

第6章 黒体放射

燃える炎や電球は光を発する。光を発するのは、熱を帯びた物体が電磁波を放射するからである。温度が高くなるほど放射する電磁波の周波数が高くなり、 1000°C あたりで可視光の領域に入るので放射される電磁波が見えるようになる。それが炎や電球の光なのだ。熱を帯びた物体が電磁波を放射する現象は、黒体放射なる問題で解析される。黒体放射は物体の温度とエネルギー、周波数を関係づけ、さらに、量子力学の幕開けにつながった。

6.1 歴史的背景

黒体放射は、19世紀に鉄鋼業が発達し、溶鉱炉の温度を計測する必要性から促された問題である。鉄の融点が 1500°C を超えることから溶鉱炉の温度は直接温度計で測ることができない。高温に熱せられた炉は光を放射し、その色が温度によって変化することが知られていた。黒体放射が定式化されるまで、職人が炉内の色を目視して温度管理していた。それは、ろうそくの炎の低音部が赤く、高温部が青く見えることと同じ原理に基づく。つまり、職人の経験と勘が頼りだったのだ。経験と勘に頼った目視による温度管理は熟練した職人でなければできないため、鉄鋼業が急速に発展し、製鉄所の建設が進むと温度管理をする職人が不足してきた。そのような背景で、職人以外の人員でも温度管理ができる手法が求められていたのである。

黒体理論は、熱を帯びた物体が放射する電磁波を解析することが目的である。しかし、我々が物体を目にするとき、物体が放射する光よりも、周囲光(太陽光や照明)を反射した反射光を見ている。黒体放射の理論では、反射光を除外して考えなければならない。反射光はその物体がもつ色の正体である。例えば、黄色い物体は黄色(正確には、赤と緑)の光を反射するので黄色く見えるのだ。つまり、電磁放射の議論には物体が放射する光が邪魔である。放射電磁波の議論は、あらゆる光を反射せずに吸収する物体を想定するべきである。吸収すれば、物体からの反射光は目に届くことがない。その物体は、黒く見えるはずだ。つまり、物体が放射する電磁界を議論するには、対象とする物体が黒であることが望ましい。それが黒体放射と呼ばれる由縁である。

厳密な黒体は存在しないが、黒体に近いものを準備することは可能だ。図6.1に示すよ

うな、電磁波を完全に遮断する壁で囲まれた空洞が黒体に近い性質をもっている。この物体の壁を隔てて、空洞の内部は、電磁的に外部と完全に遮断されている。壁が金属製であればよいだろう。空洞には小さな穴が開いている。その小さな穴から電磁波が入ることが可能であるが、空洞の壁で反射を繰り返すうちに完全にエネルギーが壁に吸収される。つ

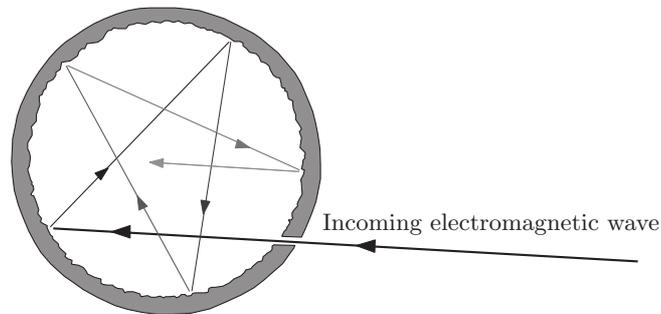


図 6.1: 空洞内部に吸収される電磁波

まり、内部の壁は電磁波を散乱するように設計され、つやがない方がよい。外部の電磁波を吸収することで壁の温度は上昇し、その温度に対応する電磁波を壁が放射する。壁から放射された電磁波も、空洞内部で反射を繰り返すうちに完全にエネルギーが壁に吸収される。熱平衡状態では、壁のあらゆる場所から電磁波が放射されていて、放射されるエネルギーと壁が吸収するエネルギーが釣り合っている。つまり、空洞内部は、そのエネルギー（または温度）で条件づけられる電磁波で満たされている。その電磁波の一部が小さな穴を通して外部に放射されるのだ。空洞に開けられた小さな穴は、外部から見ると、入射した電磁波を吸収し、空洞の温度に対応した電磁波を放射するように見える。つまり、空洞に開けられた穴が黒体というわけだ。このような空洞による黒体放射のモデルは**空洞放射**と呼ばれる。

6.2 電磁波と熱力学

高温に熱せられた炉が光を放射することが黒体放射を定式化するための鍵である。放射される光は電磁波であるので、マクスウェルの方程式で記述される電磁気学で説明できる。一方、熱に関する物理学として、理想気体を中心に熱力学が展開されていた。黒体放射を定式化するには、電磁気学と熱力学を融合することが必要である。

電磁気学と熱力学を融合するにはどうしたらよいか？ 熱力学は理想気体を中心に展開された理論であり、その理論によると、理想気体の分子1個あたりの平均エネルギーを温度と定義する。そのような定義が電磁気学にあてはまるかが問題となる。つまり、物質が存在せず、電磁波が伝搬する真空中に温度の概念をもちこめるか、という疑問である。

電磁気学と熱力学の関係を調べるため、真空中の電磁場について調べよう。付録 A で説

明するように、電磁気学の基本方程式であるマクスウェルの方程式から波動方程式:

$$\nabla^2 \mathbf{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = 0, \quad \nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0,$$

が導かれる。この方程式は、電場 \mathbf{E} と磁束密度 \mathbf{B} が真空中を光速 c で伝搬することを意味している。電場と磁束密度の伝搬こそが電磁波であり、電磁気学による大きな功績の一つである。

付録 A で説明する電磁場における力(ローレンツ力)の考察から、電磁場にはマクスウェルの応力と呼ばれる応力が存在し、ベクトル $\varepsilon_0 \mathbf{E} \times \mathbf{B}$ が電磁場の運動量密度であることが導かれる。電磁場に運動量が存在するという事は、電磁波が壁に当たると理想気体と同様に力を作用させることになるので、電磁場には圧力が存在するという事である。このように考えると、真空といえども、電磁波を理想気体とみなして熱力学を適用することが可能と思えてくる。言い換えると、電磁波を構成する基本粒子が存在し、その基本粒子を、気体分子と同じように熱力学に適用すればよいのだ。なお、電磁波を構成する基本粒子とは、現在では光子であることがわかっている。

本項の最後に、電磁気学を熱力学に融合させる準備として、電磁場のエネルギー密度 u と、電磁場の運動量密度 g の間に、

$$u = gc, \tag{6.1}$$

なる関係が成立することを説明しておこう。付録に示すが、真空中を伝搬する電磁波の電場 \mathbf{E} と磁束密度 \mathbf{B} の大きさの間には、 $|\mathbf{E}| = c|\mathbf{B}|$ なる関係が成立する。電場の大きさを $E \equiv |\mathbf{E}|$ とすると、電磁場のエネルギー密度は、

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{2}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}) = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_0 E^2 + \frac{E^2}{c^2 \mu_0} \right) \\ &= \frac{1}{2}(\varepsilon_0 E^2 + \varepsilon_0 E^2) = \varepsilon_0 E^2, \end{aligned}$$

のように計算される。しかも、エネルギー密度への電場の寄与と磁束密度の寄与が等分配されている。一方、運動量密度は、

$$g = |\mathbf{D} \times \mathbf{B}| = \varepsilon_0 E \cdot \frac{E}{c} = \frac{\varepsilon_0 E^2}{c} = \frac{u}{c},$$

のように計算される。その結果、(6.1) が導かれたのだ。この関係を見ると、一般の物体の運動エネルギーと運動量の関係 $E = p^2/2m$ と違うことに疑問をもつかもしいない。しかし、電磁波の場合、エネルギー密度と運動量密度の関係が (6.1) で表される¹のである。次項では、この関係を用いて議論を続ける。

¹関係式 $E = p^2/2m$ は速度が小さい場合の近似式である。特殊相対性理論では、エネルギー E と運動量 p の間に $E/c = \sqrt{p^2 + m^2 c^2}$ なる関係があると学ぶ。電磁波の場合、質量がゼロであるので $m = 0$ を代入し、 $E = pc$ が得られる。この関係が成立するのは、伝搬速度が c に等しいからである。

6.3 エネルギー密度と圧力

電磁波には運動量が存在するので、理想気体と同様に圧力が存在すると前節で説明した。その思想に基づいて、エネルギー密度 u の電磁場の圧力を計算すると $p = u/3$ なる簡単な関係式が導出される。本節では、その関係式を導出する。

電磁波が半径 r の球の内部に満たされているものとする。図 6.2 に示すように、球面の法線 OP に対して入射角 θ で衝突する電磁波を考えよう。この図は、電磁波の軌跡と球の中心を通る平面で切断した断面を描いている。なお、球面の法線とは、衝突点 P と球の中心 O を結ぶ線になるはずである。その電磁波は図中の点 P で衝突した後、反射角 θ で容

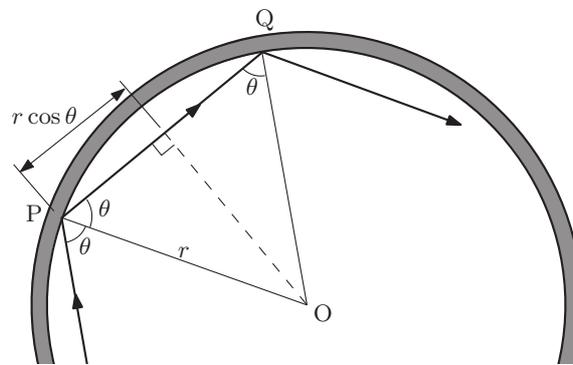


図 6.2: 球の内部で反射を繰り返す電磁波

器の壁面で反射し、さらに、 $2r \cos \theta$ の距離を伝搬した後、点 Q で再び入射角 θ で壁面に衝突する。その後も同様に、入射角 θ での衝突を繰り返す。つまり、その電磁波は単位時間あたり $c/2r \cos \theta$ 回だけ壁面に衝突する。その電磁波の単位体積当たりの運動量を g とすると、1回の衝突で壁面に与える運動量が $2g \cos \theta$ であるので、容器内部の単位体積あたりの電磁波が単位時間あたりに壁面に与える運動量は、

$$\Delta F = \frac{c}{2r \cos \theta} \cdot 2g \cos \theta = \frac{cg}{r},$$

となる。この量は入射角に依存しない量になっているので、容器内のすべての電磁波が与える運動量は、入射角を考慮せずに直接総和をとってよい。したがって、容器内の電磁波が壁面に与える単位時間あたりの運動量は、

$$F = \frac{4\pi r^2 cg}{3},$$

となる。この単位時間に壁面に与える運動量は、電磁波が壁面に作用する力である。この力に表面積の逆数を乗じると圧力になるので、圧力は、

$$p = \frac{cg}{3} = \frac{u}{3},$$

が得られる。ここで、前項の最後で説明した関係 $u = gc$ を用いた。したがって、電磁場の内部エネルギーの密度を3分の1すると、電磁場の圧力が得られる。

第3.1節では、ピストンを備えたシリンダの内部での理想気体の圧力を定式化した。電磁波の圧力の場合も、そのシリンダ内部のモデルで定式化しても同じ結果を得るはずである。本節では、あえて、第3.1節とは異なるでモデルで計算してみた。興味のある読者は、シリンダ内部のモデルで $p = u/3$ が導かれることを確認してもらいたい。

6.4 ステファン・ボルツマンの法則

本節では電磁波の放射量を絶対温度 T の関数で記述する。熱源からの電磁波放射は、1879年にステファン (Stephan) が実験データから公式化し、1884年に弟子のボルツマン (Boltzmann) が理論的に証明した。導出された公式によると、放射エネルギーは温度 T の4乗に比例する。本節では、その関係式を導出し、さらに、その応用として太陽や惑星の表面温度を算出する。

6.4.1 放射量の定式化

電磁波の放射量を温度の関係式、いわゆるステファン・ボルツマンの法則を証明しよう。法則を証明するには、熱力学の公式:

$$dU = T dS - p dV,$$

に注目すればよい。ここで、 U は内部エネルギー、 S はエントロピー、 p は圧力、 V は容器の体積である。この関係式をエントロピーの変化分が左辺になるように変形すると、

$$dS = \frac{dU + p dV}{T} = \frac{u dV + V du + p dV}{T},$$

のように変形される。ここで、内部エネルギー密度 u を用いて $U = uV$ とした。前項で $p = u/3$ なる関係が得られたので、それを代入するとエントロピーの変化分は、

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{4}{3} u dV + V du \right) = \frac{4u}{3T} dV + \frac{V}{T} \frac{du}{dT} dT,$$

のように計算できる。なお、エネルギー密度 u は温度 T のみの関数であることに注意して数式変形した。エントロピー S が、体積 V と温度 T の関数とすれば、エントロピーが状態量であるため全微分が可能である。上の数式はエントロピーの全微分を記述していると考えると、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{4u}{3T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{V}{T} \frac{du}{dT},$$

であることがわかる。エントロピー S が全微分可能であることの必要十分条件として、

$$\frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial S}{\partial V},$$

が成立するはずである。この等式の左辺と右辺を個別に計算すると、

$$\begin{aligned} \text{LHS} &= \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{V}{T} \frac{du}{dT} \right) = \frac{1}{T} \frac{du}{dT}, \\ \text{RHS} &= \frac{\partial}{\partial T} \frac{4u}{3T} = \frac{4}{3} \left(\frac{1}{T} \frac{du}{dT} - \frac{u}{T^2} \right), \end{aligned}$$

となる。これらを等号で結ぶと、

$$\frac{du}{dT} = \frac{4u}{T},$$

なる微分方程式が得られる。この微分方程式を変数分離によって解くと、

$$u = \alpha T^4, \tag{6.2}$$

が導出されるのだ。ここで、 α は比例係数である。つまり、内部エネルギーは温度 T の 4 乗に比例することが導かれた。しかし、証明はここで終わってはいけない。なぜなら、この証明は内部エネルギー密度 u が温度の 4 乗に比例することを示したにすぎず、容器の放射エネルギーを意味していないからである。

6.4.2 内部エネルギーと放射エネルギー

内部エネルギーから放射エネルギーへの変換にとりかかろう。本項の目的として、内部エネルギーと放射エネルギーが比例関係にあることを示す。比例関係にあれば、内部エネルギーが絶対温度の 4 乗に比例するならば、放射エネルギーも絶対温度の 4 乗に比例することになる。

温度 T で熱平衡状態にある壁で取り囲まれた空洞を考える。壁から電磁波が放射され一定の内部エネルギー密度 u で満たされている。しかし、壁から放射された電磁波は空洞内を光速 c で伝搬し、反対側の壁に衝突する。壁が黒体であるので、衝突した電磁波は反射することなくすべて吸収される。空洞内が一定のエネルギー密度 u で満たされているのは常に壁が電磁波を放射しているからである。壁は電磁波を四方八方に放射するので、空洞内の任意場所ではあらゆる壁からの放射エネルギーが重なり合っている。その重なり合った放射エネルギー密度の総和が u となり、 $u \propto T^4$ を満足するのである。単位時間に壁の微小面積 dS から放射されるエネルギーが $\tilde{K} dS$ としたとき、 \tilde{K} と u の関係を探るのがここでの課題である。なお、壁が単位面積あたり、単位時間あたりに放射するエネルギー \tilde{K} を輝度と呼ぶことにしよう。なお、輝度は MSKA 単位系で W/m^2 なる単位で表される。

電磁波の放射で満たされている空洞内の任意の場所に、図 6.3 に示すように原点を設け、その原点をとる微小体積 dV を考えよう。一方、その微小体積から距離 r だけ隔てた微小面積 dS から放射される電磁波について考える。なお、距離 r は微小体積の大きさより十分大きいとし、 dS から微小体積 dV へ方向は dS の法線に対して角度 η をなすものとする。まず、放射面 dS を通り、立体角 $d\omega$ で微小体積を貫く電磁波のエネルギーについて考える。その電磁波が貫く微小体積上の表面積を $d\sigma$ とすると $d\sigma = r^2 d\omega$ が、さらに、貫

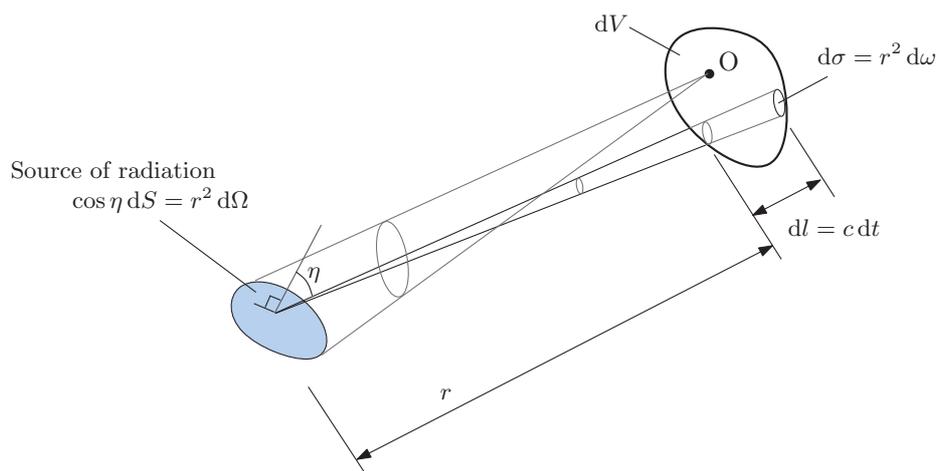


図 6.3: 微小面積から放射される電磁波

いた長さを微小体積の長さを dl 、電磁波が貫く時間を dt とすると $dt = dl/c$ なる関係が成立する。当然ながら、 $d\sigma dl$ をくまなく集めて積分すると、

$$dV = \int_{\text{all } \sigma} d\sigma dl,$$

のように微小体積 dV と等しくなる。この微小体積に含まれる放射エネルギーをこれから計算するのである。

微小放射面 dS から単位面積あたり、単位時間あたりエネルギー \tilde{K} が放射されている場合、放射面の法線に対して角度 η をなす方向の微小立体角 $d\omega$ に向かって、単位時間あたりに $(\tilde{K} \cos \eta / \pi) dS d\omega$ のエネルギーが放射される。なぜそのようになるかは後に説明する。つまり、微小立体角 $d\omega$ で原点付近の微小体積を貫くエネルギーは、

$$du d\sigma dl = \frac{\tilde{K} \cos \eta}{\pi} dS \cdot d\omega dt = \frac{\tilde{K} \cos \eta}{\pi cr^2} dS \cdot d\sigma dl,$$

となる。微小体積を貫くエネルギーををくまなく集めて積分すると、

$$du dV = \int_{\text{all } \sigma} \frac{\tilde{K} \cos \eta}{\pi cr^2} dS \cdot d\sigma dl = \frac{\tilde{K} \cos \eta}{\pi cr^2} dS dV,$$

となる。これが微小面積 dS からの放射によって微小体積 dV である。空洞にはそのような微小放射面が無数存在するわけだ。その無数の放射面 dS をくまなく集めて積分すると、

微小体積 dV に含まれるエネルギーが算出できる。積分を実行するにあたり、原点 O から見たときの dS の立体角 (図 6.3 参照) を $d\Omega$ とすると、 $dS = r^2 d\Omega / \cos \eta$ なので、

$$u dV = \int_{\text{all } S} \frac{\tilde{K} \cos \eta}{\pi c r^2} dS dV = \int_{\text{all } \Omega} \frac{\tilde{K}}{\pi c} d\Omega dV$$

が得られる。うまい具合に r と η の依存性が消えてくれた。この積分を実行するには、原点を中心とした球面座標を用い、立体角を $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ とすればよい。積分を実行すると、

$$u dV = \frac{\tilde{K}}{\pi c} dV \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta = \frac{4\tilde{K}}{c} dV,$$

のように計算される。この量が電磁波を放射する壁で囲まれた空洞内部における微小体積 dV に含まれるエネルギーであるので、内部エネルギー密度は単純に dV を消去して、

$$u = \frac{4\tilde{K}}{c}, \quad (6.3)$$

となる。本項の前半で計算したように $u = \alpha T^4$ であるので、

$$\tilde{K} = \tilde{\sigma} T^4, \quad (6.4)$$

なる形で記述できる。ここで、 $\tilde{\sigma}$ は比例係数である。言い換えると、熱せられた壁は T^4 に比例する輝度で電磁波を放射する。比例係数 $\tilde{\sigma}$ ($= c\alpha/4$) はステファン・ボルツマン係数と呼ばれ、 $\tilde{\sigma} = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$ であることが知られている。この値は、物理定数を組み合わせた理論値を与えられることを本章の後に示す。

放射の角度依存性 上の議論において、微小面積 dS から放射される電磁波の単位時間当たりの放射エネルギーは、放射面の法線に対して角度 η をなす方向では、単位立体角あたり $(\tilde{K} \cos \eta / \pi) dS$ なる角度依存性があることを述べた。その角度依存性を説明しよう。角度依存性を説明するには、図 6.4 を考えればよい。放射面の法線方向には、微小面積 dS から放射される電磁波が伝搬する。一方、法線に対して角度 η をなす方向では、微小面積 dS の延長線上の断面積が $\cos \eta dS$ のように小さくなる。つまり、その方向では放射の有効断面積が小さいので放射が弱くなるのである。つまり、放射面から見たときの微小立体角 $d\omega$

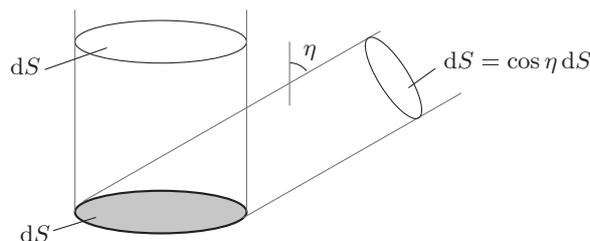


図 6.4: 放射方向と有効断面積

に放射されるエネルギーは有効断面積に比例すると考えられ、 $K \cos \eta d\omega dS$ である。ここで、 K は未知の比例係数である。これをすべての立体角 ω について積分すれば、微小面積 dS から単位時間に放射されるエネルギー $\tilde{K} dS$ に等しくなるはずである。微小立体角が球面座標を用いて $d\omega = \sin \eta d\eta d\varphi$ と書けることに注意して積分を実行すると、

$$\begin{aligned}\tilde{K} dS &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} K \cos \eta \sin \eta d\eta \cdot dS \\ &= \pi K dS \int_0^{\pi/2} \sin 2\eta d\eta = \pi K dS,\end{aligned}$$

が得られる。なお、 η の積分範囲が 0 から $\pi/2$ までであることに注意が必要である。なぜなら、 $\pi/2 < \eta \leq \pi$ は壁の中に相当するからである。この結果からただちに未知数が $K = \tilde{K}/\pi$ であることがわかる。その結果、法線に対して角度 η をなす方向の単位立体角に単位時間あたりに放射するエネルギーが $(\tilde{K} \cos \eta / \pi) dS$ であることが導かれた。

放射量の定式化において、輝度 \tilde{K} の代わりに K を用いることがある。既に定義したように、 K は単位面積から単位時間に放射され、法線方向の単位立体角を通過するエネルギーである。その物理量 K は、**表面輝度**と呼ばれる。表面輝度を用いると、内部エネルギーと輝度の関係 (6.3) は、

$$u(T) = \frac{4\pi}{c} K(T), \quad (6.5)$$

のように書き換えられる。なお、内部エネルギーと放射エネルギーが温度 T の関数であることを数式として明記した。関係式 (6.5) は、あらゆる周波数にわたる放射エネルギーの総和を記述する数式である。ある周波数 ν に注目したスペクトル密度も同じ関係が成立するはずなので、

$$u(\nu, T) = \frac{4\pi}{c} K(\nu, T), \quad (6.6)$$

が得られる。

6.4.3 太陽・惑星の表面温度

ステファン・ボルツマンの法則の応用として、多くのテキストで計算されているように、太陽の表面温度の計算をしてみよう。人工衛星による観測から、地球周辺での単位時間あたり、単位面積あたりの太陽の放射エネルギーは 1370 W/m^2 である²。太陽表面の温度を計算するには、この単位時間あたりのエネルギーを太陽表面における輝度に変換すればよい。変換するには、太陽と地球の距離と、太陽の半径との比率を用いて変換する。太陽から地球までの距離が $r = 1.496 \times 10^{11} \text{ m}$ 、太陽の半径が $6.955 \times 10^8 \text{ m}$ であることから、太

²小川雄一, 天文年鑑 2014 年版, 天文年鑑編集委員会, 誠文堂新光社, pp. 188–190, 2013.

陽表面での輝度に変換すると,

$$1370 \text{ W/m}^2 \times \left(\frac{1.496 \times 10^{11} \text{ m}}{6.955 \times 10^8 \text{ m}} \right)^2 = 6.339 \times 10^7 \text{ W/m}^2,$$

のように計算できる。この輝度をステファン・ボルツマンの法則に代入すると,

$$T = \left(\frac{\tilde{K}}{\tilde{\sigma}} \right)^{1/4} = \left(\frac{6.339 \times 10^7 \text{ W/m}^2}{5.670 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4} \right)^{1/4} \simeq 5782 \text{ K},$$

が得られる。このような高温は温度計を用いて直接測ることもできず, しかも距離も遠い。その条件で温度がわかるのは黒体放射理論の大きな成果である。

太陽系の惑星が太陽放射との間で熱平衡の状態を仮定したときの惑星と月の表面温度をステファン・ボルツマンの法則を用いて算出した。その算出結果を表6.1に示す。なお, 計算のために用いた軌道長半径と反射能は, 天文年鑑³を参照した。計算にあたり, 反射能が

表 6.1: 熱平衡を仮定した場合の惑星と月の表面温度

| 惑星 | 軌道長半径 [au] | 反射能 | 黒体放射温度 [°C] |
|-----|------------|------|-------------|
| 水星 | 0.387 | 0.11 | 342 |
| 金星 | 0.723 | 0.75 | 55 |
| 地球 | 1.000 | 0.37 | 78 |
| 火星 | 1.524 | 0.15 | 34 |
| 木星 | 5.203 | 0.52 | -129 |
| 土星 | 9.537 | 0.47 | -164 |
| 天王星 | 19.189 | 0.51 | -198 |
| 海王星 | 30.070 | 0.41 | -210 |
| 月 | 1.000 | 0.07 | 114 |

示す比率のエネルギーは宇宙空間に逃げ, 残りのエネルギーが地表を温めるという考えで計算した。この計算結果の中で, 金星の温度が知られているよりもずいぶん低い値, 特に, 地球の表面温度より低く算出されているのは奇妙である。それは, 金星の反射能が0.75であるので, 照射されたエネルギーの4分の1しか惑星を温めるのに使われないからである。地球の反射能も水星や火星(地球型惑星)に比べると大きい。一方, 木星型の惑星は主成分が水素やヘリウムなので, 反射能が高くなっている。これらの惑星については, 計算された温度が大気境界面の温度と考えてもらいたい。水星, 火星, 月は大気が薄く, 太陽照射のほとんどが地表に当たるので, 算出された値は, その天体での最高表面温度に近いだろう。地球や金星は, 大気の下に岩石質の地表が存在するのだが, 大気や海の影響があるので, 簡単な計算では表面温度を算出できないだろう。特に, 金星の場合, 濃い大気が積み重なり, 地表では90気圧に達する。その場合, 断熱圧縮によって温度が上昇する。金星の地表での気温は400°Cを超えるらしい。

³上と同じ文献。

6.5 キルヒホッフの法則

前節で既に示したように、黒体から放射される電磁波のエネルギーは、その黒体の材質によらず温度と周波数の関数で記述される。この事実は、キルヒホッフによる主張であるため、キルヒホッフの法則と呼ばれる。

キルヒホッフの法則を簡単に示すには、図 6.5 のように二つの物質 C と C' を向かい合わせた場合を考えればよい。ある絶対温度 T において、周波数 ν の電磁波は、物質 C と C' で、それぞれ、 $a(\nu, T)$ と $a'(\nu, T)$ の比率でエネルギーを吸収すると仮定しよう。黒体 C からエネルギー $E(\nu, T)$ が放射されると、物質 C' はエネルギー $a'(\nu, T) E(\nu, T)$ を吸収する。

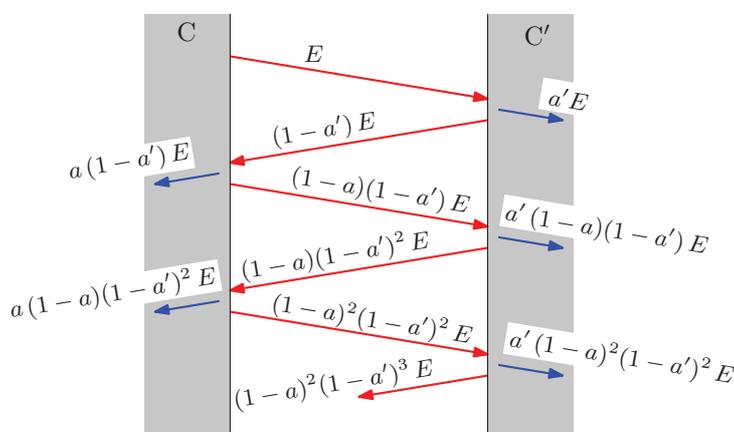


図 6.5: 物質間での反射と吸収 (C が放射源)

ここから、煩雑なので関数の依存性を表す ν と T を省略する。エネルギー $(1-a')E$ が反射して C に戻ってくる。そのうち、 $a(1-a')E$ が吸収され、一方、 $(1-a)(1-a')E$ が、再び、反射して物質 C' に照射される。さらに、物質 C' で反射されて戻ってきたエネルギーのうち、黒体 C に吸収されるエネルギーは、 $a(1-a)(1-a')^2E$ となる。これを繰り返せば、物質 C で吸収されるエネルギーは、

$$\begin{aligned} & a(1-a')E + a(1-a)(1-a')^2E + a(1-a)^2(1-a')^3E + \dots \\ &= \frac{a(1-a')E}{1-(1-a)(1-a')} = \frac{a(1-a')E}{a+a'-aa'} \end{aligned}$$

となる。この数式の左辺から右辺を得るには、加算される各項が公比 $(1-a)(1-a')$ の等比数列であることに気づけばよい。つまり、この数式は等比級数である。等比級数の公式にしたがえば右辺が得られる。

一方、図 6.6 のように、物質 C' からエネルギー E' が放射され、上と同様に、黒体 C と C' の間で反射を繰り返すと考えよう。その場合、物質 C で吸収されるエネルギーは、

$$aE' + a(1-a)(1-a')E' + a(1-a)^2(1-a')^2E' + \dots$$

$$= \frac{a E'}{1 - (1 - a)(1 - a')} = \frac{a E}{a + a' - aa'},$$

となる。この場合も、左辺が等比級数になっているので、ただちに右辺が得られる。

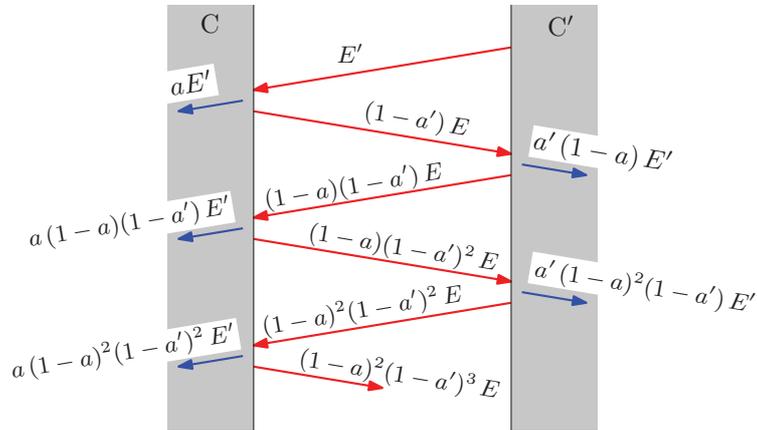


図 6.6: 物質間での反射と吸収 (C' が放射源)

続いて、物質 C でのエネルギーの収支を考えよう。系全体が熱平衡状態であるとすれば、物質 C は一定温度を保つはずなので、放出されるエネルギーと流入するエネルギーが等しいはずである。放出されるエネルギーは E であり、流入するエネルギーは先ほど計算した等比級数である。すなわち、物質 C でのエネルギーの収支は、

$$\frac{a(1-a')E}{a+a'-aa'} + \frac{aE'}{a+a'-aa'} = E,$$

で表される。この数式を整理すると、

$$\frac{E(\nu, T)}{a(\nu, T)} = \frac{E'(\nu, T)}{a'(\nu, T)}, \quad (6.7)$$

が得られる。この数式に含まれる $a(\nu, T)$ と $a'(\nu, T)$ は吸収されるエネルギーの比率を表し、**吸収能**と呼ばれる。黒体はエネルギーをすべて吸収する物体であるので、吸収能が 1 に等しい。ここで、物質 C' を黒体とすると、関係式 (6.7) は、

$$E'(\nu, T) = \frac{E(\nu, T)}{a(\nu, T)},$$

のように書き換えられる。この数式の左辺は周波数と絶対温度で決まる値である。これに対し、右辺の $E(\nu, T)$ は吸収能 $a(\nu, T)$ に応じて大きくも小さくもなる。つまり、 $E(\nu, T)$ は材質に依存する値である。放射エネルギー $E(\nu, T)$ は、 $a(\nu, T) = 1$ のとき最大となる。言い換えると、あらゆる物質の中で黒体が最も放出エネルギーが大きいのだ。そのとき、物質による依存性が数式から消えるので、黒体の放出エネルギーは材質に依存せず、周波数と絶対温度のみに依存すると結論づけられる。

6.6 ウィーンの変位則

溶鉱炉の温度を炉内の光の周波数から計測する方法を直接的に与えるのがウィーンの変位則 (1893 年) である。ウィーンの変位則によると、放射される電磁波の周波数は温度に比例するのだ。本項ではその事実を証明しよう。

断熱変化を考えてみよう。断熱変化は、外部から熱量を加えない変化、あるいはエントロピー一定 ($dS = 0$) の変化であるので、

$$dU = -p dV = -\frac{u}{3} dV,$$

なる関係式が成り立つ。容器全体の内部エネルギーと内部エネルギー密度の間に $U = uV$ の関係があるので、 $dU = u dV + V du$ であり、その関係を上の数式に代入すると、

$$\frac{4}{3}u dV + V du = 0,$$

のように変形される。この微分方程式を解くと、

$$u^3 V^4 = \text{const},$$

が導かれる。前節で導出したステファン・ボルツマンの法則によると、 $u \propto T^4$ であるので、

$$T^3 V = \text{const},$$

が導出される。ここで、改めて注意しておこう。内部エネルギー密度が温度の 4 乗に比例することは、理想気体ではありえないことである。議論を進めるうちに、理想気体ではあり得ない結果がいつの間にか導き出されて混乱するかもしれない。理想気体の場合、容器に閉じ込められた分子の数は一定であった。それに対して、電磁波は温度が変化すると、熱平衡の状態が変わり、空洞内の壁による放射と吸収の釣り合いが変化する。その結果、電磁波を構成する基本粒子 (光子) の個数が変化するのだ。そのため、理想気体ではありえない性質が導き出される。

さらに議論を進めるため、半径 r の球の内部に閉じ込められた電磁波について考えよう。この球は、単位時間あたり v の割合で半径が小さくなっているとする。内部の電磁波は、球の中心に向かって速度 v で縮む壁に入射角 θ で衝突するため、衝突するたびに、 $\Delta\nu = 2v\nu \cos\theta/c$ だけドップラ効果のため周波数が上昇する。ここで、電磁波の周波数を ν とした。既に考察したように、電磁波は単位時間あたり $c/2r \cos\theta$ 回だけ衝突するので、微小時間 dt の間に、

$$d\nu = \frac{c}{2r \cos\theta} \Delta\nu = \frac{v\nu}{r} dt,$$

だけ周波数が上昇する。ここで、球の体積とその変化率が、

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3, \quad dV = 4\pi r^2 v dt,$$

であることに注意すると,

$$\frac{d\nu}{\nu} + \frac{dV}{3V} = 0,$$

が導かれる。この微分方程式を解くと,

$$\nu^3 V = \text{const},$$

が得られる。上で考察したように、 $T^3 V$ が一定であるので,

$$\nu \propto T,$$

が得られる。すなわち、電磁波の周波数 ν は温度 T に比例することを意味する。このように、温度の上昇とともに放射される電磁波の周波数が高く偏移する法則は**ウィーンの変位則**と呼ばれる。この法則を用いれば、放射される電磁波(光)の周波数を測定することによって温度が測定できるのである。とはいえ、温度 T の炉が放射する電磁波の周波数が単一周波数 ν であるとは考えにくい。きっと、周波数軸上に放射エネルギーの分布が形成され、その代表周波数(平均周波数)が ν となるに違いない。その周波数軸上の放射エネルギー分布は次項で求めるとしよう。

6.7 ウィーン放射法則

ウィーンの変位則によると $\nu \propto T$ が成立するが、 T が与えられたからといって放射される電磁波の周波数が一意的に決まるわけではない。それは、理想気体にマクスウェル・ボルツマンの法則を適用したときに、温度 T に対して速さ v の分子が確率密度を形成していたことから予想できる。マクスウェル・ボルツマンの法則での確率密度に相当し、ウィーンの変位則と結びつくような周波数 ν における分布関数を考えてみよう。

電磁場の内部エネルギーを温度 T の関数として、 $u(T)$ と書くことにしよう。そのとき、周波数 ν から $\nu + d\nu$ の区間に対応するエネルギーを $u(\nu, T) d\nu$ とする。この関数がマクスウェル・ボルツマンの法則における確率密度に相当する関数である。関数 $u(\nu, T)$ は積分によって、内部エネルギー:

$$u(T) = \int_0^{\infty} u(\nu, T) d\nu,$$

と関係づけられる。温度が T_0 の場合、周波数 ν_0 から $\nu_0 + d\nu_0$ の区間に対応する内部エネルギーは $u(\nu_0, T_0) d\nu_0$ と書くことができる。当然、 ν_0 をゼロから無限大まで積分すると $u(T_0)$ となるはずだから、

$$u(T_0) = \int_0^{\infty} u(\nu_0, T_0) d\nu_0,$$

と書ける。ステファン・ボルツマンの法則より、 $u(T)/T^4 = u(T_0)/T_0^4$ が成立するはずなので、内部エネルギーを計算するための積分は、

$$\int_0^\infty u(\nu, T) d\nu = \frac{T^4}{T_0^4} \int_0^\infty u(\nu_0, T_0) d\nu_0,$$

なる等式を満足するはずである。この等式を満たす $u(\nu, T)$ を決定する手段として、積分記号を外しても等式が成立すると仮定するのは厳しすぎる要請かもしれないが、あえてその厳しすぎる要請を試みよう。先ほど、 ν が T に比例することを示したので、 $\nu = (T/T_0)\nu_0$ 、 $d\nu = (T/T_0)d\nu_0$ となるはずだ。これを利用すると、

$$\begin{aligned} u(\nu, T) d\nu &= \frac{T^4}{T_0^4} u(\nu_0, T_0) d\nu_0 \\ &= \frac{T^4}{T_0^4} u\left(\frac{T_0}{T}\nu, T_0\right) \frac{T_0}{T} d\nu, \end{aligned}$$

なる等式が得られるので、

$$u(\nu, T) = \frac{T^3}{T_0^3} u\left(\frac{T_0}{T}\nu, T_0\right), \quad (6.8)$$

が得られる。ここで、 T_0 をある基準温度、すなわち、定数と仮定すれば、単位周波数あたりのエネルギー密度 $u(\nu, T)$ は、

$$u(\nu, T) = \alpha \nu^3 f(\nu/T), \quad (6.9)$$

のような関数で書くことができる。この数式を得るには、 ν が T に比例することを利用した。この数式に用いた α は比例定数、 $f(\nu/T)$ は任意の関数である。関数 $f(\nu/T)$ は周波数 ν と温度 T の比 ν/T の関数であるので、 T が上昇すれば関数は ν 軸上で、 T の上昇分だけ引き伸ばされる。もし、 $f(\nu/T)$ を最大にする ν が存在するならば、それは T に比例するということだ。この特徴は ν (の平均値?) が T に比例する事実と合致している⁴。

もう少し厳しい制約を与えて、関数 $f(\nu/T)$ の正体を推定してみよう。ここでも ν が T に比例するという特徴を利用するのであるが、エネルギー分布 $R(\nu, T)$ が最大値をとる周波数 ν が T に比例すると考えてみるのだ。そのような ν を特定するには、 $R(\nu, T)$ を ν について微分した導関数がゼロになる ν を探せばよい。導関数を計算してみると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \nu} u(\nu, T) &= 3\alpha \nu^2 f\left(\frac{\nu}{T}\right) + \alpha \frac{\nu^3}{T} f'\left(\frac{\nu}{T}\right) \\ &= \alpha \nu^2 f\left(\frac{\nu}{T}\right) \left[3 + \frac{\nu}{T} \frac{f'(\nu/T)}{f(\nu/T)} \right] = 0, \end{aligned}$$

なる方程式が得られる。ただし、導関数 $f'(\nu/T)$ は、 $f(\xi)$ を ξ について微分した後 $\xi \equiv \nu/T$ を代入して得られた関数である。この方程式が T に比例する ν を解にもつためには、

⁴すぐに判明するが、残念ながら、 $f(\nu/T)$ が最大値をとるのは $\nu = 0$ のときであるので、 $f(\nu/T)$ の特徴が直接的に $\nu \propto T$ に対応するわけではない。

$f'(\nu/T)/f(\nu/T)$ が定数でなければならない。そこで、ある定数 γ を用いて、

$$f'(\nu/T) = -\gamma f(\nu/T),$$

とすると、 $f(\nu/T) = \tilde{A}e^{-\gamma\nu/T}$ が得られる。ただし、 \tilde{A} は任意の積分定数である。したがって、周波数 ν についてのエネルギー分布は、

$$u(\nu, T) = A\nu^3 e^{-\gamma\nu/T}, \quad (6.10)$$

となる。この分布関数は**ウィーン**の放射法則と呼ばれる。ここで、 $A \equiv \alpha\tilde{A}$ である。つまり、 A は定数である。この法則は1896年にウィーンによって導出された。ウィーンは実験データから定数 γ と A を決定したようだ。既に知られている定数 ($A \simeq 6.18 \times 10^{-58} \text{ J}\cdot\text{s}^4/\text{m}^3$) を用いてウィーン放射法則にしたがって内部エネルギーの周波数分布を計算すると、図6.7のようになる。確かに、温度の上昇とともに周波数分布のピークが高周波にシフトしていることがわかる。

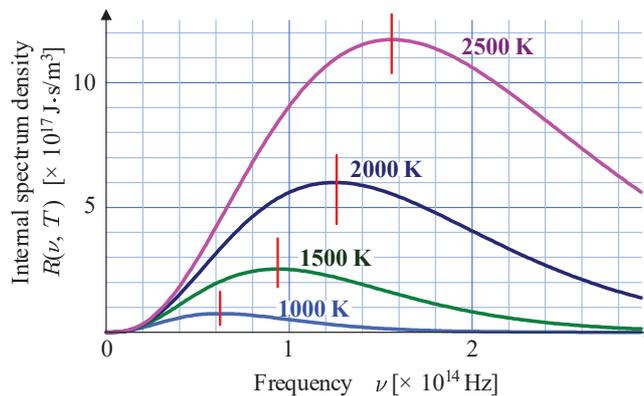


図 6.7: ウィーン放射法則で計算した内部エネルギーの周波数分布

図6.7を見ると、白熱電球の照明機器としての効率の悪さがよくわかる。グラフに描かれた温度 2500 K は白熱電球のフィラメントの温度に近い。その温度で放射される電磁波は、大部分が赤外線であるのだ。トンネルの照明に用いられるナトリウム光の周波数が $5.08 \times 10^{14} \text{ Hz}$ であることを考えると、2500 K の温度でさえ、可視光が放射される割合が小さいことがこの図からわかるのである。

ウィーン放射法則は、高周波の領域で実験結果とよく一致した。本章の後の節で、ウィーン放射法則と正確な分布則との比較を示すが、周波数分布がピークとなる周波数の1.5倍以上の周波数では、ウィーン放射法則はよい近似となる。低い周波数領域では、次節で説明するレイリー・ジーンズの法則がよい近似となる。

検算のため $u(\nu, T)$ を ν についてゼロから無限大まで積分し、内部エネルギー密度が、ステファン・ボルツマンの法則のように T^4 に比例することを検証しておく。積分を実行す

ると,

$$u(T) = \int_0^{\infty} u(\nu, T) d\nu = \frac{6CT^4}{\gamma^4},$$

となる。したがって、ウィーンの放射法則は内部エネルギー密度 u が T^4 に比例することと合致している。

ウィーンの放射法則は、後に発見される物理学の重要な事実を示唆している。その事実は、光量子の存在である。エネルギーのスペクトル密度 (6.10) に含まれる指数関数 $e^{-\gamma\nu/T}$ が統計力学におけるボルツマン因子に類似している。第5章で議論したボルツマン分布によると、エネルギー ϵ の粒子に関する統計は、ボルツマン因子 $e^{-\epsilon/k_B T}$ を伴う。ウィーンの放射法則に現れる指数関数がボルツマン因子であると仮定すると、ウィーンの放射法則は、 $h \equiv \gamma k_B$ なる定数を用いると、

$$u(\nu, T) = A\nu^3 e^{-h\nu/k_B T},$$

のように書き換えられる。つまり、電磁波は $\epsilon = h\nu$ のように周波数に比例するエネルギーをもつ粒子の流れである可能性があるのだ。この推測に基づき、(6.7) に含まれる未知数 A をボルツマン分布から決定しようと試みる読者がいるかもしれない。しかし、ここでまでに議論した内容だけでは条件不足であり、決定できない。未知数 A は、第6.9節で議論するプランクの共振子を用いれば決定できる。

6.8 レイリー・ジーンズの法則

前節で取り扱ったウィーンの放射法則は、高い周波数領域で黒体放射の周波数分布を近似することができた。それとは逆に、低い周波数領域での周波数分布を近似することができる方法として、レイリー・ジーンズの法則がある。その法則は、1900年にレイリー (Rayleigh) が古典論を用いて放射される光の周波数の分布則を導出し、その後、ジーンズ (Jeans) が、電磁気学を用いて厳密に導出した法則である。

レイリー・ジーンズの法則は、低い周波数領域での黒体放射を計算できるだけでなく、ウィーンの放射法則で未知数とされていた比例係数さえ理論的な考察で予想していたことにその価値がある。導出された分布則は、

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi k_B T \nu^2}{c^3}, \quad (6.11)$$

なる公式である。この公式は、特定の温度の空洞内部において、ある周波数の電磁波が単位体積、単位周波数あたりに含むエネルギーを与える。MKSA 単位系では、この量は $\text{J}\cdot\text{s}/\text{m}^3$ なる単位で記述される。

温度 T で熱平衡状態にある空洞の中での電磁波のエネルギーの周波数分布を調べていこう。簡単のため、ここでは空洞は1辺の長さが L の立方体であるとし、立方体の側面は $x = \pm L/2, y = \pm L/2, z = \pm L/2$ である。真空中の電磁場におけるマクスウェル方程式から、電場 \mathbf{E} は、

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0,$$

なる波動方程式を満足する。ここで、 c は光速である。電場 \mathbf{E} は3次元ベクトルであるので、3つの成分を含むのだが、それはすべて同一の波動方程式(6.8)を満たすので、電場の x 成分のみについて議論しよう。電場の x 成分を $E(\mathbf{x}, t)$ と書くことにして、これを空間座標についてのフーリエ変換で記述すると、

$$E(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{E}(\mathbf{k}, t) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} d^3\mathbf{k}, \quad (6.12)$$

となる。ここで、 $\hat{E}(\mathbf{k}, t)$ が電場 $E(\mathbf{x}, t)$ のフーリエ変換である。つまり、この数式は逆フーリエ変換である。この数式を波動方程式(6.8)に代入すると、フーリエ変換 $\hat{E}(\mathbf{x}, t)$ は、

$$\frac{\partial^2 \hat{E}}{\partial t^2} + c^2 \mathbf{k}^2 \hat{E} = 0,$$

なる方程式を満たすことが導かれる。この方程式は、周波数 ν の調和振動子の運動方程式:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + (2\pi\nu)^2 x = 0,$$

と同じ形の方程式であるので、電磁波は周波数:

$$\nu = \frac{c|\mathbf{k}|}{2\pi} = \frac{c}{2\pi} \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2},$$

である調和振動子の集合体であると考えてよい。この電磁波は、1辺の長さが L の立方体に閉じ込められているので、それを考慮した境界条件を満足しなければならない。立方体の向かい合った2つの平面で波動関数が同一の値をとると仮定すると、

$$\begin{aligned} E(-L/2, y, z, t) &= E(L/2, y, z, t), \\ E(x, -L/2, z, t) &= E(x, L/2, z, t), \\ E(x, y, -L/2, t) &= E(x, y, L/2, t), \end{aligned} \quad (6.13)$$

なる条件を設定すべきである。第1の境界条件を(6.12)に適用すると、

$$\frac{2i}{(2\pi)^3} \int \hat{E}(\mathbf{x}, t) e^{-i(k_y y + k_z z)} \sin \frac{k_x L}{2} d^3\mathbf{k} = 0,$$

が得られる。例えば $\hat{E}(\mathbf{x}, t) \equiv 0$ ならばこの方程式が満たされるのだが、それは、電場が存在しないことを意味する無意味な解である。そのような無意味な解を避けるには、

$\sin(k_x L/2) = 0$ のときだけ $\hat{E}(\mathbf{x}, t) \neq 0$ となる解を採用すればよい。そのような都合のよい電場のフーリエ変換 $\hat{E}(\mathbf{x}, t)$ はディラックのデルタ関数を用いて、

$$\begin{aligned}\hat{E}(\mathbf{x}, t) &= b(\mathbf{x}, t) \delta\left(\sin \frac{k_x L}{2}\right) \\ &= \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} a\left(\frac{2\pi n_x}{L}, k_y, k_z, t\right) \delta\left(k_x - \frac{2\pi n_x}{L}\right),\end{aligned}\quad (6.14)$$

なる形で記述されるべきである。ここで、 $a(\mathbf{x}, t)$ と $b(\mathbf{x}, t)$ は未定の関数である。未定なので特に重要ではないが、これらの関数の間には、

$$a(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{iL} b(\mathbf{x}, t)$$

なる関係が成立する。数式 (6.14) は、立方体に閉じ込められた電磁波の波数がとびとびの値しかとれないことを意味する。さらに、第2と第3の境界条件を課すと、フーリエ変換 $\hat{E}(\mathbf{k}, t)$ が、

$$\hat{E}(\mathbf{x}, t) = \sum_{n_x, n_y, n_z} a(\mathbf{n}, t) \delta\left(k_x - \frac{2\pi n_x}{L}\right) \delta\left(k_y - \frac{2\pi n_y}{L}\right) \delta\left(k_z - \frac{2\pi n_z}{L}\right),$$

のように書けることは容易に予想できるだろう。この結果を逆フーリエ変換すると、

$$E(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{E}(\mathbf{x}, t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} d^3\mathbf{k} = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{n_x, n_y, n_z} a(\mathbf{n}, t) e^{2\pi i \mathbf{n}\cdot\mathbf{x}/L}, \quad (6.15)$$

が得られる。この数式は、1辺の長さが L である立方体に閉じ込められた電磁波の周波数が、

$$\nu = \frac{c}{L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2},$$

のようにとびとびの値をとることを意味している。電磁波の周波数分布は、周波数 ν をもつ調和振動子の個数を計算し、調和振動子1個あたりのエネルギーを乗じれば得ることができる。

第5章で説明したボルツマンの分布則によると、エネルギーの平均値は、

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\iint \epsilon e^{-\epsilon/k_B T} d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{p}}{\iint e^{-\epsilon/k_B T} d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{p}}, \quad (6.16)$$

で与えられる。この問題において、 ϵ は電磁波の基本要素となる調和振動子のエネルギー:

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{\lambda x^2}{2},$$

である。この数式に含まれる質量 m は、電磁波の基本要素の質量に相当するかもしれないが、特に気にせず計算を進めてみよう。この量を代入して、平均エネルギーの分子と分母を個別に計算すると、

$$\begin{aligned} \text{Numer} &= \iiint \epsilon e^{-\epsilon/k_B T} d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{p} = 2\pi k_B^2 T^2 \sqrt{\frac{m}{\lambda}}, \\ \text{Denom} &= \iiint e^{-\epsilon/k_B T} d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{p} = 2\pi k_B T \sqrt{\frac{m}{\lambda}}, \end{aligned}$$

が得られる。したがって、 $\langle \epsilon \rangle = k_B T$ となり、調和振動子 1 個の平均エネルギーが $k_B T$ であることを意味する。計算結果として、電磁波の基本要素の質量である m が消えてくれた。もともと、 m は物理的に意味不明な値であったので、消えてくれたことは幸運であった。しかも、波長 λ も消えてくれたので、この平均エネルギーは調和振動子の周波数とは無関係で、温度のみに依存する量である。

周波数 ν の調和振動子の数は、3次元の個数空間において半径 $\nu L/c$ で厚さ $L d\nu/c$ の球殻に含まれる格子点 $[n_x, n_y, n_z]$ の個数を求めればよい。その球殻の体積は、

$$N_\nu d\nu = 4\pi \left(\frac{\nu L}{c} \right)^2 \cdot \frac{L d\nu}{c} = \frac{4\pi \nu^2 L^3}{c^3} d\nu,$$

である。この体積は隣り合う格子点がつくる直方体の体積を単位とした量であるので、この量が球殻に含まれる格子点の個数と等しい。したがって、この球殻に位置する調和振動子のエネルギーの総和は、

$$\epsilon N_\nu d\nu = \frac{4\pi k_B T \nu^2 L^3}{c^3} d\nu,$$

となる。ところが、電磁が横波であり、電場の方向には 2 つの自由度がある。言い換えると、伝搬方向が z 軸方向の電磁波なら、電場が x 軸方向を向くものと、 y 軸方向を向くものがあるということだ。つまり、 N_ν は 2 倍されるべきであるのだ。その結果に $V^3 d\nu$ の逆数を乗じると、単位体積あたり、単位周波数あたりのエネルギーが算出できる。その結果は、

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi k_B T \nu^2}{c^3},$$

となる。これがレイリー・ジーンズの法則である。この法則の大きな成果は、得られた数式に未知数が含まれていないことである。それがウィーン放射法則との大きな違いである。

レイリー・ジーンズの法則 (6.11) をグラフ表示すると図 6.8 のような曲線 (Rayleigh-Jeans) を描く。この図の True distribution と書いた曲線が実験で確認される実際の分布関数である。レイリー・ジーンズの法則は、周波数 ν が小さい領域で実際の分布と一致するが、大きくなると周波数の自乗に比例して発散する。この分布関数は当然ながら、周波数全体にわたって積分すると発散するので、内部エネルギーを特定できない。したがって、

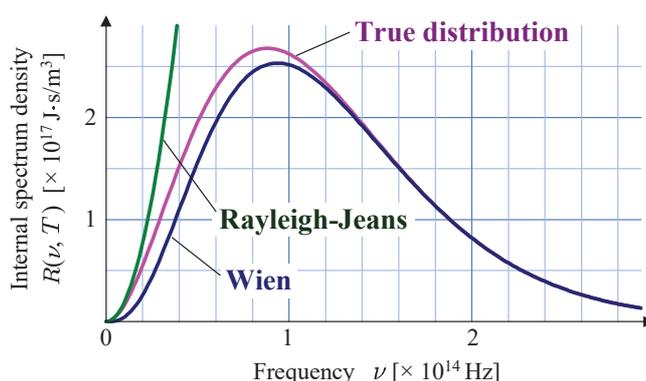


図 6.8: 黒体放射の放射分布の比較 ($T = 1500 \text{ K}$)

レイリー・ジーンズの法則は、ステファン・ボルツマンの法則を説明できない。一方、図 6.8 の Wien と記した曲線がウィーンの放射法則による分布関数である。ウィーンの放射法則は周波数 ν が大きいときに実際の分布関数をよく近似できている。

レイリー・ジーンズの法則が周波数 ν が小さい領域で実際の分布と一致すると書いたものの、図 6.8 では一致する領域が狭すぎて確認しづらい。それならば、グラフを両対数目盛で描いてみよう。そのグラフが図 6.9 である。レイリー・ジーンズの法則では、 $R(\nu, T)$

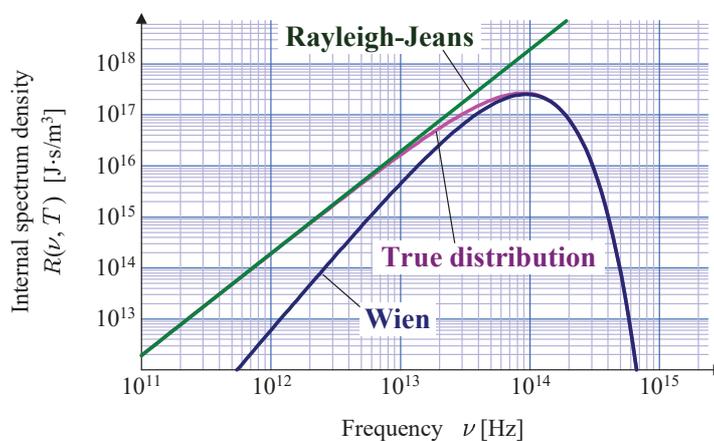


図 6.9: 両対数目盛での黒体放射の放射分布の比較 ($T = 1500 \text{ K}$)

が ν^2 に比例するので両対数目盛で描いたグラフは直線になる。両対数目盛で描くと、確かに低周波数の領域でレイリー・ジーンズの法則が実際の分布と一致することがわかる。また、対数的に(割合で)見ると、ウィーンの法則は低周波領域で実際の分布と大きく異なる。

6.9 共振子による電磁放射

高温の物質分子は熱運動をする。気体であれば自由に飛び回るし、固体であれば振動する。物質構成分子は、電子や陽子のように荷電粒子によって構成されている。荷電粒子は加速度運動によって電磁波を放射するため、高温の物質は電磁波を放射するのだ。それが黒体放射のメカニズムである。そのメカニズムを解析するため、電場の中の振動子について考察しよう。

6.9.1 プランクの共振子

プランクの放射法則では、黒体を構成する分子の熱運動によって放射された電磁界が構成分子をさらに励起する。電磁波を放射することによって構成分子はエネルギーを失うわけだが、励起されることによってエネルギーを与えられる。黒体の壁を構成する分子は、そのようなメカニズムで熱平衡状態を保っているのである。

カルテシアン座標系の z 軸方向に振動する振動子を考えよう。その振動子は質量が m で、電荷 e で帯電しているとする。電荷の有無に関わらず、1次元の振動子に作用する力は、

$$m\ddot{z} + 2m\rho\dot{z} + m\omega_0^2 z = F_z,$$

なる数式で書かれる。なお、 z の上に示したドットは時間微分であり、ドットの個数は微分の階数を意味する。左辺の第2項は減衰抵抗、第3項は変位を元に戻す復元力である。さらに、右辺は振動子に加えられる外力である。減衰抵抗と外力がなければ、振動子は減衰することなく角速度 ω_0 で単振動を持続する。この角速度は固有角速度と呼ばれる。荷電粒子は振動すると電磁波を放射するため、エネルギーを失い、運動にブレーキがかかる。そのブレーキとなる力は、

$$2m\rho\dot{z} = \frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \ddot{z}, \quad (6.17)$$

に等しく、放射反作用と呼ばれる。なお、 e は振動子の電荷である。この数式に違和感を感じないだろうか？ 左辺は振動子の粘性抵抗であり、右辺は電磁放射による反作用で振動子にブレーキをかける力、という意味では等号でつないでも問題がないように思える。しかし、左辺と右辺の微分の階数が異なることに違和感を感じるのだ。ところが、その心配は無用である。このすぐ後に、 z が正弦関数に限定されるからだ。正弦関数の1階微分と3階微分は同形式の関数となるので、関係式(6.17)を設定してもよいということだ。

注目している振動子が電場の中にあるとしよう。電場の z 成分を $E_z(\omega) \sin \omega t$ とすると、この電場は振動子に $eE_z(\omega) \sin \omega t$ の力を作用する。したがって、その振動子の運動方程式は、

$$m\ddot{z} + 2m\rho\dot{z} + m\omega_0^2 z = C(\omega) \sin \omega t, \quad (6.18)$$

と書くことができる。ただし,

$$2m\rho\dot{z} = \frac{e^2}{6\pi\epsilon_0c^3}\ddot{z}, \quad C(\omega) = eE_z(\omega),$$

とおいた。なお、外部の電場が一般的に、 ω の単一周波数であるとは考えにくい。一般には、あらゆる周波数成分 $C(\omega) \sin(\omega t + \phi(\omega))$ を重ね合わせた電場であると考えればよい。ここでは、一般的な外部電場のうち角速度 ω の成分のみを書いていると思ってほしい。その意味で、電場の振幅を ω の関数として、 $C(\omega)$ なる記号で記述している。微分方程式 (6.18) は非斉次の微分方程式である。非斉次の微分方程式の解は、右辺をゼロとした斉次の微分方程式の解 (一般解) と、その非斉次の微分方程式の特解の和で表される。特解とは、比較的安易に予想できる解のことだと思えばよい。この問題において、一般解は角速度 ω_0 で振動するが、減衰振動となるため、長い時間が経過するとゼロになるはずである。したがって、興味のある解は特解のみである。特解として、

$$z = D(\omega) \sin(\omega t + \delta(\omega)),$$

なる形を想定しよう。確かに、微分方程式から安易に予想できる解である。ここでも、振幅 $D(\omega)$ と位相差 $\delta(\omega)$ も角速度 ω の関数とした。微分方程式を満たすように $D(\omega)$ と $\delta(\omega)$ を決定して特解を特定しよう。特解として設定した z を微分方程式 (6.18) に代入すると、

$$mD(\omega)(\omega_0^2 - \omega^2) \sin(\omega t + \delta(\omega)) + 2m\rho D(\omega) \omega^3 \cos(\omega t + \delta(\omega)) = C(\omega) \sin \omega t,$$

が得られる。この数式が恒等的に成立するためには、

$$D(\omega) = \frac{C(\omega)}{m \sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\rho^2\omega^2}}, \quad (6.19a)$$

$$\tan \delta(\omega) = -\frac{2\rho\omega}{\omega_0^2 - \omega^2}, \quad (6.19b)$$

でなければならない。したがって、未知数であった $D(\omega)$ と $\delta(\omega)$ が得られ、微分方程式の特解が定まったことになる。

非斉次の微分方程式の解 微分方程式の公式として知られていることだが、非斉次の微分方程式の解が、斉次の解である一般解と、非斉次の微分方程式から容易に予想できる特解の和であることが狐につつまれたような気がするかもしれない。横道にそれるが、その事実を示しておこう。微分方程式が線形演算であることから、任意の線形演算子 D を用いて、非斉次の微分方程式を、

$$D f(t) + F(t) = 0,$$

と書いたとしよう。この微分方程式の一般解を $f_0(t)$, 特解を $f_1(t)$ とすると,

$$D f_0(t) = 0,$$

$$D f_1(t) + F(t) = 0,$$

と書けるはずである。演算子 D が線形であることに注意して, これら2つの数式の和を計算すると,

$$D(f_0(t) + f_1(t)) + F(t) = 0,$$

となる。この数式は, 一般解と特解の和 $f_0(t) + f_1(t)$ が非斉次の微分方程式の解であることを意味するのだ。しかも, この証明方法によると, 演算が線形であることを規定しているだけであり, 微分方程式の階数については一切, 述べていない。したがって, この性質は, いかなる線形の微分方程式に関して成立する。¶

振幅 $D(\omega)$ は, 図 6.10 に示すように, ω_0 の近傍で急激に変化する。これは共振と呼ばれる現象で, 系の固有振動数に極めて近い周波数で外部から力を印加したとき振動が増加する現象である。例えば, ブランコの振動に合わせてこぐと振れ幅が大きくなる。勝手なタイミングでこいでも振れ幅は大きくならない。振れ幅が大きくなるように漕いでいるのが共振の一例である。図は角速度 ω_0 で共振する現象を表している。その近傍の動きを確認するため, $\omega = \omega_0 + \Delta\omega$ とおいて $D(\omega)$ を近似すると,

$$D(\omega) \simeq \frac{C(\omega)}{2m\omega_0\sqrt{\Delta\omega^2 + \rho^2}},$$

となる。この近似式は, $D(\omega)$ が $\omega = \omega_0 \pm \rho$ で振幅が, 最大値の $\sqrt{1/2}$ 倍になることを意味している。振幅が $\sqrt{1/2}$ 倍に減衰する角速度の幅を与える ρ をさらに計算してみよう。

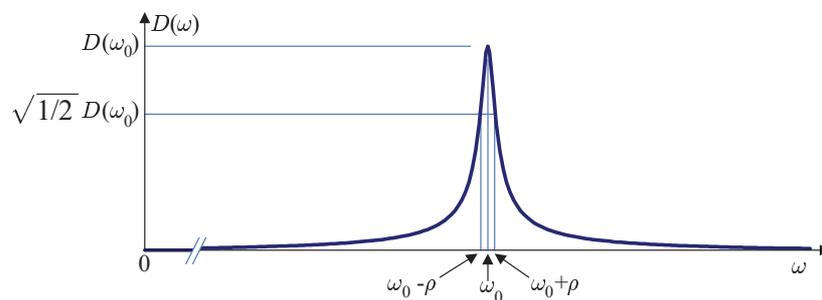


図 6.10: 共振子の振幅の周波数依存性 $D(\omega)$

放射反作用を表す数式 (6.17) が, $z = C(\omega) \sin(\omega t + \delta(\omega))$ であることに注意すれば,

$$\frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \ddot{z} = -\frac{e^2 \omega^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \dot{z},$$

のように計算でき、これは $-2m\rho z$ と等しいはずである。念を押しておくが、これは z が正弦関数であるから成立するのである。この成立を利用すると、

$$\rho = \frac{e^2\omega^2}{12\pi\epsilon_0 mc^3},$$

であることがわかる。この数式に対し、 m が電子の質量、 c が光速、 $\omega = 2\pi \times 5.0 \times 10^{14}$ rad/s (可視光の角速度) とすれば、

$$\rho = 9.81 \times 10^{-9}\omega,$$

となる。つまり、可視光を想定した場合、振幅 $D(\omega)$ はその周波数の1億分の1程度の狭い周波数帯域で発振する特性を意味する。すなわち、その振動子は角速度 ω_0 で共振するということである。この振動子は**プランクの共振子**と呼ばれる。

6.9.2 共振子のエネルギー

共振子のエネルギーは、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和であるので、

$$\epsilon(\omega) = \frac{1}{2}m\dot{z}^2 + \frac{1}{2}m\omega_0^2 z^2,$$

であるが、これに $z = D(\omega) \sin(\omega t + \delta(\omega))$ を代入すると、

$$\epsilon(\omega) = \frac{mD(\omega)}{2} \left[\omega^2 \cos^2(\omega t + \delta(\omega)) + \omega_0^2 \sin^2(\omega t + \delta(\omega)) \right],$$

のように計算できる。このエネルギーは時間とともに変動する。しかも、想定する ω は可視光と同じくらいの高い角周波数である。このエネルギーを少し長い時間にわたって平均してみよう。平均する時間は、共振振動の周期 $2\pi/\omega$ に比べて十分に長ければよいだろう。ここで、

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta \, d\theta = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin^2 \theta \, d\theta = \frac{1}{2},$$

に注意して計算すると、エネルギーの平均は、

$$\langle \epsilon(\omega) \rangle = \frac{mD(\omega)}{4} (\omega^2 + \omega_0^2), \quad (6.20)$$

となる。さらに、前項で計算した $D(\omega)$ を代入すると、

$$\langle \epsilon(\omega) \rangle = \frac{C(\omega)^2}{4m} \frac{\omega^2 + \omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + 4\rho^2\omega^2},$$

が得られる。外力の源である電場があらゆる周波数の積分であるとならば、 $\langle \epsilon(\omega) \rangle$ を ω について積分すると、共振子のエネルギーが得られる。言い換えると、外力の源である電場

がフーリエ変換できるなら、共鳴子のエネルギーはパーセバルの公式を用いて計算できるということである。つまり、

$$\epsilon = \int_0^\infty \langle \epsilon(\omega) \rangle d\omega = \frac{1}{4m} \int_0^\infty C(\omega)^2 \frac{\omega^2 + \omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\rho^2\omega^2} d\omega,$$

となるはずである。前項で示したように、被積分関数の分母が狭い周波数帯域内で急激に変化するので、 $|\omega - \omega_0|$ が大きくなると、 $[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\rho^2\omega^2]^{-1} \simeq 0$ となる。分母に比べると、電場の周波数依存性 $C(\omega)$ は変化がゆっくりであると考えられる。その理由で、積分に寄与できる範囲で $C(\omega)$ が定数と考え、 $C_0 \equiv C(\omega_0)$ とおいてみる。すると、共振子のエネルギーは、

$$\epsilon = \frac{C_0^2}{4m} \int_0^\infty \frac{\omega^2 + \omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\rho^2\omega^2} d\omega,$$

のように近似することができる。さらに、積分に寄与する範囲が $\omega \simeq \omega_0$ であることから、

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{C_0^2}{4m} \int_0^\infty \frac{\omega^2 + \omega_0^2}{(\omega_0 - \omega)^2(\omega_0 + \omega)^2 + 4\rho^2\omega^2} d\omega \\ &= \frac{C_0^2}{8m} \int_0^\infty \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \rho^2} d\omega, \end{aligned}$$

のように数式変形できる。ただし、 ρ も ω^2 に比例するので、これを $\rho \equiv \sigma\omega^2$ とおいてみる。すると、近似的に、

$$\epsilon = \frac{C_0^2}{8m} \int_0^\infty \frac{d\omega}{(\omega_0 - \omega)^2 + \sigma^2\omega_0^4},$$

が成立する。この近似を適用した上で計算を続けると、

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{C_0^2}{8m} \int_0^\infty \frac{d\xi}{(\omega - \omega_0)^2 + \sigma^2\omega_0^4} = \frac{C_0^2}{8m} \frac{1}{\sigma\omega_0^2} \int_{-1/\sigma\omega_0}^\infty \frac{d\xi}{\xi^2 + \sigma^2\omega_0^2} \\ &= \frac{C_0^2}{8m\sigma\omega_0^2} \left[\arctan \xi \right]_{-1/\sigma\omega_0}^\infty = \frac{C_0^2}{8m\sigma\omega_0^2} \left(\frac{\pi}{2} + \arctan \frac{1}{\sigma\omega_0} \right), \end{aligned}$$

が得られる。なお、この数式変形の第1行目で、 $\xi \equiv (\omega - \omega_0)/\sigma\omega_0^2$ なる置き換えを適用した。ところで、

$$\sigma = \frac{\rho}{\omega^2} = \frac{e^2}{12\pi\epsilon_0 mc^3} = 3.164 \times 10^{-24} \text{ s/rad}, \quad (6.21)$$

のようにきわめて小さい値である。これまでに見てきたように、 ω_0 が 10^{15} rad/s のオーダであるので、 $\sigma\omega_0 \ll 1$ とみなしてもよい。したがって、 $\arctan(1/\sigma\omega_0) \simeq \pi/2$ が成立するので、

$$\epsilon = \frac{\pi}{8m\sigma\omega_0^2} C_0^2, \quad (6.22)$$

が得られる。現時点では、定数 $C_0 (= C(\omega_0))$ を特定していないが、その正体を次の項で明らかにする。

6.9.3 共振子のエネルギーと空洞放射

これまでに考えた共振子は電磁場の作用で共振している。その電磁場のエネルギーを考えてみよう。電場を \mathbf{E} , 磁場を \mathbf{H} とすると, 電磁場のエネルギー密度は,

$$u = \frac{1}{2}(\epsilon_0 \mathbf{E}^2 + \mu_0 \mathbf{H}^2) = \epsilon_0 \mathbf{E}^2,$$

である。この電磁場が等方性であると仮定し, エネルギー密度の角速度 ω となる成分の時間平均を計算すると,

$$\begin{aligned} u(\omega, T) &= \langle \epsilon_0 \mathbf{E}^2 \rangle = \epsilon_0 \langle E_x^2 + E_y^2 + E_z^2 \rangle \\ &= \epsilon_0 (\langle E_x^2 \rangle + \langle E_y^2 \rangle + \langle E_z^2 \rangle) = 3\epsilon_0 \langle E_z^2 \rangle, \end{aligned}$$

となる。なお, ここでは温度 T が明示的に現れていないが, きっと T の関数になるだろうから, 単位角速度あたりの内部エネルギー密度を $u(\omega, T)$ と書いておいた。電場が等方性なので, 各成分によるエネルギーの寄与が等しいとして計算した。一方, 共振子に作用する力の自乗平均は,

$$\langle e^2 E_z^2(t) \rangle = \langle C_0^2 \sin^2 \omega t \rangle = \frac{C_0^2}{2},$$

であるが, この値は $e^2 \langle E_z^2 \rangle$ と等しいはずである。したがって, $\langle E_z^2 \rangle = C_0^2/2e^2$ であるので,

$$u(\omega, T) = \frac{3\epsilon_0}{2e^2} C_0^2, \quad (6.23)$$

となる。エネルギー密度を周波数 ν の関数に書き換えると,

$$u(\nu, T) = u(\omega, T) \frac{d\omega}{d\nu} = \frac{3\pi\epsilon_0}{e^2} C_0^2,$$

が得られる。これらを用いて (6.22) を計算すると,

$$\epsilon = \frac{\pi}{8m\sigma\omega_0^2} C_0^2 = \frac{3\pi^2\epsilon_0 c^3}{2e^2\omega_0^2} C_0^2 = \frac{\pi c^3}{2\omega_0^2} u(\nu, T) = \frac{c^3}{8\pi\nu^2} u(\nu, T), \quad (6.24)$$

が導かれる。まず最初の等号で (6.21) を代入し, 次の等号で (6.23) に注意して C_0 を消去した。得られた数式は, 内部エネルギー密度 $u(\nu, T)$ によって励起される共振子のエネルギーを表す。幸運なことに, 共振子の質量も電荷もうまく消えてくれているのである。この関係式を $u(\nu, T)$ について解くと,

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \epsilon, \quad (6.25)$$

が得られる。プランクの放射公式は $\epsilon = k_B T$ のとき, レイリー・ジーンズの法則と一致する。レイリー・ジーンズの法則が, 調和振動子による放射電磁波を定式化しているので, プランクの共振子から同じ結果が得られることも不思議ではないだろう。

数式 (6.24) は、周波数 ν における内部エネルギー密度 $u(\nu, T)$ によって励起される共振子のエネルギー ϵ を表している。その共振子のエネルギーとは何を想定すればよいだろうか？ 共振子 1 個あたりの平均エネルギーと考えてみよう。共振子のエネルギーは運動エネルギーと位置エネルギーの和である。等分配の法則によると、自由度 1 個あたり $k_B T/2$ のエネルギーが分配されるので、1 次元の振動を仮定するなら共振子の平均エネルギーは $k_B T$ となる。これを (6.25) に代入すると、

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2 k_B T}{c^3},$$

が得られる。これはレイリー・ジーンズの法則ではないか。前に述べたように、レイリー・ジーンズの法則では温度 T が有限であっても、 $\nu \rightarrow \infty$ の極限で内部エネルギー密度が発散するので $u(\nu, T)$ を ν について積分して得られる内部エネルギー密度 $u(T)$ が発散してしまうのだ。関係式 (6.25) が正しいとすれば、共振子の平均エネルギーが $k_B T$ であることが誤っているということになる。これは、古典的な解釈で説明できない性質である。

6.9.4 プランクの内挿公式

前項の最後で述べたように、プランクの放射公式 (6.25) に共振子のエネルギーとして $\epsilon = k_B T$ を仮定すると、レイリー・ジーンズの法則が得られる。レイリー・ジーンズの法則は、共振子のエネルギーに等分配法則が成立することが前提となっている。レイリー・ジーンズの法則が ν が小さい領域でしか実際の分布と一致しないので、高い周波数領域では等分配法則が成立しないのだ。高い周波数領域でのエネルギー分布は、ウィーン放射法則にしたがう。本項では、すべての周波数領域で成立する分布法則を導出する。

熱力学におけるエントロピーに注目しよう。エントロピー S の微分表示は、熱力学によると、 $d\epsilon = TdS - pdV$ である。ここで、 ϵ は共振子の平均エネルギー、 S が共振子 1 個あたりのエントロピー、 V は共振子 1 個が占める体積と考えればよい。共振子 1 個だけを考えることに抵抗があるなら、両辺にアボガドロ数を乗じ、共振子 1 モルで構成される系を考えても構わない。また、体積が変化しないと仮定すれば、

$$\frac{dS}{d\epsilon} = \frac{1}{T},$$

なる微分方程式が得られる。この微分方程式をウィーン放射法則と、レイリー・ジーンズの法則について書いてみよう。ウィーン放射法則については、内部エネルギー密度のスペクトル分布が $u(\nu, T) = A\nu^3 e^{-\gamma\nu/T}$ であることから、(6.25) を用いると、共振子の平均エネルギーは、

$$\epsilon = \frac{Ac^3\nu}{8\pi} e^{-\gamma\nu/T},$$

であることが導かれる。この関係式から、エントロピーの導関数は、

$$\frac{dS}{d\epsilon} = \frac{1}{T} = -\frac{1}{\gamma\nu} \log \frac{8\pi\epsilon}{Ac^3\nu},$$

が得られ、さらに、この数式を ϵ について微分すると、

$$\frac{d^2S}{d\epsilon^2} = -\frac{1}{\gamma\nu\epsilon} \quad \text{for Wien's law,} \quad (6.26)$$

なる2階微分方程式が得られる。一方、レイリー・ジーンズの法則では、 $\epsilon = k_B T$ であるので、 $dS/d\epsilon = 1/T = k_B/\epsilon$ である。この数式をさらに ϵ について微分すると、

$$\frac{d^2S}{d\epsilon^2} = -\frac{k_B}{\epsilon^2}, \quad \text{for Rayleigh-Jeans law,} \quad (6.27)$$

が得られる。得られた2種類のエントロピーの2階微分を比べると面白いことに気づくだろう。ウィーンの放射法則では ϵ^{-1} 、レイリー・ジーンズの法則では ϵ^{-2} に比例しているのだ。これらを組み合わせ、

$$\frac{d^2S}{d\epsilon^2} = -\frac{1}{\gamma\nu\epsilon + \epsilon^2/k_B}, \quad (6.28)$$

なる方程式で定まるエントロピーを考えてみよう。この微分方程式は、 ϵ が小さい領域では近似的にウィーンの放射法則と一致し、 ϵ が大きい領域では近似的にレイリー・ジーンズの法則に一致するはずだ。

ここまでに書いてきた内容は、まるで、プランクがウィーンの放射法則とレイリー・ジーンズの法則のエントロピーを変形して (6.28) を得たかのように誤解を与えるかもしれない。実際、プランクはウィーンの放射法則を知らなかったようである。プランクは、1899年の論文において独自の考察で、

$$S = -\frac{\epsilon}{a\nu} \left(\log \frac{\epsilon}{b\nu} - 1 \right),$$

なるエントロピーを導入した。ただし、 a と b は定数である。プランクはこのエントロピーからウィーンの放射法則と同一のスペクトル密度を導出している。プランクは1900年、ウィーンの放射法則が低エネルギー領域で成立しないことを知ると、エントロピーの修正を試み、(6.28) にたどり着いたようだ。

微分方程式 (6.28) からエネルギー密度を導出しよう。その微分方程式を少し変形すると、

$$\frac{d^2S}{d\epsilon^2} = -\frac{1}{\gamma\nu} \frac{1}{\epsilon + \beta\epsilon^2} = -\frac{1}{\gamma\nu} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{\beta}{1 + \beta\epsilon} \right),$$

のように書き換えられる。ただし、 $\beta \equiv 1/\gamma k_B \nu$ である。この方程式を ϵ について積分すると、

$$\frac{dS}{d\epsilon} = -\frac{1}{\gamma\nu} \log \frac{\beta\epsilon}{1 + \beta\epsilon}, \quad (6.29)$$

が得られる。ここで、 $\epsilon = 0$ のとき、 $dS/d\epsilon = 0$ となるように積分定数を選んだ。この数式が $1/T$ に等しいことに注意すると、

$$\epsilon = \frac{\gamma k_B \nu}{e^{\gamma \nu/T} - 1}, \quad (6.30)$$

が得られる。計算されたエネルギーは、 ν が十分に小さいとき、確かに、 $\epsilon \simeq k_B T$ となり、レイリー・ジーンズの法則に一致する。ここで、第6.7節の最後で用いた定数 $h \equiv \gamma k_B$ を用いると、共振子の平均エネルギーは、

$$\epsilon = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1},$$

となる。この結果をプランクの放射公式(6.25)に代入すると、

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1}, \quad (6.31)$$

なるスペクトル分布が得られる。この数式が、**プランクの内挿公式**と呼ばれる数式である。プランクの放射公式はあらゆる周波数 ν に対して実験結果と一致する。実は、第6.8節の図6.8で実際の分布関数と言っていた曲線は(6.25)で計算した関数である。

指数関数のマクローリン展開に注意して、 ν が小さいときと、大きいときについて、プランクの内挿公式の近似式を改めて書くと、

$$u(\nu, T) \simeq \begin{cases} \frac{8\pi\nu^2 k_B T}{c^3} & \text{if } h\nu \ll k_B T, \\ \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-h\nu/k_B T} & \text{if } h\nu \gg k_B T, \end{cases}$$

が得られる。得られた近似式が、それぞれ、レイリー・ジーンズの法則、ウィーン放射法則である。第6.7節で導出したエネルギーのスペクトル分布には未知数が二つ含まれていたが、プランクの内挿公式によって、未知数は一つ (h のみ) に減っている。残った未知数 h は、現代では**プランク定数**と呼ばれる物理定数である。

単位周波数あたりのエネルギー密度 $u(\nu, T)$ を周波数 ν について積分すると、エネルギー密度 $u(T)$ が得られる。積分を実行すると、

$$\begin{aligned} u(T) &= \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1} d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 e^{-h\nu/k_B T}}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} d\nu \\ &= \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \nu^3 \sum_{j=1}^\infty e^{-jh\nu/k_B T} d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \sum_{j=1}^\infty \frac{6k_B^4 T^4}{j^4 h^4 \nu^4} \\ &= \frac{48\pi k_B^4 T^4}{c^3 h^3} \sum_{j=1}^\infty \frac{1}{j^4} = \frac{48\pi k_B^4 T^4}{c^3 h^3} \zeta(4), \end{aligned}$$

のように計算できる。第2行目への数式変形では、 $(1 - e^{-h\nu/k_B T})^{-1}$ をテイラー展開した。第3行目では、 $\zeta(s) \equiv 1 + 1/2^s + 1/3^s + 1/4^s + \dots$ のように定義されるリーマンのゼータ関数を用いた。なお、特殊関数の公式によると、 $\zeta(4) = \pi^4/90$ であるので、

$$u(T) = \frac{8\pi^5 k_B^4 T^4}{15c^3 h^3}, \quad (6.32)$$

が得られる。このエネルギーは、温度 T の黒体の壁が放射することによって熱平衡状態になった空洞内の内部エネルギー密度である。エネルギー密度がわかれば、関係式 (6.5) を用いて、単位面積の壁から単位時間に放射されるエネルギー (輝度) が計算できる。その結果は、

$$\tilde{K} = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3} T^4, \quad (6.33)$$

である。この結果は、輝度 \tilde{K} が絶対温度 T の4乗に比例するというステファン・ボルツマンの法則 $\tilde{K} = \sigma T^4$ と一致する。なお、ステファン・ボルツマンの法則の比例係数 $\tilde{\sigma}$ は、

$$\tilde{\sigma} = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3} \simeq 5.670 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{K}^4,$$

となり、第6.4節で紹介した比例係数が理論的に得られた。

6.9.5 挿入公式におけるエントロピー

エントロピーに注目してプランクの内挿公式を導出する手段は非常に面白い。スペクトル密度が $h\nu \ll k_B T$ ではレイリー・ジーンズの法則、 $h\nu \gg k_B T$ ではウィーンの放射法則が成立することがわかっているため、その二つをうまく包含する法則を得ることが本項の目的であった。しかし、スペクトル密度の関数が互いに似ていないため、両者を包含する関数を見つけることが困難だったのだ。しかし、エントロピーの2階微分が、ウィーンの放射法則では ϵ^{-2} に、レイリー・ジーンズの法則では ϵ^{-1} に比例するため、簡単に両者を包含することができたのだ。

本書ではプランクの内挿公式を導出するため、エントロピーの導関数に注目した。その導関数を積分し、プランクの内挿公式におけるエントロピーを特定しよう。前項で示したように、エントロピー S を共振子の平均エネルギーで微分した導関数は、

$$\frac{dS}{d\epsilon} = -\frac{1}{\gamma\nu} \log \frac{\beta\epsilon}{1 + \beta\epsilon} = \frac{1}{\gamma\nu} \left[\log(1 + \beta\epsilon) - \log \beta\epsilon \right],$$

である。この数式を ϵ について積分すると、

$$S = \frac{1}{\gamma\nu} \left[\left(\epsilon + \frac{1}{\beta} \right) \log(1 + \beta\epsilon) - \epsilon \log \beta\epsilon \right],$$

が得られる。この積分は、 $\epsilon = 0$ のとき $S = 0$ となるように積分定数を選んでいる。ここで、 $\gamma = h/k_B$, $\beta = 1/\gamma k_B \nu = 1/h\nu$ であることに注目すると、

$$S = k_B \left[\left(1 + \frac{\epsilon}{h\nu}\right) \log\left(1 + \frac{\epsilon}{h\nu}\right) - \frac{\epsilon}{h\nu} \log \frac{\epsilon}{h\nu} \right], \quad (6.34)$$

が得られる。これが共振子の1個あたりのエントロピーである。

プランクは1901年の論文で、次のような考えに基づいて共振子のエントロピーを改めて導出した。 N 個の共振子で構成される系を考える。この系全体のエネルギーを E とする。そのとき、共振子の平均エネルギーは $\epsilon \equiv E/N$ である。また、エネルギーが微小エネルギー ϵ_1 をもつエネルギー量子の集合であるとする。つまり、系には $M = E/\epsilon_1$ 個のエネルギー量子が存在することになる。エネルギー量子が複数個だけ共振子に付着することで共振子がエネルギーをもつと考えよう。その M 個のエネルギー量子を N 個の共振子に振り分ける組み合わせは、

$$W = \frac{(M + N - 1)!}{(N - 1)! M!},$$

だけ存在する。共振子の個数 N は非常に大きく、系全体に存在するエネルギー量子の個数 M はさらに大きい。つまり、 $M \gg N$ とする。そのような条件のもとで組み合わせ数 W の対数は、

$$\begin{aligned} \log W &= \log \frac{(M + N - 1)!}{(N - 1)! M!} \\ &\simeq (M + N - 1)(\log(M + N) - 1) - (N - 1)(\log N - 1) - M(\log M - 1) \\ &= (M + N - 1) \log(M + N) - (N - 1) \log N - M \log M \\ &\simeq (M + N) \log(M + N) - N \log N - M \log M, \end{aligned} \quad (6.35)$$

のように近似計算できる。第2行目への変形にはスターリングの公式を用い、第4行目への変形には $N - 1 \simeq N$ なる近似を適用した。いくつかのテキストには、 $W \simeq (M + N)!/N! M!$ が成立すると書いているが、それは適切ではない。なぜなら、

$$W = \frac{(M + N - 1)!}{(N - 1)! M!} = \frac{(M + N)!}{N! M!} \frac{N}{N + M},$$

であるので、 N と M の大小関係によって大きく異なるだ。設定として、 $M \gg N$ であるので、 $W \ll (M + N)!/N! M!$ であるはずなのだ。近似式 (6.35) が成立するのは対数をとっているからである。

関係式 (6.35) は、 N を共通因子として変形すると、

$$\begin{aligned} \log W &= N \left[\left(1 + \frac{M}{N}\right) \log(M + N) - \log N - \frac{M}{N} \log M \right], \\ &= N \left[\left(1 + \frac{M}{N}\right) \log\left(1 + \frac{M}{N}\right) - \frac{M}{N} \log \frac{M}{N} \right], \end{aligned}$$

のようになる。上で述べたように、系全体のエネルギー E 、共振子 1 個あたりの平均エネルギー ϵ 、エネルギー量子 1 個のエネルギーを ϵ_1 を用いると、 $N = E/\epsilon$ と $M = E/\epsilon_1$ となるはずである。これらを代入すると、

$$\log W = N \left[\left(1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_1}\right) \log \left(1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_1}\right) - \frac{\epsilon}{\epsilon_1} \log \frac{\epsilon}{\epsilon_1} \right],$$

が得られる。この系全体のエントロピーを \tilde{S} とすれば、第 5.1.4 項で説明したボルツマンの原理によると $\tilde{S} = k_B \log W$ が成立するので、

$$\tilde{S} = N k_B \left[\left(1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_1}\right) \log \left(1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_1}\right) - \frac{\epsilon}{\epsilon_1} \log \frac{\epsilon}{\epsilon_1} \right],$$

が導かれる。系全体は N 個の共振子で構成されているので、このエントロピーを $1/N$ 倍し、共振子 1 個あたりのエントロピー S を計算すると、

$$S = k_B \left[\left(1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_1}\right) \log \left(1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_1}\right) - \frac{\epsilon}{\epsilon_1} \log \frac{\epsilon}{\epsilon_1} \right],$$

が得られる。ここで、エネルギー量子のエネルギーを $\epsilon_1 = h\nu$ とすれば、(6.34) が導出されるのだ。エントロピー (6.34) を ϵ について微分した導関数が $1/T$ に等しくなるを利用すれば共振子 1 個あたりの平均エネルギー ϵ が定まり、その結果、プランクの挿入公式を得ることができる。

6.10 量子力学へ

ウィーン放射法則が、エネルギー量子 $h\nu$ の存在の可能性を示唆していたかもしれないが、その放射法則だけでは確証にいたることができなかった。しかし、プランクの内挿公式はエネルギー量子の存在を明確に表現した公式である。前節で確認したように、プランクの内挿公式を導くエントロピーの公式はエネルギー量子の存在が前提となっている。その考えは、後に提唱される光量子仮説につながる思想である。

本節では、プランクの内挿公式に含まれる共振子 1 個あたりの平均エネルギー ϵ を調べ、エネルギー量子を統計力学の観点で考察する。共振子 1 個あたりの平均エネルギーの数式:

$$\epsilon = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} = h\nu \frac{e^{-h\nu/k_B T}}{1 - e^{-h\nu/k_B T}}$$

が平均エネルギーであるという解釈は難しいかもしれない。ところが、

$$Z \equiv \frac{1}{1 - e^{-h\nu/k_B T}},$$

なる量を用いると、 ϵ は、

$$\epsilon = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} n h\nu e^{-nh\nu/k_B T}, \quad (6.36)$$

のように書けるのである。この等式が成立することを証明しておこう。計算過程を見やすくするために、 $\beta \equiv 1/k_B T$, $\epsilon_1 = h\nu$ としよう。すると、(6.36) は、

$$\begin{aligned} \text{RHS of (6.36)} &= \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} n \epsilon_1 e^{-n\beta\epsilon_1} = -\frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_1 \frac{d}{d\beta} e^{-n\beta\epsilon_1} \\ &= -\frac{\epsilon_1}{Z} \frac{d}{d\beta} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\epsilon_1} = -\frac{\epsilon_1}{Z} \frac{d}{d\beta} \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon_1}} \\ &= \frac{\epsilon_1}{Z} \frac{\epsilon_1 e^{-\beta\epsilon_1}}{(1 - e^{-\beta\epsilon_1})^2}, \end{aligned}$$

のように計算される。さらに、記号 β と ϵ_1 をもとに戻すと、

$$\text{RHS} = \frac{\epsilon_1}{Z} \frac{h\nu e^{-h\nu/k_B T}}{(1 - e^{-h\nu/k_B T})^2} = h\nu \frac{e^{-h\nu/k_B T}}{1 - e^{-h\nu/k_B T}},$$

が得られる。この計算結果は、 ϵ と等しいので、(6.36) が証明できた。◻

それでは、(6.36) を物理的に解釈しよう。指数関数 $e^{-nh\nu/k_B T}$ は、エネルギー $nh\nu$ に対応するボルツマン因子である。さらに、

$$Z = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/k_B T},$$

はボルツマン因子の総和、すなわち、統計力学における分配関数である。つまり、 $e^{-nh\nu/k_B T}/Z$ は共振子がエネルギー $nh\nu$ をもつ確率と考えられる。そのように考えると、(6.36) は共振子の平均エネルギーと解釈できるのだ。さらに、 n が整数であるので、共振子のエネルギーは、 $h\nu, 2h\nu, 3h\nu, \dots$ のように離散的な値しかとれない。

エネルギーが離散的な値しかとれないことから仮説を広げると、放射電磁場のエネルギーが $h\nu$ を単位に離散化されていると考えることができる。周波数 ν の電磁波は、エネルギー $h\nu$ の粒子であると考えてはどうだろうか？ この仮説は、アインシュタインが1905年に金属等に特定の周波数を超える電磁波を照射したときのみ、電子が放出される現象、いわゆる光電効果を考察した結果として提唱した光量子仮説である。エネルギーの比例定数 h は、**プランク定数** と呼ばれる定数である。この定数の値 ($\simeq 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$) は、黒体放射から計算されていたが、1916年にミリカンが光電効果を利用した測定を実施し、黒体放射からの計算と一致する結果を得た。