Planckの公式と量子化

埼玉大学　理学部物理学科
久保宗弘

序論

- 一般に「量子力学」と表現すると、Schrödingerの量子力学などの「後期量子力学」を指すことが多い。

⇒・「本当の量子概念」には、どうアプローチ？
・「何故、エネルギーが量子化されるか」
という根本的な問いにどうこたえるか？

〇「どのように『量子』の扉は叩かれたのか？」

序論

- 「統計力学」、「熱力学」がことの始まり。

⇒「総括的な動き」を表現するための学問である。

〇Newtonの力学、Maxwellの電磁気学の振る舞いを
どのように拡張させるのか？

⇒統計力学から「量子化」を攻める。

目次

Planckの公式へアプローチ

- 「Planckの公式」

…「空洞輻射の強度」と「振動数」の関係。

⇒「空洞輻射の強度」

…壁で囲まれた空間に存在する電磁波の強度

・温度に依存する。

⇒エネルギーが「詰められた」ときの振る舞い。

・「炉」に例えられる。

エネルギー等分配則

- 熱力学では、気体の比熱を考えるときに、
  一つの自由度に対して、
  $$\frac{1}{2}k_B T$$
  というエネルギーが分配されるとしている…
  （エネルギー等分配の法則）

⇒背景には、「Boltzmannの原理」。

Boltzmannの原理

- Boltzmannの統計力学の特徴…
  - ・分子の動き→統計的な「平均値」として理解。
  - ・「平均値」→「確率」として表現。

○ある複雑な物体の状態を「運動量」「座標」で記述。

⇒自由度をfとすると、

自由度の個数だけの座標q_1, q_2, q_3・・・q_f と

自由度p_1, p_2, p_3・・・p_f

Boltzmannの原理

〇「第一の座標が, q_1と$q_1 + dq_1$の間のある値をとり、
・・・第一の運動量が, p_1と$p_1 + dp_1$の間のある値を…」
をとる確率は、

$$Aexp\left\{-\frac{1}{kT}E\left(q_1 \cdot\cdot q_f p_1 \cdot\cdot p_f\right)\right\} dq_1 \cdot\cdot dq_f dp_1 \cdot\cdot dp_f$$

（Aは、規格化定数。）
・・・Boltzmannの原理という。

エネルギー等分配の法則

- 系の運動エネルギーを次の形で表すとすると、

$$E = \alpha_1 {p_1}^2 + \alpha_2 {p_2}^2 + \cdots + \alpha_s {p_s}^2 + \cdots + \alpha_f {p_f}^2$$

$$\langle \alpha_s {p_s}^2 \rangle$$

$$= A \int \alpha_s {p_s}^2 \left\{ -\frac{1}{kT} E\left(q_1 \cdot\cdot q_f p_1 \cdot\cdot p_f\right) \right\} dq_1 \cdot\cdot dq_f dp_1 \cdot\cdot dp_f$$

$$= A \int \alpha_s {p_s}^2 \left(-\frac{1}{kT} \left(\sum \alpha_s {p_s}^2 + V\right) \right) dq_1 \cdot\cdot dq_f dp_1 \cdot\cdot dp_f$$

エネルギー等分配の法則

- 積分のs番目では、

$$\int \alpha_s {p_s}^2 exp\left(-\frac{1}{kT}\alpha_s {p_s}^2\right) d\,p_s$$

部分積分すると、

$$= \frac{kT}{2} \int exp\left(-\frac{1}{kT}\alpha_s {p_s}^2\right) dp_s$$

となる。このことを利用して、前式は、

エネルギー等分配の法則

$$A\frac{kT}{2}\int exp\left(-\frac{1}{kT}\left(\sum \alpha_s {p_s}^2+V\right)\right)dq_1 \cdot\cdot dq_f dp_1 \cdot\cdot dp_f$$

Aの定義を思い出すと、積分部分を打ち消すので、

$$\langle \alpha_s {p_s}^2 \rangle = \frac{kT}{2}$$

となる。

→自由度一つについて決まったエネルギーが分配される。

→エネルギー等分配の法則

エネルギー等分配則の応用

- 物体の自由度を求めれば、エネルギー分配則からエネルギーが算出できる。

例)「分子の比熱」

(i)単原子分子の場合

自由度3(並進運動3つ分)→1モル当たり$\frac{3}{2}NkT$=$\frac{3}{2}RT$

(ii)二原子分子の場合

自由度5(並進運動3つ分、回転運動2つ分)→$\frac{5}{2}RT$

実験との比較

（i）ヘリウム（単原子分子）の1モルあたりの比熱

・理論値：$\frac{3}{2}R = 12.20\ (J/K^{-1})$

・実験値：12.58(291℃), 12.33(93℃)

(ii)酸素（二原子ガス）のモル比熱

・理論値：$\frac{5}{2}R = 20.32\ (J/K^{-1})$

・実験値：20.86(293℃), 18.43(92℃)

ほぼ一致しているが「温度が低い」時、成り立たない。

固体のモル比熱

- 固体では、理想気体と違い「位置エネルギー」も考慮する必要がある。

〇一自由度に対する位置エネルギー・・・

$$E = \beta_1 {q_1}^2 + \beta_2 {q_2}^2 + \cdots + \beta_s {q_s}^2 + \cdots + \beta_f {q_f}^2$$

→前述の計算を置き換えただけ・・・

よって、同様に $\langle \beta_s {q_s}^2 \rangle = \frac{kT}{2}$ である。

固体のモル比熱

- 前ページの結論から、
  固体1モルについての平均エネルギーが分かる。

→「固有振動」＝「固体の自由度」と見る。
（自由度それぞれに固有振動が張り付いている。）
その数を、fとすると

$$\langle E \rangle = f\left(\frac{kT}{2} + \frac{kT}{2}\right) = fkT$$

「真空」の比熱

- 「真空」の固有振動の数は？

・・・電磁波の「連続的な」振動なので、その数は
個体の場合と違い、無限大である。

$$\langle E \rangle = fkT$$

において、$f \to \infty$となる・・・

真空はエネルギーを無限に吸い取るブラックホール！

エネルギー等分配則の破たん

- 実は、気体、固体の両方で、

「温度が低くなるにつれて」理論値とのずれが出る。

〇「温度が低くなると比熱が下がる。」

→自由度が、「死んでいく」ことが起こる。

〇「真空がブラックホールになる。」

→エネルギー等分配則には、成り立つ範囲がある。

Rayleigh-Jeansの公式

- 等分配の法則について、情報を整理する。

→空洞輻射の式を算出して、その問題点を探る。

・真空では、電磁波の固有振動を考える。
波の振動数は、各固有振動数に対して、

$$\Delta = \frac{c}{2L}$$

だけの間隔がある。

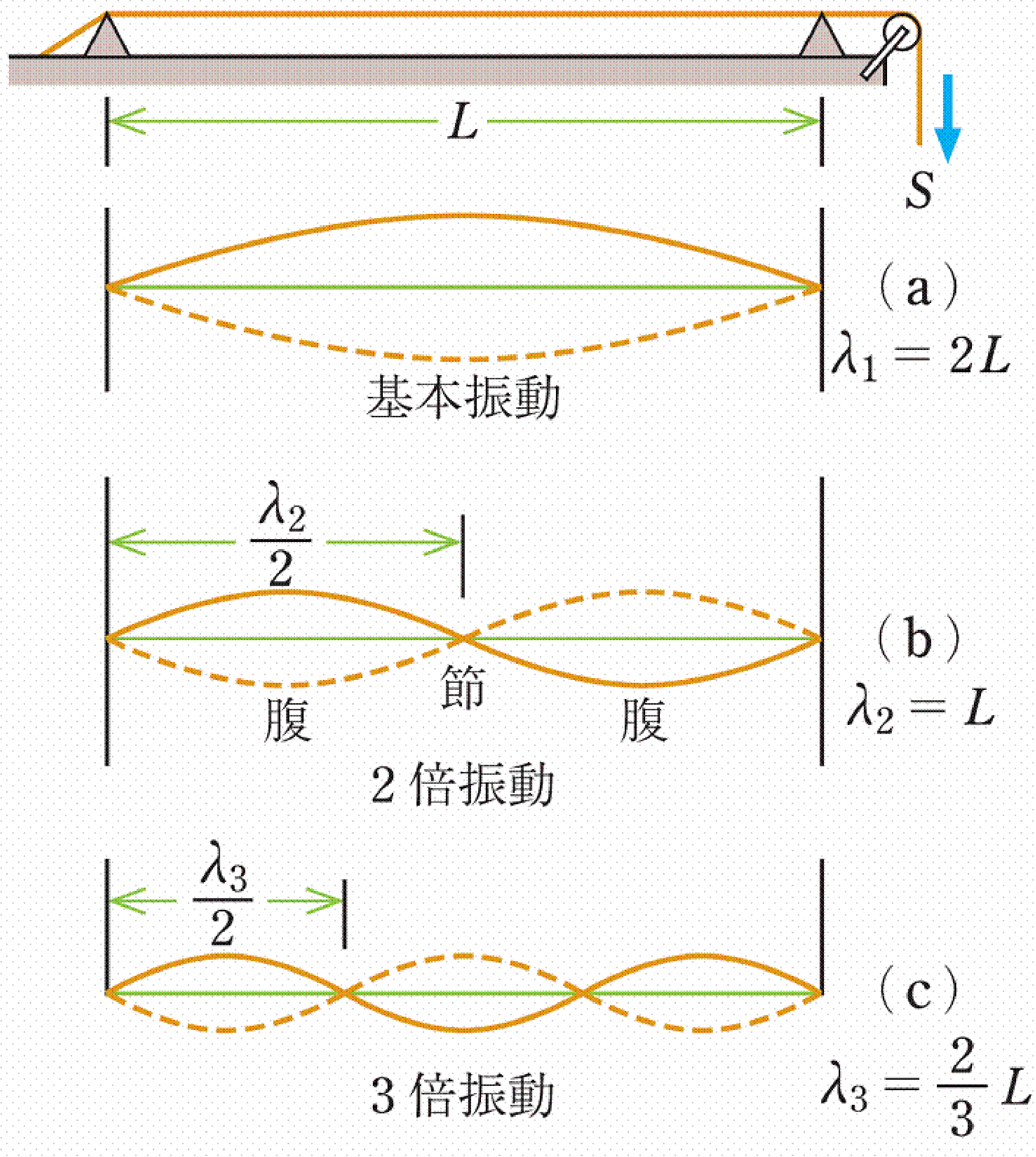


図12.19

Rayleigh-Jeansの公式

- 「固有振動の数」が知りたい情報。

→各固有振動数にs番号を付ける。

○弦は、一次元であったから、固有振動の情報は
　一つで十分だった。

→真空は、3つの情報が必要。

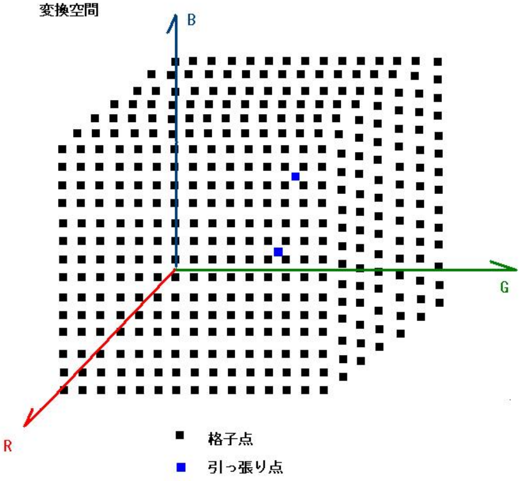
Rayleigh-Jeansの公式

- 「どのような固有振動」にいるかを知るために次のような座標系を設定する。

$$x = \frac{c}{2L} s_x \quad y = \frac{c}{2L} s_y \quad \mathrm{z} = \frac{c}{2L} s_z$$

○格子状の空間ができる。

（$\mathrm{x} \geq 0 \; y \geq 0 \; z \geq 0$である。）



Rayleigh-Jeansの公式

- 全体で、スペクトルの分布を記述できないので、振動数が、νと$\nu + d\nu$の間にあるときの固有振動の数を問題とする。

〇先ほどの空間内で、半径νの球と半径$\nu + d\nu$の球の間にある格子の数を考えればよい。

(格子の数)＝(固有振動の数)＝（自由度の個数）

Rayleigh-Jeansの公式

- 格子の点の個数を$Z(\nu)d\nu$とする。

(i)二つの球に挟まれた空間の体積は、

$$\frac{1}{8}\left(\frac{4}{3}\pi(\nu + d\nu)^3 - \frac{4}{3}\pi\nu^3\right)$$

二次以上の微小量を無視すると、

$$= 4\pi\nu^2 d\nu/8$$

となる。

Rayleigh-Jeansの公式

（ii）前述のΔlに関して、一つの格子ごとの体積は、

$$\Delta^3 = \left(\frac{c}{2L}\right)^3$$

である。

(i)(ii)から、

$$Z(\nu)d\nu = \frac{\frac{4\pi\nu^2 d\nu}{8}}{\left(\frac{c}{2L}\right)^3} = \frac{4\pi L^3}{c^3}\nu^2 d\nu$$

Rayleigh-Jeansの公式

- 波の偏光を考慮すると、一つの固有振動に対して、二つの自由度が存在する。
  したがって、最終的な自由度は、

$$Z(\nu)d\nu = \frac{4\pi L^3}{c^3}\nu^2 d\nu \times 2 = \frac{8\pi L^3}{c^3}\nu^2 d\nu$$

である。

エネルギー等分配則から、空洞輻射は

$$E(\nu) = Z(\nu)d\nu kT = \frac{8\pi kTL^3}{c^3}\nu^2 d\nu$$

Rayleigh-Jeansの公式

- 単位体積ごとの輻射は、

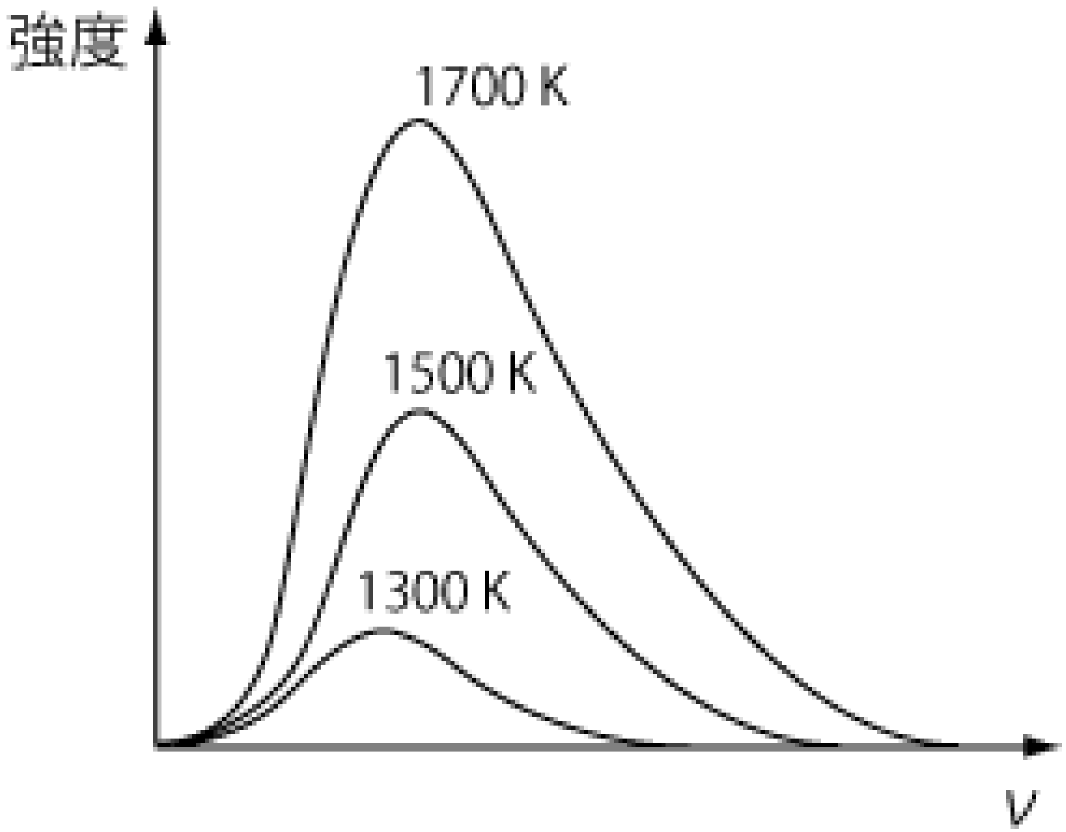
$$U(\nu) = \frac{8\pi kT}{c^3}\nu^2 d\nu$$

となる。これをRayleigh-Jeansの公式という。

○・「振動数が低いものには、観測値と合致。」

→振動数の二乗に比例しているため。

・「温度が低いほど、自由度が死んでいく。」


強度
1700 K
1500 K
1300 K
ν

Weinのずれ法則

- Rayleigh-Jeansの公式も間違っているわけでない。

→アプローチを変えて考えよう！

（等分配則を使わない方法で･･･）

〇「熱力学」を利用して、各振動数に割り振られているエネルギーを再考察する。

Weinのずれ法則

- $\langle E_s \rangle = kT$と決めつけたことが、敗因。

では、分からない関数でそれを置く。

つまり、

$$E_s = f(\nu_s)$$

とする。

関数が、振動数に依存しているのは、

「等分配の法則」が低振動数には成り立つことを

考慮したものである。

Weinのずれ法則

- 前ページの関数について、空洞輻射には、

温度による依存性も考慮しなくてはならない。

・「熱力学」において断熱変化では、次が成り立つ。

$$\frac{E_s}{\nu_s} = 一定 \qquad （断熱不変量）$$

$$\frac{\nu_s}{T} = 一定$$

よって、

温度が変化すれば、振動数とエネルギーも変化する。

Weinのずれ法則

- 以上から、

「s番目の固有振動に分配されたエネルギー」は、
一般に次のような関数形で書ける。

$$\frac{E_s}{\nu_s} = f\left(\frac{\nu_s}{T}\right)$$

$$E_s = f\left(\frac{\nu_s}{T}\right) \cdot \nu_s$$

よって、空洞放射の関数形は、

$$E(\nu) = Z(\nu)d\nu \cdot E_s = \frac{8\pi}{c^3} F\left(\frac{\nu}{T}\right) \cdot \nu^3 d\nu$$

Weinのずれ法則

$$E(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} F\left(\frac{\nu}{T}\right) \cdot \nu^3 d\nu$$

・・・「Weinのずれ法則」という。

〇この式において、$F\left(\frac{\nu}{T}\right) = \frac{kT}{\nu}$とすると、

$$E(\nu) = \frac{8\pi kT}{c^3} \nu^2 d\nu$$

となる。（Rayleigh-Jeansの公式）

Weinのずれ法則

Weinは、この関数を次のように仮定した。

$$F(x) = k\beta e^{-\beta x} \quad (\betaは、適当な定数。)$$

よって、

$$E(\nu) = \frac{8\pi k\beta}{c^3} e^{-\frac{k\beta}{T}} \nu^3 d\nu$$

となる。これを「Weinの公式」という。

〇$\nu/T \geq 10^{11}$の範囲で、実験結果と合致。

(「 Rayleigh-Jeans 」と範囲が逆。)

Planckの公式

- 両方うまく合うような関数は、存在しないか？？

→（低振動数）･･･近似して、$F\left(\frac{\nu}{T}\right) = \frac{kT}{\nu}$となり、

（高振動数）･･･近似して、$F\left(\frac{\nu}{T}\right) = k\beta e^{-\beta\frac{\nu}{T}}$

となる･･･

→「Planckの公式」である！

Planckの公式

$$F(x) = \frac{k\beta}{e^{\beta x} - 1}$$

とすると…？

・xが十分小さいとき、$F(x) = \frac{k}{x}$となる。

→「Rayleigh-Jeansの公式」

・xが十分大きいとき、$F(x) = k\beta e^{-\beta x}$となる。

→「Wienの公式」

Planckの公式

$$U(\nu)d\nu = \frac{8\pi k\beta}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\beta\nu/T} - 1}\nu^3 d\nu$$

〇ここで、定数$k\beta = h$とおくと、

$$U(\nu)d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}\nu^3 d\nu$$

・・・「Planckの公式」という。

〇振動数、温度において、実験値と高い精度で合致。

Planckの公式

- この公式から、一自由度に分配されるエネルギーを逆算すると・・・

$$\langle E_\nu \rangle = kT \cdot P\left(\frac{h\nu}{kT}\right)$$

となる。ただし、

$$P(x) = \frac{x}{e^x - 1}$$

とする。

Planckの公式

- エネルギー量子が、あるとすると「等分配の法則」は成立しない。

アプローチに「等分配の法則」は使えない。

〇ある振動体のエネルギーの平均値を考える。

$$E = aq^2 + bp^2$$

Boltzmannの法則より、

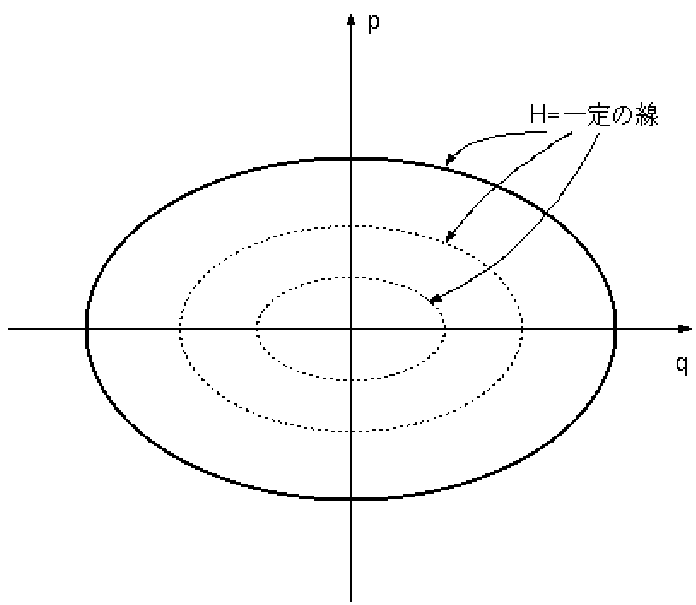
$$\langle E \rangle = A \int \int (aq^2 + bp^2) e^{-E/kT} dq dp$$

Planckの公式

〇エネルギー量子の値をεとする。

$$E = aq^2 + bp^2 = n\varepsilon$$

・具体的には、位相空間上の楕円が、連続的でないことを表す。



Planckの公式

- 変数変換すると、

$$\langle E \rangle = \frac{\int E e^{-E/kT} dE}{\int e^{-E/kT} dE}$$

今、$E = n\varepsilon$なので、積分を和として考えると、

$$\langle E \rangle = \frac{\sum n\varepsilon e^{-n\varepsilon/kT}}{\sum e^{-n\varepsilon/kT}}$$

ここで、

$$\sum n\varepsilon e^{-n\varepsilon/kT} = -\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)} \sum e^{-n\varepsilon/kT}$$

Planckの公式

$$\sum e^{-n\varepsilon/kT} = \frac{e^{\varepsilon/kT}}{e^{\varepsilon/kT} - 1}$$

なので、

$$\sum n\,\varepsilon e^{-n\varepsilon/kT} = \frac{\varepsilon e^{\varepsilon/kT}}{(e^{\varepsilon/kT} - 1)^2}$$

以上から、

$$\langle E \rangle = \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1}$$

Planckの公式

- 前述の関数の形にすると、

$$\langle E \rangle = kTP\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

となる。これより、プランクの公式から

$$\langle E \rangle = kT \cdot P\left(\frac{h\nu}{kT}\right)$$

$$h\nu = \varepsilon$$

であるから、エネルギーは

$$E = n\varepsilon = nh\nu$$

となる。これが、「エネルギー量子」である。