生命環境化学特別演習
（物理化学）

2025.5.26

波動方程式・波動関数(1) 「電子の波動」

有谷 博文

電子の波動性･粒子性

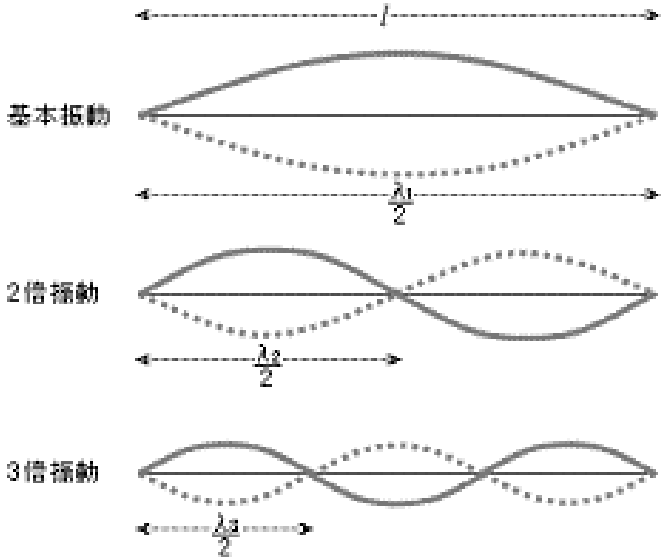
「電子の波動性の発見」
ノーベル物理学賞（1929年）

「光量子仮説に基づく
光電効果の理論的解明」
ノーベル物理学賞（1921年）

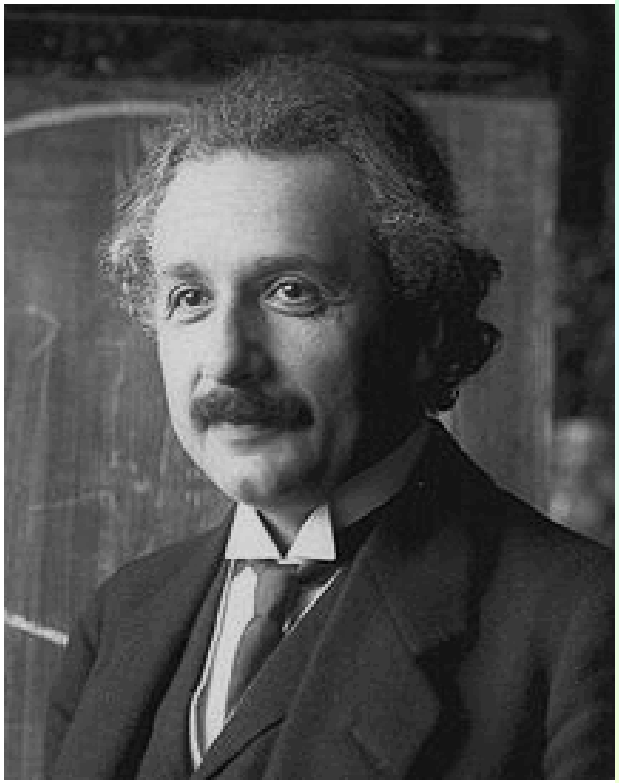
ルイ･ド･ブロイ
粒子も波動を持つと考えた（物質波）

ド･ブロイ波の式

$$\lambda = h / mv = h / p$$



電子の運動が整数倍のとびとびになる
理由は、定常波で説明できる。



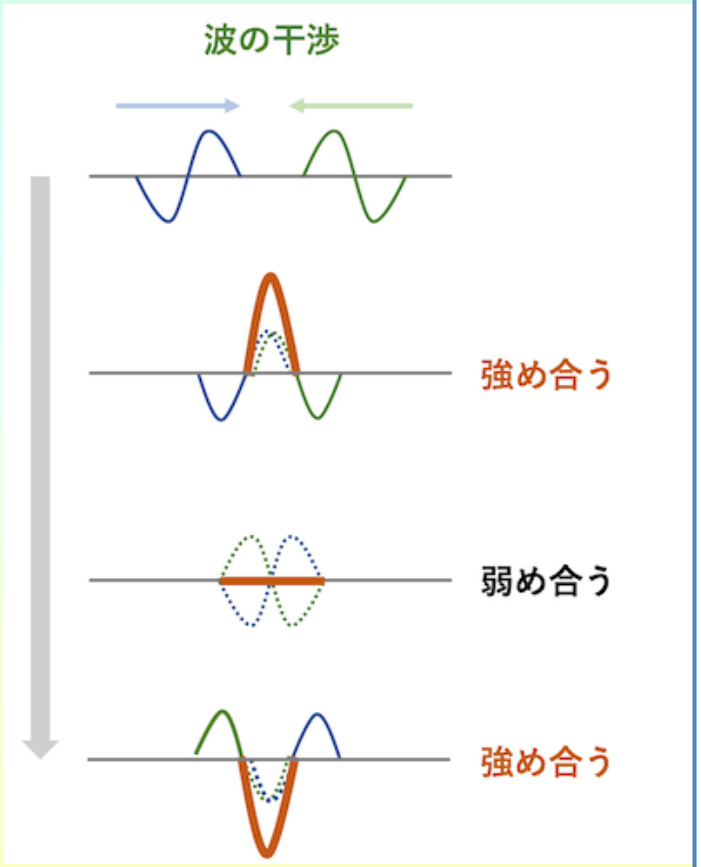
アルベル･アインシュタイン
電磁波を粒子と考えた（光量子仮説）

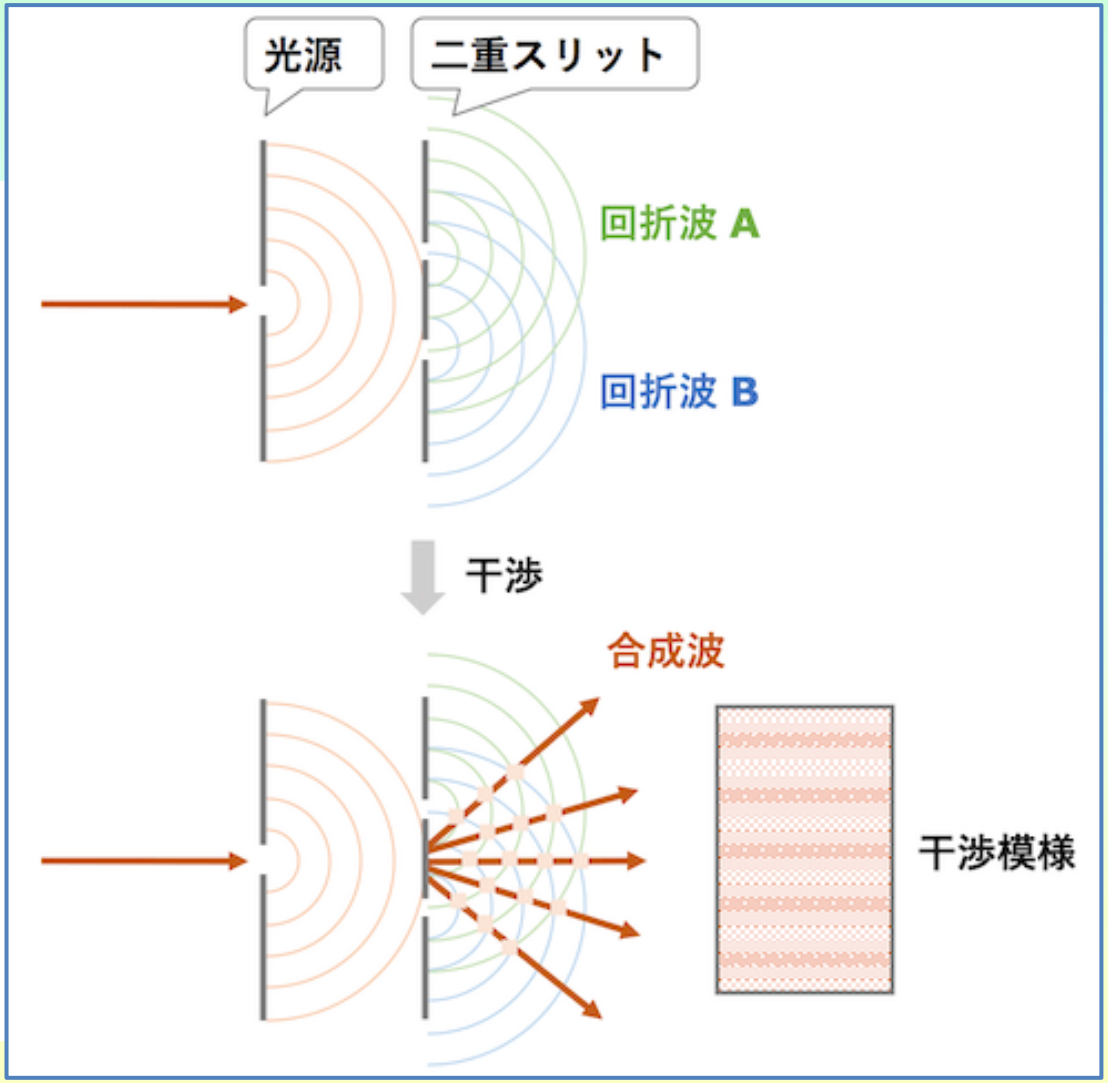
（サイエンスジャーナル <http://sciencejournal.livedoor.biz> より）

光の波動性・粒子性（二重性）

ヤングの実験 (1897)

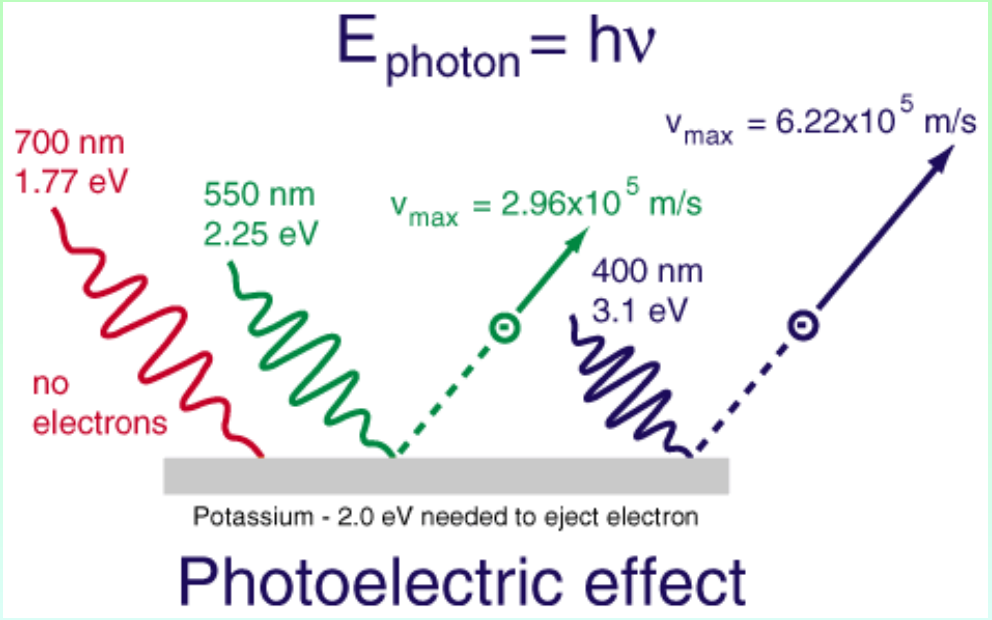
二つのスリットを通過した光（波）が、強め合ったり、打ち消し合ったりして干渉縞が現れることから、
光の波動性を提唱





アインシュタインの光電効果 (1905)

ナトリウム板の光電効果から、光電子は光のエネルギーに対し、一定の閾（しきい）値(W)をもって光電子エネルギーに比例して飛び出す（$E_p = h\nu - W$）現象を実験的に説明。



光電効果より4 つの特徴

- 照射する光の振動数が一定以上でなければ、光電効果は生じない。
- 光の強度は光電効果の可否に無関係である。
- 電子の運動エネルギーは光の振動数にのみ比例する。
- 単位時間に飛び出す電子の数は、光の強度に比例する。

光子の運動量(p)と、その波長には関係式が成立する。
（アインシュタインの相対性理論を応用）

光のエネルギー

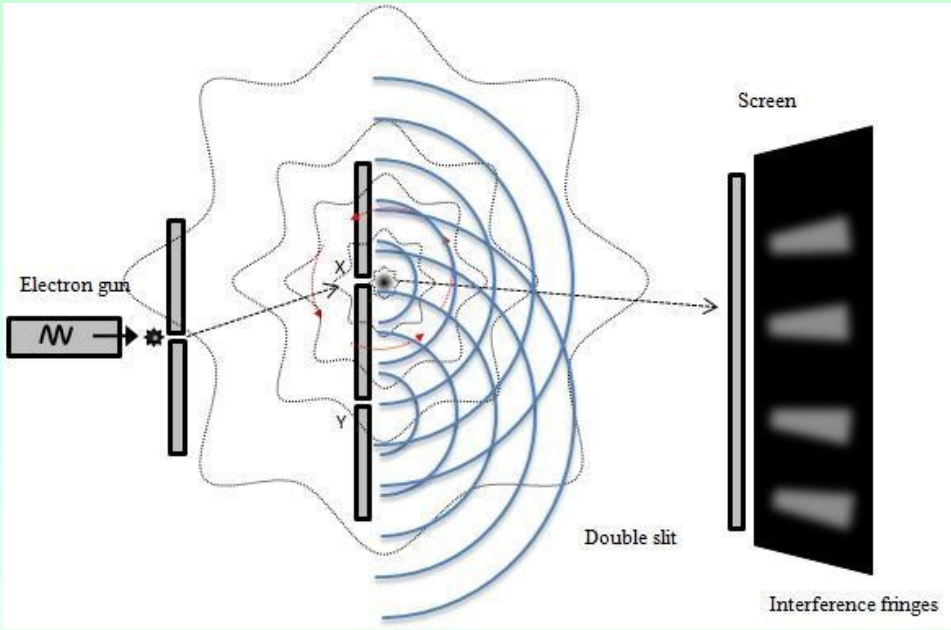
$$E = h\nu = hc/\lambda$$

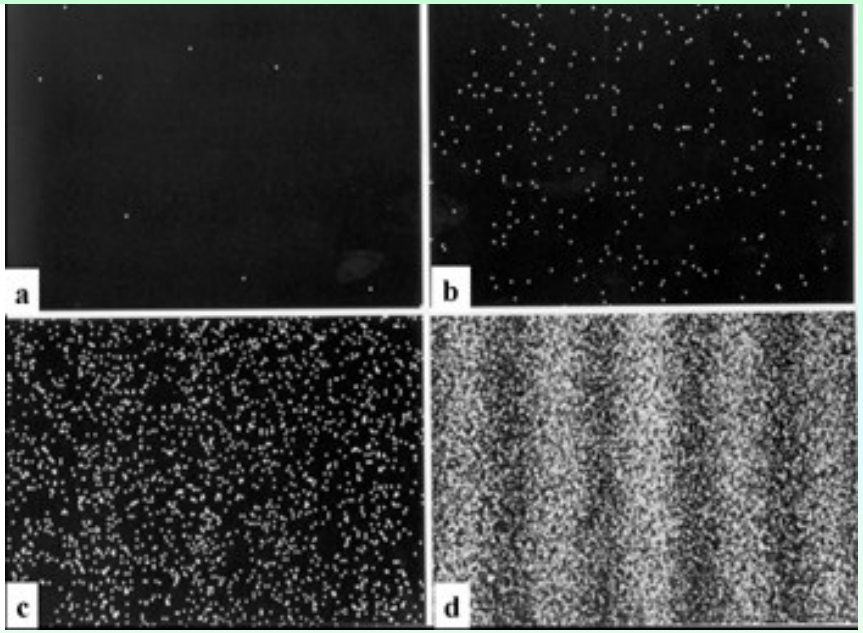
光子の運動量

$$p = h/\lambda$$

電子の波動性

では、「電子」も粒子性・波動性をもつのではないか？





ヤングの実験 と同様の手法で、干渉縞を観測

積算画像（a→d への時間変化）
[Hitachi Co.]

ド・ブロイの仮説

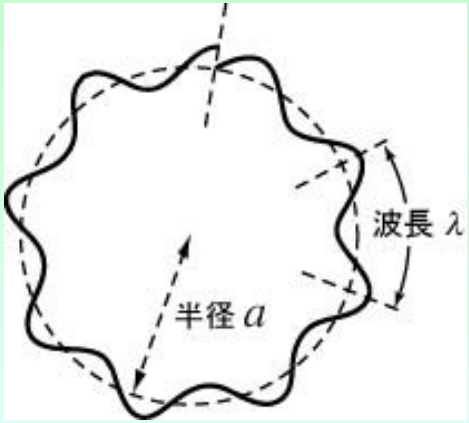
物質も、条件を満たせば波としてふるまう
「物質波」（ド・ブロイ波）の概念

ド・ブロイ波長 (λ)

$$\lambda = h / mv = h / p$$

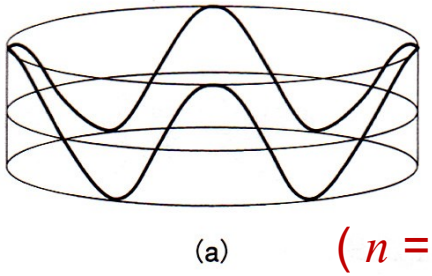
速度 v , 質量 m ,
運動量 p

ド･ブロイ波とボーアの量子条件

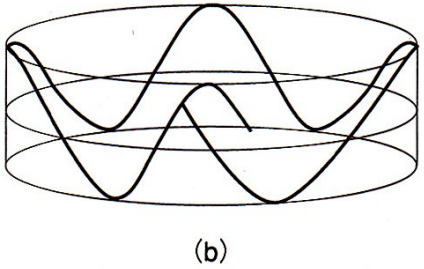


ボーアの量子条件
(定常状態の条件)

軌道の円周がド･ブロイ波の波長の整数倍でないと，波が滑らかにつながらず，連続な定在波ができない（逆位相の波と打ち消し合う）



(n = 1, 2, …)



物質波とボーアの量子条件

(a) 軌道円の円周の長さがド・ブロイ波長の整数倍になったとき，定在波が形成される．これがボーアの量子条件に相当する．
(b) 軌道円の円周の長さがド・ブロイ波長の整数倍からずれたときは，ド・ブロイ波が打ち消し合うように干渉する．

ボーアの量子論 における**量子条件** (定常状態の条件) は，
滑らかにつながった **連続的なド･ブローイ波（定在波）**

ボーアの量子条件
（前回講義）より、

$$mvr = n\frac{h}{2\pi}$$

ド・ブロイ波長より

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

$$\rightarrow \quad \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{nh/2\pi r} = \frac{2\pi r}{n}$$

よって、 $2\pi r = n\lambda$ の関係が成り立つ。

つまり、$2\pi r$ が円周の長さ（円軌道の一周）に相当するので、
軌道の長さ ($2\pi r$) がド・ブロイ波長 (λ) の整数倍 (n) となる。

このような波（空間の波形が時間とともに変化しない波）のことを
「定在波」という。

そうでない波は「進行波」という。（進行波は他の進行波とすべて
足し合わせると、結局打ち消し合うことになる。）

この関係は、この後の「波動方程式（シュレーディンガー方程式）」
でも登場します。

ここで「偏微分」式について

偏微分式の簡単な定義

二つの変数 x, y について、y の x に関する微分は $\dfrac{dy}{dx}$ で示される。

三つの変数 x, y, z があるとき、y の x に関する微分は $\dfrac{\partial y}{\partial x}$ で示される。

（このとき z は定数とみなして、x と y との間での微分をすることになる。）

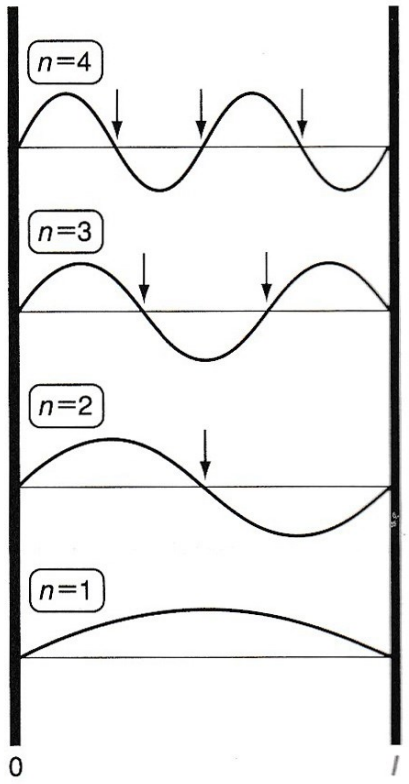
【例】f, x, y はいずれも変数として、$f = x^2y^3$ の関係があるとすると、

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 2xy^3 \qquad \frac{\partial f}{\partial y} = 3x^2y^2$$

$f(x, y)$ を全微分可能であれば、 $f(x, y) = z$ と置いて、

全微分は $dz = \dfrac{\partial f}{\partial x}dx + \dfrac{\partial f}{\partial y}dy$ で求められる。

「波動方程式」の導入

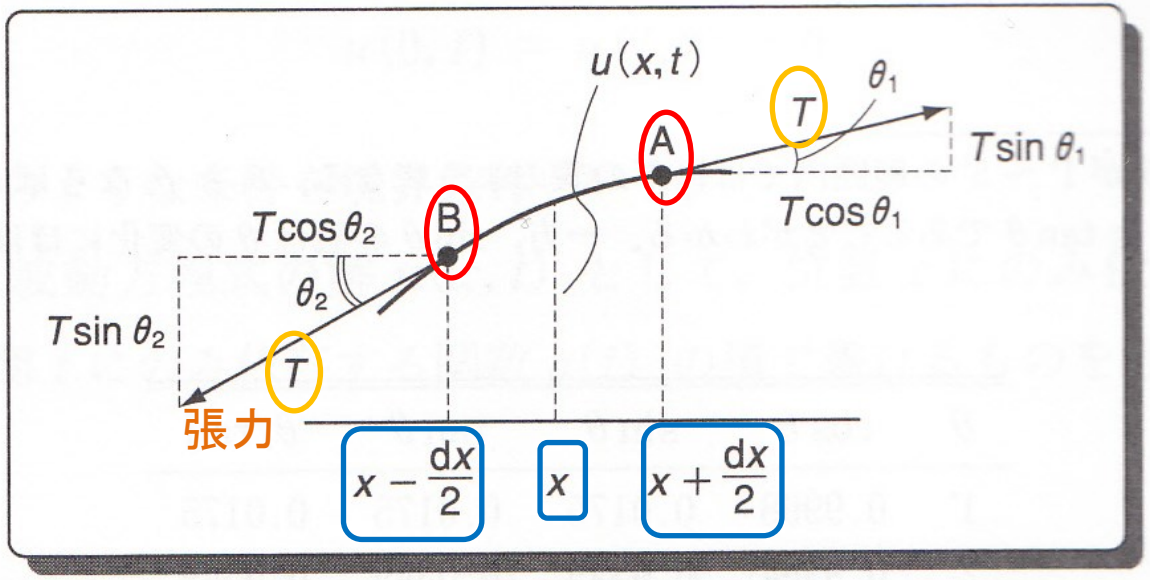


一次元の弦の振動

弦の両端は固定されている．矢印は節の位置を示す．

連続的なド･ブローイ波（量子条件を満たす波）

距離 l における周期関数として
一次元の「弦の振動」をモデル



一次元の弦

弦の微小部分は A，B の両側から引っ張られている．

（真船文隆「量子化学 基礎からのアプローチ」より）

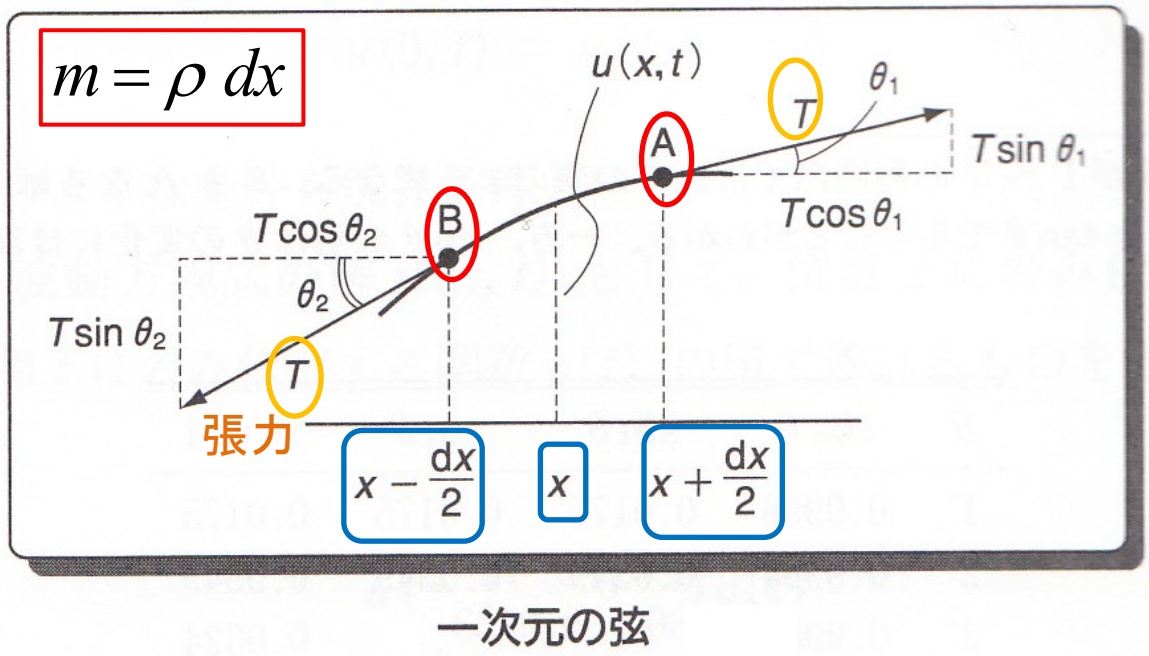
sin波（正弦波）による
式で示すことができる

$$f_n(x) = \sin\frac{n\pi x}{l}$$

を導出
【スライド15】

弦の単位質量をを ρ とすると、
微小部分（AとBの間）の質量 m は

$$m = \rho\, dx$$



一次元の弦

A, Bともに、接線方向に同じ力 T で引張られている。

微小部分の 加速度 a は、
変位 u に対する 時間 t の
二次微分で示されるので、

$$a = \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2}$$

よって張力 は、$m = \rho\, dx$ より、

$$ma = \rho\, dx \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2}$$

これが周囲から**微小部分に働く力**
（張力）$F = ma$ に相当する。

上の図より

張力の平行成分 F は $F = T\cos\theta_1 - T\cos\theta_2 = T\left(\cos\theta_1 - \cos\theta_2\right)$

張力の垂直成分 F は $F = T\sin\theta_1 - T\sin\theta_2 = T\left(\sin\theta_1 - \sin\theta_2\right)$

ここで、θ が小さいとき、$\cos\theta \fallingdotseq 1$
$\sin\theta \fallingdotseq \tan\theta$ と近似。

これは、$\tan\theta$ が弦の傾きを示すので、

$\tan\theta = \frac{\partial u}{\partial x}$ に相当するため。

θ	$\cos\theta$	$\sin\theta$	$\tan\theta$	θ/rad
1°	0.9998	0.0175	0.0175	0.0175
2°	0.9994	0.0349	0.0349	0.0349
3°	0.9986	0.0523	0.0524	0.0524
4°	0.9976	0.0698	0.0699	0.0698
5°	0.9962	0.0872	0.0875	0.0873

張力の水平成分 F の式 $F = T\left(\cos\theta_1 - \cos\theta_2\right) \approx 0$ 無視できる

張力の垂直成分 F の式 $F = T\sin\theta_1 - T\sin\theta_2 = T\left(\sin\theta_1 - \sin\theta_2\right)$ （前のスライド）

これに、$\sin\theta \approx \tan\theta = \dfrac{\partial u}{\partial x}$ を代入すると、

$$F = T\left\{\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x+\frac{dx}{2}} - \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x-\frac{dx}{2}}\right\} = T\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)dx$$

と示すことができる。

この式と、$F = ma = \rho\, dx \dfrac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2}$ （前のスライド）から、

$$T\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)dx = \rho\, dx \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2}$$

が得られる。さらに両辺を $T\,dx$ で割り、

波の速度 v を $v = \sqrt{\dfrac{T}{\rho}}$ とおくと、

一次元の波動方程式

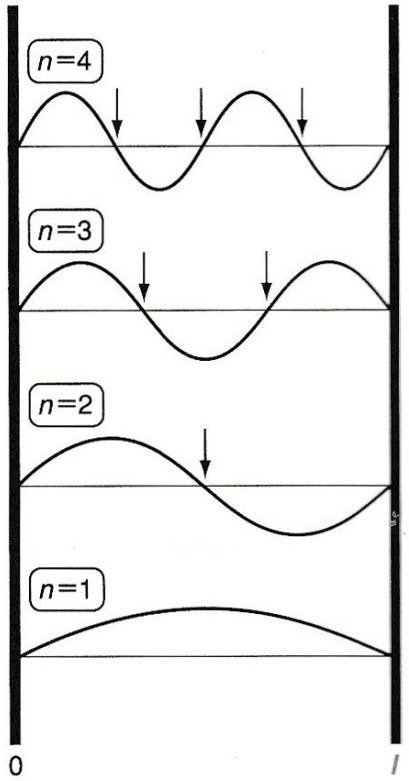
$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2}$$

が導かれる。

これを用いて、今後
波動方程式を解きます
（ $u(x,t)$を求めます）。

境界条件

【スライド 9】



一次元の弦の振動

弦の両端は固定されている．矢印は節の位置を示す．

一次元の波動方程式

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2}$$

を用いて、

時間 t , 位置 x における変位 u を求める。

弦の振動（長さ l ）を考えるとき、
両端は $u = 0$で固定されている。

$\therefore \quad x = 0, \quad x = l$ での変位 u が 0である。

$$u\,(0,\,t) = u\,(l,\,t) = 0$$

このような条件を「境界条件」という。

いま、 $u\,(x,\,t)$ を二つの関数の積として

$$u\,(x,\,t) \;=\; f(x)\,g(t)$$

とおくと、
（この後に使います）

$$f(0) = f(l) = 0$$

が成り立つ。

一次元の波動方程式

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2}$$

を

$$u(x,t) = f(x)\,g(t)$$

に代入すると、

$$(\text{左辺}) = \frac{\partial^2 \{f(x)g(t)\}}{\partial x^2} = g(t)\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2}$$

$$(\text{右辺}) = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 \{f(x)g(t)\}}{\partial t^2} = \frac{1}{v^2} f(x)\frac{\partial^2 g(t)}{\partial t^2}$$

両辺を $u(x,t) = f(x)\,g(t)$ で割って等式にすると、
【左辺が x , 右辺が t の関数に】

$$\frac{1}{f(x)}\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2}\frac{1}{g(t)}\frac{\partial^2 g(t)}{\partial t^2}$$

が成立する。

この式で、任意の x と t に関して常に成立するには、両辺がある定数値をとる必要がある。その定数を k とすると、

$$\frac{1}{f(x)}\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} = k$$ より、 $$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} - k f(x) = 0$$ が位置に関する方程式

$$\frac{1}{v^2}\frac{1}{g(t)}\frac{\partial^2 g(t)}{\partial x^2} = k$$ より、 $$\frac{\partial^2 g(t)}{\partial t^2} - k v^2 g(t) = 0$$ が時間に関する方程式

位置に関する方程式

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} - k f(x) = 0$$

時間に関する方程式

$$\frac{\partial^2 g(t)}{\partial t^2} - k v^2 g(t) = 0$$

この方程式を解くとき、$k \geqq 0$ のときは弦の振動がない。（証明はここでは略）

$k < 0$ のときに方程式が解かれ、$k = -\alpha^2$ とおくと

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} + \alpha^2 f(x) = 0$$ が成立、この微分方程式の解は（一般解として）

$$f(x) = A\cos\alpha x + B\sin\alpha x$$ と与えられる。

$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = -(A\alpha^2 \cos\alpha x + B\alpha^2 \sin\alpha x)$ となるため

いま、境界条件より　$f(0) = 0$。　また $x = 0$ では $\sin\theta = 0,\ \cos\theta = 1$

なので、$A = 0$ でなくてはならない（$f(0) = 0$ が成立しないため）。

よって、$f(x) = B\sin\alpha x$ が求められる。

同様に、境界条件より　$f(l) = 0$。　よって、$f(x) = B\sin\alpha l = 0$ が成り立つ。

これを満足する解は、$\alpha l = n\pi$（n は整数）しかない。

【スライド 9】

よって、$f(x) = B\sin\alpha x$

に、$\alpha = \dfrac{n\pi}{l}$（n は整数）を代入。

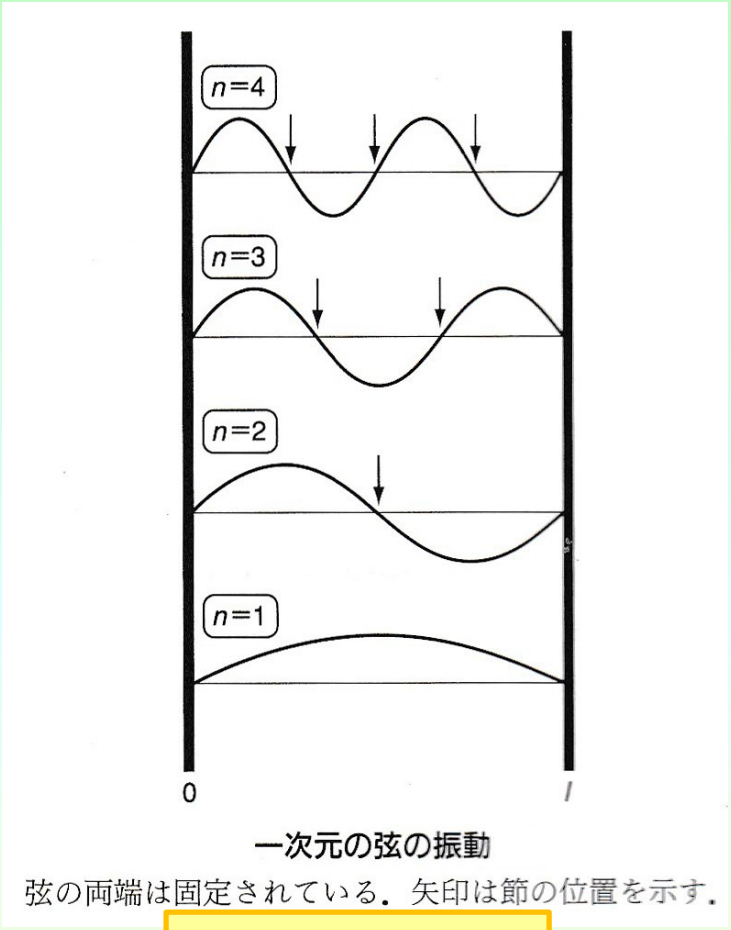
ここで、定数 B は「波の振幅」を表すので、一般式とするため $B=1$ として、

求める関数を f_n とすると、

$$f_n(x) = \sin\frac{n\pi x}{l}$$ （n は整数）

の関係が得られる。

その状態（n によって量子化されたsin波）を、右の図に示す。



一次元の弦の振動

弦の両端は固定されている．矢印は節の位置を示す．

$$f_n(x) = \sin\frac{n\pi x}{l}$$

位置に関する方程式によるこの式 を、時間に関する方程式に適用すると、

時間に関する方程式

$$\frac{\partial^2 g(t)}{\partial t^2} - k v^2 g(t) = 0$$ についても、$k = -\alpha^2$ とおくと

$$\frac{\partial^2 g(t)}{\partial t^2} + \alpha^2 v^2 g(t) = 0$$ が成立。 この微分方程式の解は、

[$\alpha = \frac{n\pi}{l}$ より、 $\omega_n = \frac{n\pi v}{l}$ とおいて]

$$g_n(t) = C\cos\omega_n t + D\sin\omega_n t$$ と得られる。

よって、これを一般解とするために、任意の定数 a と ϕ を用いて、

$$C\cos\omega_n t + D\sin\omega_n t \xrightarrow[\text{置き換え}]{} a_n\cos\left(\omega_n t + \phi_n\right)$$

一次元の波動方程式の解　$u(x,t)$

$$u(x,t) = f_n(x)g_n(t) = a_n \sin\frac{n\pi x}{l}\cos\left(\omega_n t + \phi_n\right)$$

課題です

【スライド 9】

(1) 長さ l の弦の振動波形（右図）から、波の波長 λ_n を l, n を用いた簡単な式で示せ。
（式の誘導は不要、答のみで可）

(2) 一次元の弦の振動は、時間 t において、

$$g_n(t) = a_n \cos\left(\omega_n t + \phi_n\right)$$

に従って振動するが、この角振動数 ω_n は

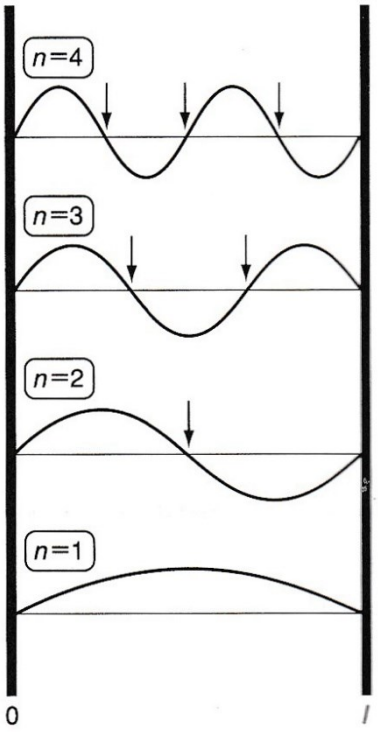
$\omega_n = \dfrac{n\pi v}{l}$ で与えられる。

また一般に、振動数 ν_n と角振動数 ω_n には

$\omega_n = 2\pi\nu_n$ の関係がある。

これらの関係式を用いて、波の速度 v を、ν_n , l , n を用いた簡単な式で示せ。
さらに、(1)の解答を用いて 、波の速度 v を λ_n と ν_n を用いた簡単な式で示せ。

速度の「 v 」と、振動数の「 ν 」（ニュー）が判別しづらいので、色分けしています。



一次元の弦の振動
弦の両端は固定されている．矢印は節の位置を示す．