：1 つの軌道に、なぜ電子が 2 個までか

今日の復習 演習 A・B を解き直す・小テスト第 3 回　**次回の予習** 高校の電子配置を見直す・教科書 §4.1〜4.2

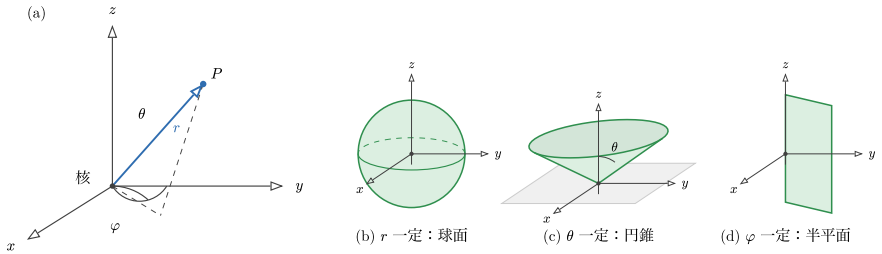
発展：時間があれば・自習用

授業では扱わないことがある枚。試験の範囲外

1. 三次元の方程式を、どう解くのか
2. r の条件：遠くで 0 になる解だけが残る（n）
3. θ の条件：両極で有限な解だけが残る（l）
4. 角度には端がない。何が整数を選ぶのか
5. 三つの整数を、断面・$R(r)$・立体で一緒に見る
6. 地球儀をふくらませると、軌道の形になる
7. m の ＋ と −：回る向きが逆の 2 つ
8. 角運動量は、どの向きまで決まるのか
9. 綱引きを動かして見る：面積 × 濃さで山が決まる

発展 三次元の方程式を、どう解くのか

教科書 §3.1・§3.2



① 座標　核からの距離 r と、二つの角度 θ・φ

② 分ける　$\psi = R(r)\,\Theta(\theta)\,\Phi(\varphi)$ → 方程式が三つ

③ 条件　端の条件を付けると、整数が出る

変数	条件	整数
r	遠くで 0	n
θ	両極（$\theta = 0^\circ, 180^\circ$）で有限	l
φ	一周でつながる	m

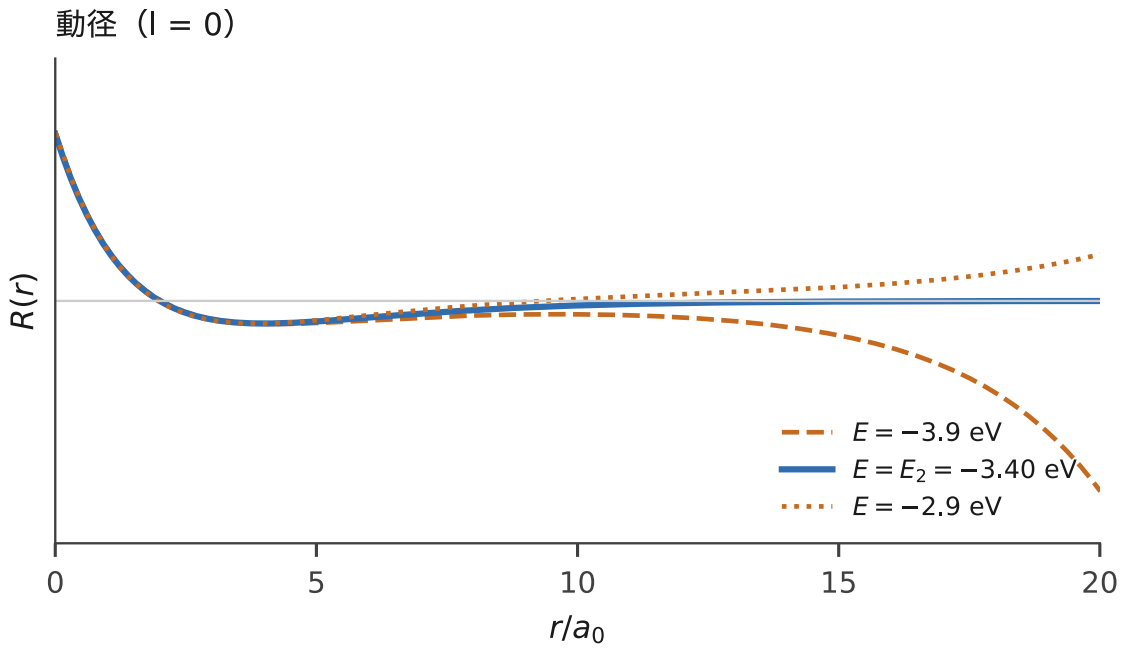
m は回る勢い $L_z = m\hbar$ を数える

← 本編 p.6 に戻る

発展 2〜4：r・θ・ϕ の条件が、整数を選ぶ様子 →

発展 r の条件：遠くで 0 になる解だけが残る（n）

教科書 §3.2 の発展

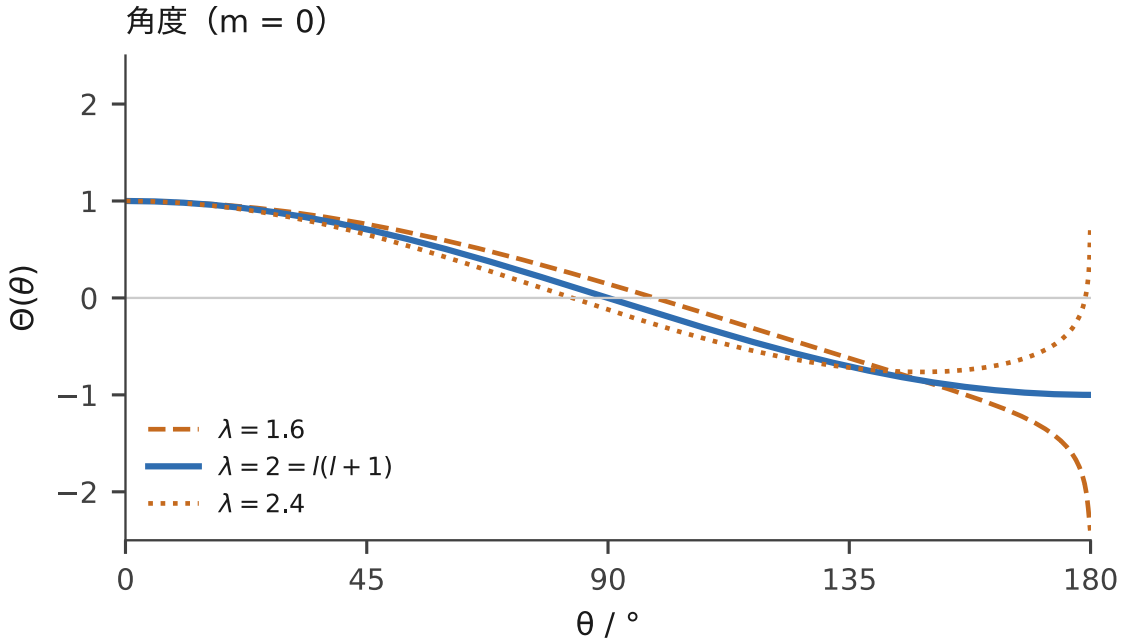


- 核から外へ解くと、ふつうは遠くで発散する。遠くで 0 になるのは $E_n = -13.6\ \mathrm{eV}/n^2$ のときだけ → 整数 n
- 解の形は、$r^l e^{-r/na_0}$ に多項式を掛けたもの。多項式の 0 が動径節（n − l − 1 個）

← 本編 p.6 に戻る

発展 θ の条件：両極で有限な解だけが残る（l）

教科書 §3.2 の発展

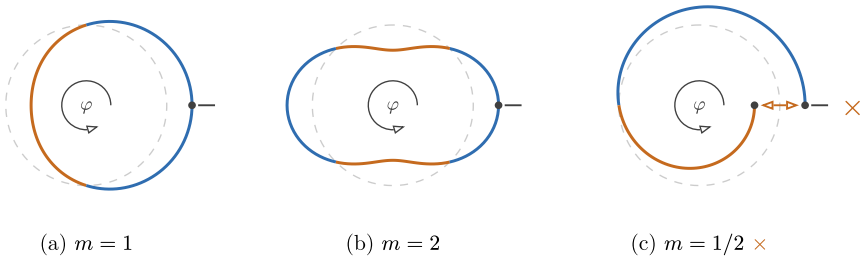


- 北極から解くと、ふつうは南極（$\theta = 180°$）で発散する。有限で済むのは $\lambda = l(l+1)$ のときだけ → 整数 l
- 解の形は cos θ の l 次の多項式（m = 0）。その 0 になる角度が角節 → l 枚。m ≠ 0 では |m| ≤ l のときだけ残る

← 本編 p.6 に戻る

発展 角度には端がない。何が整数を選ぶのか

教科書 §3.2 の発展



(a) $m = 1$　(b) $m = 2$　(c) $m = 1/2$ ×

① 条件　角度 φ には端がない。一周してもとの値に戻る波だけが残る → 一周に入る波の数 m は整数

② 波長　半径 r の円周に m 波 → $\lambda = 2\pi r/m$

③ 運動量　$p = h/\lambda$（第 1 回）

④ 角運動量　回る運動の勢い ＝ 距離 × 運動量

$$L_z = r\,p = r \cdot \frac{mh}{2\pi r} = m\hbar$$

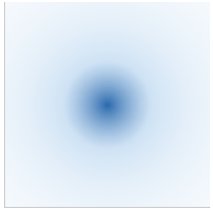
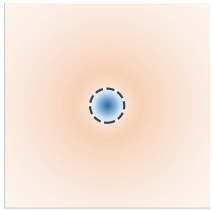
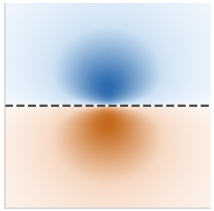
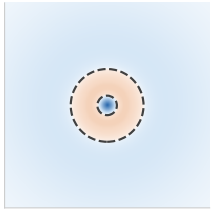
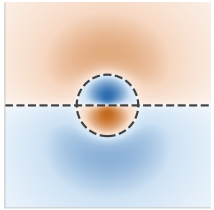
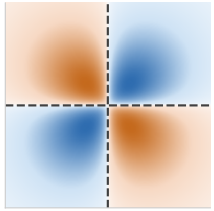
- 回る勢いが $\hbar$ の整数倍に限られる（z 軸のまわり）

  円周の絵は整数を出すための見方で、電子が円を回るわけではない。φ と $\varphi + 2\pi$ は同じ場所なので、ψ も同じ値に戻る（場所ごとに値は一つ）

← 本編 p.6 に戻る

発展 三つの整数を、断面・$R(r)$・立体で一緒に見る

教科書 §3.4

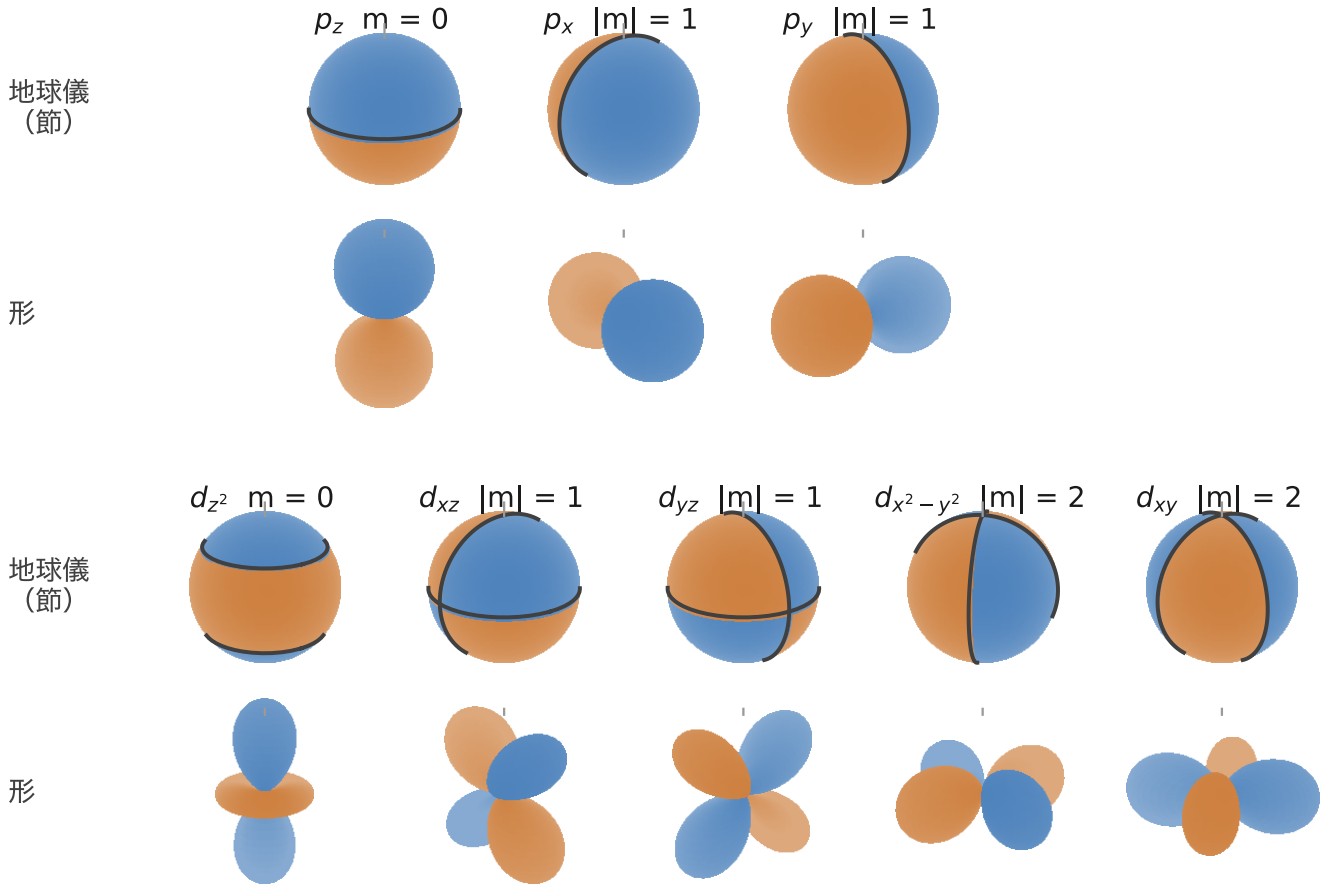
	s（$l=0$）	p（$l=1$）	d（$l=2$）
$n=1$ $E=-13.60$ eV	 1s 球面 0 ＋ 平面 0	—	—
$n=2$ $E=-3.40$ eV	 2s 球面 1 ＋ 平面 0	 $2p_z$ 球面 0 ＋ 平面 1 平面：横 1 ＋ 縦 0	—
$n=3$ $E=-1.51$ eV	 3s 球面 2 ＋ 平面 0	 $3p_z$ 球面 1 ＋ 平面 1 平面：横 1 ＋ 縦 0	 $3d_{xz}$ 球面 0 ＋ 平面 2 平面：横 1 ＋ 縦 1

- n：節の総数（$n-1$ 枚）→ エネルギーと大きさ
- l：そのうち角節（核を通る面）の数（残り $n-l-1$ 枚が動径節）→ 形と角運動量の大きさ
- $|m|$：角節のうち縦の節（z 軸を含む面）の数 → 軌道の向き。符号の＋・−は回る向き

← 本編 p.15 に戻る

発展 地球儀をふくらませると、軌道の形になる

教科書 §3.4 の発展

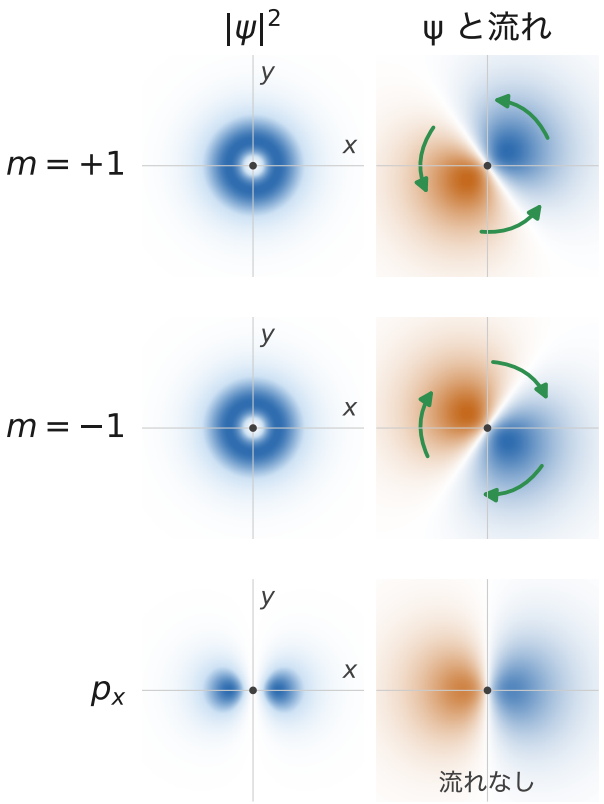


- 縦の線（z 軸を通る節）の数が $|m|$。ふくらませると、節の線の間がローブになる

← 本編 p.15 に戻る

発展 m の ＋ と −：回る向きが逆の 2 つ

教科書 §3.4 の発展



- **形は同じ**：$m = \pm 1$ のどちらも、電子の分布は z 軸を囲むドーナツ形
- **違うのは位相のねじれの向き**：$e^{+i\varphi}$ は上から見て反時計回りに位相が進み（$L_z = +\hbar$）、$e^{-i\varphi}$ は時計回り（$-\hbar$）。分布（ドーナツ）は時間で変わらないが、確率の流れが z 軸のまわりを回る（動く図で模様を回すのは見せ方）
- **重ねると止まる**：逆向きの 2 つを重ねると p_x。＋1 でも −1 でもなく、$|m| = 1$ とだけ言える

← 本編 p.16 に戻る

発展 角運動量は、どの向きまで決まるのか

教科書 §3.2（発展の箱）

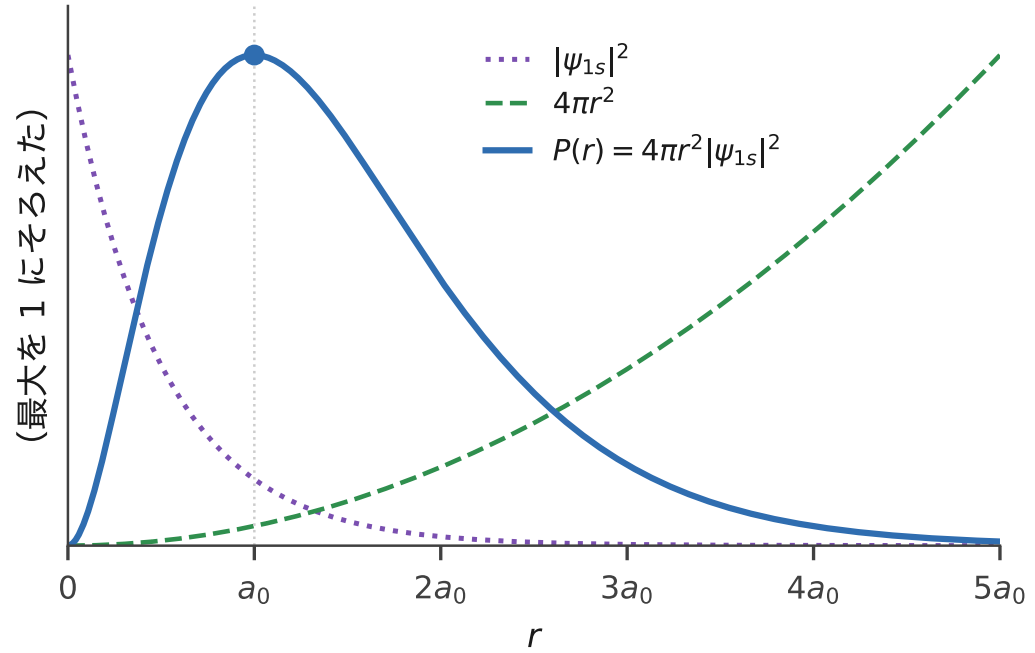
l	大きさ $\sqrt{l(l+1)}\,\hbar$	z 成分 $L_z = m\hbar$
1（p）	$\sqrt{2}\,\hbar \approx 1.41\,\hbar$	$-\hbar,\ 0,\ +\hbar$
2（d）	$\sqrt{6}\,\hbar \approx 2.45\,\hbar$	$-2\hbar \sim +2\hbar$ の 5 つ

- 決まるのは、大きさと z 成分の二つだけ。x・y 成分は決まらない（z 軸を囲む円錐の上のどこか）
- 大きさが $l\hbar$ ちょうどでないのは、L_z が大きさいっぱい（x・y 成分が 0）にはなれないから。三つの成分がそろって決まることはない（$l \geq 1$。第 2 回の $\Delta x\,\Delta p$ と同じ種類の話）
- z 軸は、こちらが選んだ向き。磁場をかけるとその向きが特別になり、m ごとに準位が分かれる → **磁気**量子数の名前

← 本編 p.15 に戻る

発展 網引きを動かして見る：面積 × 濃さで山が決まる

教科書 §3.4 の発展



1s の網引き。密度 $|\psi|^2$（紫の点線）× 球殻の面積 $4\pi r^2$（緑の破線）＝ $P(r)$（青）

- 半径 $0.25a_0$ の球殻：面積 0.06 倍 × 濃さ 4.5 倍 ＝ 0.28 倍（濃いが、殻が小さい）
- 半径 $3a_0$ の球殻：面積 9 倍 × 濃さ 0.018 倍 ＝ 0.16 倍（殻は大きいが、薄い）
- 面積と濃さがつり合う $r = a_0$ で $P(r)$ が最大（倍率は、半径 a_0 の殻との比）

← 本編 p.21 に戻る