

黒体放射

[1] 歴史的背景

- 可視光の波長 λ と色の関係 (高校物理の復習)

紫： 380nm \lesssim λ \lesssim 450nm

青： 450nm \lesssim λ \lesssim 495nm

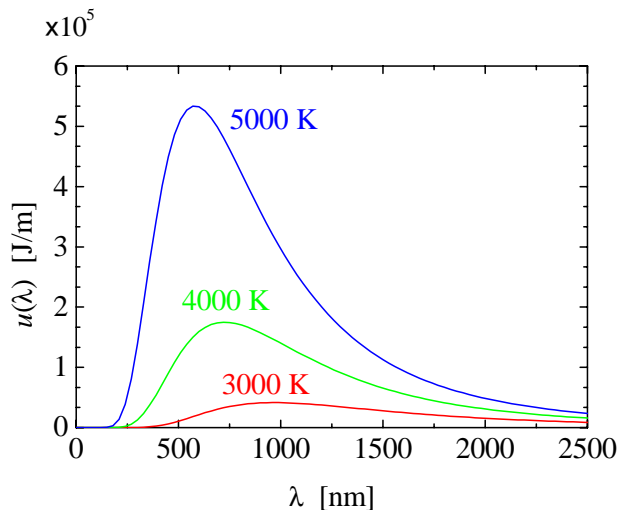
緑： 495nm \lesssim λ \lesssim 570nm

黄： 570nm \lesssim λ \lesssim 590nm

橙： 590nm \lesssim λ \lesssim 620nm

赤： 620nm \lesssim λ \lesssim 750nm

- 高温の光っている物体 (例：溶けた鉄) から放射される光のスペクトル



19 世紀後半における製鉄業などの産業の発展 → 高温物体の温度を測定する必要性
→ 発光スペクトルから温度を評価できないか? → スペクトルを理論的に解明する努力
→ エネルギーの量子化の発見! (Planck, 1900)

[2] 光子の性質

- 質量： 0
- スピン： 1
- ヘリシティ (運動量方向のスピン演算子 $\hat{s}_p \equiv \frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|} \cdot \hat{s}$ の固有値)： ± 1
- 自由度： 2 (ヘリシティが ± 1 であることに対応; 古典論では光は横波であることに対応)
- エネルギー：

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = \hbar c\frac{2\pi}{\lambda} = \hbar cq \quad (\nu: \text{振動数}; c: \text{光速}; q = 2\pi/\lambda: \text{波数}) \quad (1)$$

- 量子化： 一辺 L の立方体中の光子; 周期境界条件

$$\mathbf{q} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z), \quad n_x, n_y, n_z \text{ は整数}, \quad \Delta q_x = \Delta q_y = \Delta q_z = \frac{2\pi}{L}. \quad (2)$$

[3] 光子の状態密度 $D(\varepsilon)$

$$\begin{aligned}
 D(\varepsilon) &= 2 \sum_{\mathbf{q}} \delta(\varepsilon - E_{\mathbf{q}}) \quad (2 \text{ は光の自由度}; \quad E_{\mathbf{q}} = \hbar c |\mathbf{q}|) \\
 &= \frac{2}{\Delta q_x \Delta q_y \Delta q_z} \sum_{\mathbf{q}} \Delta q_x \Delta q_y \Delta q_z \delta(\varepsilon - E_{\mathbf{q}}) \\
 &\rightarrow \frac{2}{(2\pi/L)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dq_x \int_{-\infty}^{\infty} dq_y \int_{-\infty}^{\infty} dq_z \delta(\varepsilon - E_{\mathbf{q}}) \quad (L^3 = V; \quad \text{極座標に変換}) \\
 &= \frac{2V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{\infty} dq q^2 \delta(\varepsilon - E_q) \quad (E_q = \hbar c q \text{ に変数変換}) \\
 &= \frac{2V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{(\hbar c)^3} \int_0^{\infty} dE_q E_q^2 \delta(\varepsilon - E_q) \\
 &= \frac{V}{\pi^2 (\hbar c)^3} \varepsilon^2 \theta(\varepsilon) = \frac{8\pi V}{(hc)^3} \varepsilon^2 \theta(\varepsilon), \quad \theta(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}. \quad (3)
 \end{aligned}$$

[4] 光子の化学ポテンシャル: $\mu = 0$

熱平衡状態の自由エネルギー: $dF = -SdT - pdV + \mu dN_{\text{ph}}$.

光子数は変化しうることより、熱平衡状態の光子数 N_{ph} は極値条件 $\partial F / \partial N_{\text{ph}} = 0$ で決まることになる。すなわち $\mu = 0$ 。

[5] 光子気体の熱力学量とその間の関係式

光子は $\mu = 0$ のボーズ統計に従い、その状態密度は (3) で与えられる。従って、温度 T における光子気体の内部エネルギー U が以下のように求まる。

$$\begin{aligned}
 U &= \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon D(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon) \quad D(\varepsilon) = \frac{8\pi V}{(hc)^3} \varepsilon^2 \theta(\varepsilon), \quad f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\varepsilon/k_B T} - 1}, \\
 &= \frac{8\pi V}{(hc)^3} \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon^3}{e^{\varepsilon/k_B T} - 1} \quad x = \frac{\varepsilon}{k_B T} \text{ と変数変換} \quad (4a)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{8\pi V (k_B T)^4}{(hc)^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \zeta(4) \Gamma(4) = \frac{\pi^4}{15} \\
 &= \frac{8\pi^5 V (k_B T)^4}{15 (hc)^3} \quad \sigma \equiv \frac{2\pi^5 k_B^4}{15 h^3 c^2} \text{ : Stefan-Boltzmann 定数} \\
 &= \frac{4\sigma}{c} V T^4. \quad (4b)
 \end{aligned}$$

このように熱平衡状態にある光子気体の内部エネルギーは T^4 に比例する。これは本質的に Stefan-Boltzmann の法則に他ならない。Stefan は Boltzmann の先生にあたるウィーンの物理学者で、1879 年、この法則の存在を実験データの解析から明らかにした。その後、Boltzmann が 1884 年にこの法則を理論的に導いた。

$\mu = 0$ である光子気体の自由エネルギー F は、熱力学ポテンシャル $\Omega = \beta^{-1} \sum_k \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon_k})$ に等しく ($\beta \equiv 1/k_B T$)、状態密度 (3) を用いて以下のように変形できる。

$$\begin{aligned}
 F &= k_B T \int_0^\infty D(\varepsilon) \ln(1 - e^{-\varepsilon/k_B T}) d\varepsilon \\
 &= \frac{8\pi V k_B T}{(hc)^3} \int_0^\infty \varepsilon^2 \ln(1 - e^{-\varepsilon/k_B T}) d\varepsilon \quad \varepsilon \text{ について部分積分} \\
 &= \frac{8\pi V k_B T}{(hc)^3} \left[\frac{\varepsilon^3}{3} \ln(1 - e^{-\varepsilon/k_B T}) \right]_{\varepsilon=0}^\infty - \frac{1}{3k_B T} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3}{e^{\varepsilon/k_B T} - 1} d\varepsilon \quad [] \text{ 内第一項は } 0 \\
 &= -\frac{8\pi V}{3(hc)^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3}{e^{\varepsilon/k_B T} - 1} d\varepsilon \quad (4a) \text{ 式と見比べる} \\
 &= -\frac{U}{3} = -\frac{4\sigma}{3c} VT^4. \tag{5}
 \end{aligned}$$

この式より、系の圧力 $p = -\partial F/\partial V$ 、エントロピー $S = -\partial F/\partial T$ 、定積熱容量 $C = T(\partial S/\partial T)$ が以下のように求まる。

$$p = \frac{4\sigma}{3c} T^4 = \frac{U}{3V}, \quad S = \frac{16\sigma}{3c} VT^3, \quad C = \frac{16\sigma}{c} VT^3. \tag{6}$$

[6] Planck の公式

(4a) 式は、 $\varepsilon = hc/\lambda$ の置き換えにより波長 λ に積分変数を変換することで、以下のように表せる。

$$U = \int_0^\infty \frac{8\pi V hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1} d\lambda$$

ゆえに、熱平衡状態において波長が λ と $\lambda + d\lambda$ の間にある光子気体のもつ内部エネルギー dU が、以下のように求まる。

$$dU = V u(\lambda) d\lambda, \quad u(\lambda) \equiv \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1}. \tag{7}$$

この式は Planck の公式と呼ばれる。

[7] Wien の公式と Rayleigh-Jeans の公式

• Wien の公式

$hc/\lambda k_B T \gg 1$ の時には、(7) 式は

$$u(\lambda) \approx \frac{8\pi hc}{\lambda^5} e^{-hc/\lambda k_B T} \tag{8}$$

となる。この公式は、電磁波が、エネルギー hc/λ をもつ古典理想気体であると考えて Maxwell-Boltzmann 分布を適用した結果である。この式は Wien により 1896 年に導出され、 $u(\lambda)$ の短波長側をよく記述する。

- Rayleigh-Jeans の公式

一方、 $hc/\lambda k_B T \ll 1$ の場合には、(7) 式の分母で $e^{hc/\lambda k_B T} - 1 \approx hc/\lambda k_B T$ の近似をすることにより、

$$u(\lambda) \approx \frac{8\pi}{\lambda^4} k_B T \quad (9)$$

を得る。(7) 式より、 $\frac{8\pi}{\lambda^4}$ は λ と $\lambda + d\lambda$ の間にある単位体積あたりの状態数であることが分かり、(9) 式はそれぞれの状態 (振動) が $k_B T$ のエネルギーをもつという等分配則を表している。この式は本質的に Rayleigh により 1900 年に導かれたが、数係数が間違っていた。その後 1905 年に Jeans により数係数の間違いが正され、上記の式が得られた。この式は (7) 式の長波長側を良く記述するが、 $0 \leq \lambda \leq \infty$ にわたって積分すると発散してしまう。

- Planck の内挿公式

Planck は (8) 式と (9) 式をつなぐ全波長領域で有効な内挿公式を得ることを目指して研究を行い、(7) 式を導いた。そして、その物理的内容を考察した結果、 $E = h\nu$ という物理学史上の大発見に行き着いた (1900 年)。なお、長波長側の結果 $u \propto T$ に関する Planck の知識は、実験家 Rubens から彼らの実験データを報告されたことに由来する。

[8] Wien の変位則

(7) 式の $u(\lambda)$ は、 $x \equiv hc/\lambda k_B T$ を変数として

$$u(\lambda) = \frac{8\pi(k_B T)^5}{(hc)^4} g(x), \quad g(x) \equiv \frac{x^5}{e^x - 1}$$

と表せ、その λ 依存性はすべて $g(x)$ に含まれる。従って、与えられた温度において $u(\lambda)$ に最大値を与える波長 $\lambda = \lambda_{\max}$ は、条件 $g'(x_{\max}) = 0$ すなわち方程式

$$\frac{x_{\max}^5}{e^{x_{\max}} - 1} \left(\frac{5}{x_{\max}} - \frac{e^{x_{\max}}}{e^{x_{\max}} - 1} \right) = 0 \quad \longleftrightarrow \quad \frac{x_{\max}}{1 - e^{-x_{\max}}} = 5 \quad (10)$$

の解として $x_{\max} = 4.965$ と求まる。これより与えられた温度 T K において $u(\lambda)$ に最大値を与える波長は

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{k_B T} = \frac{2.9 \times 10^{-3}}{T} \quad [\text{m}] \quad (11)$$

と温度に逆比例することがわかる。この結果は、Wien により 1893 年に導かれ、Wien の変位則と呼ばれる。例えば $T = 4000\text{K}$ と $T = 5000\text{K}$ においては

$$\lambda_{\max} = \begin{cases} 725\text{nm} & : 4000\text{K} \\ 580\text{nm} & : 5000\text{K} \end{cases} \quad (12)$$

と計算でき、高温になるにつれ短波長側にずれることがわかる。