

§ 11 空洞輻射に対する Planck 分布式

量子論の始まりを意味する空洞（黒体）輻射問題が、歴史的にどのようにクローズアップされ、その解である Planck 分布式がどのようにして得られたのかを、Planck の思考過程をたどりながら考える。あわせて、光電効果の現象から粒子としての光子の仮説を提唱した Einstein が、空洞輻射問題をどのように考えたかも見てみよう。

11-1) 空洞輻射とその輻射エネルギー密度の分布関数

鉄鉱石を融かす溶鉱炉や陶磁器を焼く炉には、内部を覗く為の小窓がある。熟練した溶鉱炉の現場技術者や陶工は、その小窓から炉の内部を覗くことで、炉の温度が適切かどうか直ぐに判断できると言う。可視光の場合、光の波長 $\lambda = c/\nu$ 、（又は、光の振動数 ν ）に対応して色が異なる。従って、小窓から外部にもれる輻射光の色と炉の温度が対応していることから、輻射光の色から、炉の温度を知ることができる。固体を熱してゆくと、次第に赤く光り、さらに高温にすると白熱化することは、白金ルツボをガスバーナーで強熱した経験があれば理解出来るであろう。最大強度を示す輻射光の波長 $\lambda_m = c/\nu_m$ 、（又は、光の振動数 ν_m ）が判れば、それを放出している物体の表面温度が判る。この目的の為に、現在では、多くの光学温度計が市販されているが、その基礎は、ここで述べる空洞（黒体）輻射のエネルギー密度に関する Planck 分布式である。

ある一定温度の壁で囲まれた炉の内部空間には、様々な波長（振動数）の光（輻射）が充満しており、これらの光の波長に関する分布、或は、光の振動数に関する分布は、壁の温度に対応して熱的に釣り合った一定の状態となってい

る。Kirchhoff (1860) は、様々な波長（振動数）の光がその温度で指定される分布則に従って存在し、その輻射光エネルギーの分布式、即ち、光の単位振動数区間当たり、単位体積当たりのエネルギーを表す関数、 $u(\nu, T)$ は、絶対温度 T のみに依り、壁の構成物質には依存しないことを論証した。その論証の根拠は熱力学の第二法則であった。Kirchhoff は、上記の命題の否定が第二種永久機関の承認に帰結することを示したのである。ただし、その分布式そのものは、熱力学の第二法則だけからは判らない。測定実験が必要である。そして、その温度で指定される様々な波長（振動数）の輻射光の分布式が実際はどのようなものであるかは、測定実験データから次第に明らかにされていった。

19世紀末、ドイツは鉄鋼業的一大中心地となりつつあった。溶鉱炉の輻射光に関連する技術的関心に支えられて、空洞輻射の問題が検討されてゆくことになる。蒸気機関の発明に始まる産業革命は、結果として、熱力学を育み、科学革命を引き起こした。その舞台の中心はイギリスであった。ほぼ一世紀の後の19世紀末、ドイツに勃興した鉄鋼業が、次の科学革命、量子論、を育むことになる。空洞輻射の問題がその始まりであった。

11-2) 輻射エネルギー密度の分布関数 $u(\nu, T)$ に関する注意

$u(\nu, T)$ は、輻射エネルギー密度の分布関数と呼ばれる。その次元は、(エネルギー)/[(体積)(振動数)]であることに注意しよう。振動数が ν と $(\nu + d\nu)$ の間にに入る輻射光の単位体積当たりのエネルギーは $u(\nu, T)d\nu$ で、 $u(\nu, T)d\nu$ の次元は[(エネルギー)/ (体積)]である。全ての振動数を考えた時の単位体積当たりの全輻射エネルギーは、 $u(\nu, T)d\nu$ を全振動数の範囲に渡って足し合わせた（積分したもの

の,

「単位体積当たりの全輻射エネルギー」

$$= \text{「全輻射エネルギーの空間密度」} = \int_{\nu=0}^{\infty} u(\nu, T) d\nu \quad (2-1)$$

である。

$u(\nu, T)$ の次元から判るように、「密度」という言葉が、「単位体積当たり」を意味する「(空間) 密度」と、「単位振動数区間当たり」を意味する「(振動数の) 密度」の二つの意味で同時に使われている。両者を明確に区別しないと、しばしば混乱する。 $u(\nu, T)$ を考える際には、常に、振動数区間、 $d\nu = (\nu + d\nu) - \nu$, を念頭に置き、 $u(\nu, T)d\nu$ を考えるようすければ混乱を回避することができる。

振動数ではなく、波長を用いた輻射エネルギー密度の分布関数、 $u(\lambda, T)$, を用いて同様の議論が出来る。その場合は、 $u(\lambda, T)$ は(エネルギー)/[(体積)(波長)]の次元を持つが、 $u(\lambda, T)d\lambda$ で考えると、 $u(\lambda, T)d\lambda$ の次元は[(エネルギー)/ (体積)]であり $u(\nu, T)d\nu$ と同じ次元である。

両変数の相互変換の際には、

$$u(\nu, T)|d\nu| = u(\lambda, T)|d\lambda| \quad (2-2)$$

と等置して、 $\lambda = c/\nu$ からの生じる条件、

$$d\lambda = -(c/\nu^2)d\nu \quad (2-3)$$

を同時に考慮する必要がある。(2-3)の係数は負だから、(2-2)に絶対値を用いる(§ 16-3)。Tを波動(光)の周期とすると、角周波数 ω は、

$$\omega = 2\pi/T = 2\pi\nu (= 2\pi c/\lambda) \quad (2-4)$$

となるが、角周波数 ω と振動数 ν の相互変換の場合も同様に考える。

$u(\nu, T)d\nu = u(\omega, T)d\omega$ と等置し, $d\omega = 2\pi d\nu$ を同時に考える.

このような等置関係は, 表現法は違っても, 問題にしている輻射光の単位体積当たりのエネルギーは同一であることに依る.

11-3) Stefan-Boltzmann 則, Wien の変位則から Planck の分布式へ

Boltzmann (1884) は, 空洞輻射光のエネルギー密度の分布関数, $u(\nu, T)$ を振動数 ν で積分した結果は,

$$\int_{\nu=0}^{\infty} u(\nu, T)d\nu \propto T^4, \quad (3-1)$$

となり, 絶対温度の 4 乗に比例することを, マクスウェルの電磁波の理論と熱力学から示した. この結果は, 実験データに基づき, Stefan (1879) が既に提起していたもので, 観測結果を良く再現する式であった. 現在では, Stefan-Boltzmann 則と呼ばれている. 一方, Wien は, 空洞の断熱変化を考えることによって, エネルギー密度の分布関数が, 次のような関数形をもつことを導いた:

$$u(\nu, T) \propto \nu^3 \cdot f(\nu/T). \quad (3-2)$$

Wien の変位則と呼ばれる. 絶対温度 T とエネルギー密度が最大となる波長 (ν_m) の積が定数となる. $T \propto 1/\nu_m$ を意味している. 波長の短い”青い光”は, 波長の長い”赤い光”を発する物体より高温であることを意味する. 冬の夜空に”青白く”輝くシリウスは、”赤く”光るペテルギュースよりも表面温度は高い.

そして, Wien(1896)は, 空洞輻射光のエネルギー密度分布の測定結果を用いて, 空洞輻射のエネルギー密度分布関数として, 次のような具体的な関数形を提案した.

$$u(\nu, T) = b\nu^3 \cdot \exp(-a\nu/T). \quad (3-3)$$

一方, Rayleigh (1900)は, エネルギー等分配を考えると,

$$u(\nu, T) \propto \nu^2 T, \quad (3-4)$$

であることを注意した. この結果は, Rayleigh-Jeans の公式と呼ばれている. しかし, (3-4)を振動数で積分すると無限大となり, 輻射の全エネルギー密度は無限大となってしまう. 高振動数の短波長光の分布測定値が全く説明できない. Stefan-Boltzmann 則とも矛盾する.”Rayleigh-Jeans の破局”あるいは,”紫外線の破局”と呼ばれる. エネルギー等分配則が成立しないのである. 古典力学, 古典電磁気学からは, 溶鉱炉の発する光の色が説明できないのである. よりどころに出来る理論は熱力学しかないことになる・・・・・.

Wien の式に基づいて, 空洞輻射と熱力学第二法則の問題を考えて来た Planck は, Maxwell の電磁気の基礎方程式から出発して, 热力学第二法則と矛盾しない結果がえられるのか? と問うのであった. しかし, Lummer and Pringsheim (1900), Rubens and Kurlbaum (1900) などの新たな実験結果からすると, (3-3)が一般的妥当性をもたないにことが判つて來た. しかし、この困難は、低振動数領域では(3-4)に漸近するように, (3-3)を修正することで解決出来ることが判つた. 二つの式の“折衷結果”として,

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} \quad (3-5)$$

の Planck の分布式に辿り着いた. 確かに, $(h\nu/k_B T) \rightarrow 0$ では $\exp(h\nu/k_B T) \approx 1 + (h\nu/k_B T) + \dots$ であるから, (3-4)となる. また, $(h\nu/k_B T) \gg 1$ では, $\exp(h\nu/k_B T) - 1 \approx \exp(h\nu/k_B T)$ だから (3-3)となる. しかし、この式(3-5)は

一体何を意味しているのであろうか？

11-4) 古典論の破綻を回避する道

Planck の考えた道筋をもう少し詳細にたどってみよう。空洞内部に存在する電磁波の分布を電磁気に関する Maxwell 方程式から導くと、どのような結果が得られるかを考える。真正面からこの問題を解くには、数式の扱いが長くなるので、直感的ではあるが、ミグダル(1991)にあるように³⁵⁾、空洞に存在しうる「定在波、定常波としての電磁波」の個数を数えることで問題を考えよう。

まず、一次元の空洞における音波の定在波の個数 N を考える。空洞の長さが L 、波長が λ であるとすると、定在波は、半波長 ($\lambda/2$) の整数倍したものが丁度 L になるものである。最大波長は、 $\lambda = 2L$ 、最小波長を $\lambda = 2L/n$ とすると、波長が、 $\lambda = (2L), (2L/2), (2L/3), \dots, (2L/n)$ である n 個の定在波が存在することになる。だから、全定在波の個数を N とすると、 $N=n$ であり、

$$N = L/(\lambda/2) = 2L/\lambda \quad (4-1)$$

でなければならない。この音波を光に読み替えて、 $\lambda = c/v$ を使うと、

$$N = 2Lv/c \quad (4-2)$$

となる。

次に、一次元の空洞の両端をつないだループを考える。両端と同じ状態にする条件（周期的境界条件）を満たすためには、波長 λ の整数倍がぴったりと長さ L に一致する必要がある。しかし、ループとなつたので、許される波はループを伝播できる定常波である。波の伝播方向は二方向考えられるので、結局、(4-1), (4-2)と同じ結果になる。周期的境界条件については、附録 8 にやや詳し

く説明したので参考されたい。

今度は、一辺の長さが L であるような立方体の空洞を考え、 x, y, z の三方向で周期的境界条件を課す。波の進行方向を指定するために、その波の波数ベクトル (\vec{k}) を定める。波数ベクトルの方向は、波の進行方向に一致し、その大きさは、

$$|\vec{k}| = 2\pi\nu/c = 2\pi/\lambda \quad (4-3)$$

と定義する。(波数ベクトルや周期的境界条件に関するやや詳しい説明は附録 8 に与えたので参考のこと。) x, y, z の三方向で周期的境界条件を満たす定常波は、立方体の 3 辺に沿う方向で、ぴったりと整数個だけで収まらねばならない。そのような定常波の波数ベクトル成分は、次の条件を満足する。

$$k_x = 2\pi \cdot n_x/L, \quad k_y = 2\pi \cdot n_y/L, \quad k_z = 2\pi \cdot n_z/L \quad (4-4)$$

(n_x, n_y, n_z) は、正負の整数であればよい。これは、(4-3)と(4-4)から、

$$|\vec{k}|^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = (2\pi\nu/c)^2 = (2\pi/L)^2(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

となるので、次の関係が成立していることを意味する。

$$(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = (L\nu/c)^2 = (L/\lambda)^2 \equiv m^2 \quad (4-5)$$

一定の L が与えられているので、 ν (或は λ) が m を決めることになる。 (x, y, z) の座標系で、全ての (n_x, n_y, n_z) 整数組をプロットすると 3 次元の格子ができる。各整数の組が、3 次元格子の格子点になっている。このよう 3 次元の格子の座標原点 $(0, 0, 0)$ に中心がある半径 $= m$ である球を描くと、この球面上に位置する (n_x, n_y, n_z) 整数組の点が(4-5)を満たす。(4-5)は半径 m の球の方程式だからである。

そこで、振動数が ν より小さい全ての定常波の個数を $N(\nu)$ とすると、(4-5)から、この $N(\nu)$ は、半径 m の球体内部に位置する全ての (n_x, n_y, n_z) 整数組の点の個数であることが判る。 $m = L\nu/c = L/\lambda \gg 1$ であれば、球面近傍の点が内部になるのか、それとも、外部になるのかは、重要な問題にならない。故に、 $N(\nu)$ は半径 m の球の体積に等しい。ただし、 m の次元は無次元であり、3 次元格子の座標単位は整数であるから、この球の体積の次元も“無次元”であることに注意。実際の立方体空洞の体積は $V=L^3$ であるから、

$$N(\nu) = (4\pi/3)m^3 = (4\pi/3)(L\nu/c)^3 = (4\pi/3)(\nu/c)^3 V \quad (4-6)$$

となる。この結果は、 $m = L\nu/c = L/\lambda \gg 1$ であれば、空洞の形によらない。

しかし、電磁波の場合は、 $N(\nu)$ を二倍して考える必要がある。電磁波は横波であるから、進行方向に垂直な面を考えた時、この面内にあって相互に垂直な二方向に分極した波を考えうるからである。故に、振動数が ν より小さい全ての定在電磁波の個数 $N(\nu)$ は、

$$N(\nu) = (8\pi/3)(\nu/c)^3 V \quad (4-7)$$

となる。単位体積当たりの個数に直すには、(4-7)の両辺を V で割れば良い。これをさらに、単位振動数区間当たりの個数に直すには、 $N(\nu)/V = (8\pi/3)(\nu/c)^3$ を ν で微分すれば良い。この結果を $n(\nu)$ と書くと、

$$n(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \quad (4-8)$$

となる。 $n(\nu)$ は、単位振動数区間当たり、単位体積当たりの電磁波の個数である。

$d\nu = (\nu + d\nu) - \nu$ の振動数区間を考えた場合、

$$n(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu \quad (4-9)$$

が、単位体積当たりの電磁波の個数を与える。エネルギー密度に直すには、古典論のエネルギー等分配を用いると、各定常波に $k_B T$ のエネルギーが割り振られるから、これを $n(\nu)$ に掛けねば良いことになり、

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T \quad (4-10)$$

が得られる。しかし、これは (3-4) に記した Rayleigh-Jeans の公式である。 (4-8) とエネルギー等分配を結びつけると、実験事実は説明できない。だから、別の道を選ばねばならない。

$k_B T$ は熱平衡にある（古典論的）調和振動子の平均エネルギーである。運動エネルギーとポテンシャルエネルギーにそれぞれ $(k_B T/2)$ が分配されており、合量は $k_B T$ となる（§ 1-5）。だから、”現実の振動子” の平均エネルギーを \bar{U} と書いて、(4-10) での $k_B T$ と入れ替えてみる。そして、エネルギー密度の分布関数 $u(\nu, T)$ が \bar{U} を与える形に直してみると、

$$\bar{U} = \frac{c^3}{8\pi\nu^2} u(\nu, T) = \frac{u(\nu, T)}{n(\nu)} \quad (4-11)$$

となる。2 番目の等式から右辺の意味は明確になる。右辺では、単位振動数区間当たり、単位体積当たりの電磁波のエネルギーを、単位振動数区間当たり、単位体積当たりの電磁波の個数で割っている。これはまさに、電磁波（光）の平均エネルギーである。

一方、左辺は “現実の振動子” の平均エネルギー \bar{U} と考えているが、これは何を意味するのだろうか？ 空洞の壁を振動板のようなものと考え、振動板で出来た容器に “気体” を満たした状況を考える。“気体” が振動すれば、壁の振動板も同じように振動するだろう。また逆に、振動板の壁が振動すればこれが

“気体”の振動となる。両者は相互にエネルギーをやり取りし“共鳴”しあいながら“振動（熱運動）”している。熱運動の激しさは温度(T)が決めている。この状態こそ、Kirchhoff(1860)が壁の構成物質に依存しないことを論証した“物質と電磁波（光）の熱平衡状態”ではないか。従って、 \bar{U} としたものは、物質の熱振動エネルギーを表しているのだ。

ただし、本当は、空洞は真空であっても良いので、ここでの“気体”は普通の気体ではない。電磁波（光）という“光子ガス”なのだが・・・・（“光子ガス”については、§ 11-6 と § 16 で再論する）。

11-5) “飛び飛び”のエネルギー値：量子論の始まり

Planck は壁の物質をこのような“振動子”と考え、この”振動子”のエネルギーをさらに考察する。“振動子”的平均エネルギーの表現式を求める為に、かつて Boltzmann がやったように、“振動子”的エネルギーを次のように飛び飛びの値にして、この飛びの値 ϵ ($=hv$) を使って、“振動子”的平均エネルギーを求め、後に $\epsilon \rightarrow 0$ とすれば、結果として、エネルギーは飛び飛びの値にはならないはずであろうと Planck は考える。

$$\epsilon_0 = 0, \quad \epsilon_1 = \epsilon, \quad \epsilon_2 = 2\epsilon, \dots, \quad \epsilon_n = n\epsilon, \dots \quad (5-1)$$

$$P_0 = e^{(-\epsilon_0/k_B T)} / Z, P_1 = e^{(-\epsilon_1/k_B T)} / Z, P_2 = e^{(-\epsilon_2/k_B T)} / Z, \dots, P_n = e^{(-\epsilon_n/k_B T)} / Z, \dots \quad (5-2)$$

(5-1) はエネルギーの飛びの値は公差 ϵ ($=hv$) の数列として考えている。§ 7 で議論したように、(5-2) は Boltzmann 分布による各エネルギー状態の存在確率で、

$$P_n = e^{(-\epsilon_n/k_B T)} / \sum e^{(-\epsilon_n/k_B T)} = e^{(-\epsilon_n/k_B T)} / Z \quad \S 7-2) (16)$$

で与えられる。 $Z = \sum e^{(-\epsilon_n/k_B T)}$ が分母に現れるのは、 $\sum P_n = 1$ を満足しなければ

ならないことによる。各原子はどれかのエネルギー状態にあることは間違いないからである。(5-2)から、確かに $\sum P_n = 1$ となることはすぐに判る。

(5-1) と(5-2)から，“振動子”の平均エネルギー(\bar{U})は、期待値として求めれば良いから、次のように書ける。

$$\bar{U} = \sum_{n=0} P_n \cdot \varepsilon_n = \frac{\sum \varepsilon_n \cdot e^{(-\varepsilon_n / k_B T)}}{\sum e^{(-\varepsilon_n / k_B T)}} = \frac{\varepsilon}{\exp(\varepsilon / k_B T) - 1} = \frac{h\nu}{\exp(h\nu / k_B T) - 1} \quad (5-3)$$

となる。第二の等式の分母は等比級数であるから、 $\exp(-\varepsilon / k_B T) = x$ として、

$n \rightarrow \infty$ で $x^{(n+1)} \rightarrow 0$ であるから、

$$\sum e^{(-\varepsilon_n / kT)} = \sum_{j=0}^n e^{(-\varepsilon_j / kT)} = \sum_{j=0}^n x^j = 1 + x + x^2 + \cdots x^n = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x} = (1 - x)^{-1}$$

となる。分子の和は、やや省略して書くと

$$\begin{aligned} \sum \varepsilon_n \cdot e^{(-\varepsilon_n / kT)} &= \varepsilon \sum n \cdot x^n = \varepsilon(x \sum n \cdot x^{n-1}) = \varepsilon \{x \sum (\frac{d}{dx} x^n)\} = \varepsilon \{x(\frac{d}{dx} \sum x^n)\} \\ &= \varepsilon \left\{ \frac{x}{(1-x)^2} \right\} \end{aligned}$$

となり、結局、

$$\frac{\sum \varepsilon_n \cdot e^{(-\varepsilon_n / k_B T)}}{\sum e^{(-\varepsilon_n / k_B T)}} = \frac{\varepsilon x}{(1-x)} = \frac{\varepsilon}{1/x - 1} = \frac{\varepsilon}{\exp(\varepsilon / k_B T) - 1}$$

である。その結果、最後に $\varepsilon = h\nu$ を代入すれば、(5-3)の最後の表現が得られる。

“振動子”の平均エネルギー(\bar{U})が(5-3)の式で求められたので、これとエネルギー密度分布式の関係式、(4-11)を使うと、今度は、エネルギー密度分布式が得られる。

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \bar{U} = \left(\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\right) \frac{h\nu}{\exp(h\nu / k_B T) - 1} \quad (5-4)$$

これが Planck の分布式(3-5)である。「飛びの値 ($\varepsilon = h\nu$) を後で $\varepsilon \rightarrow 0$ とすれば、結果として、連続的なエネルギーで空洞輻射考えることができる」と Planck は

考えたのであるが、そのような操作を（5-4）で考えると、エネルギー等分配を考えた Rayleigh (1900) の結論と同じなり、何の問題解決にならない。

(5-4) 式を承認することは、結局、物質のエネルギー状態を $h\nu$ を単位として飛び飛びに考えて、かつ、Boltzmann 分布を受け入れることなのである。1900 年 10 月、Planck は以上の考えに達した。飛び飛びのエネルギー状態を承認する量子論の始まりである。Planck の分布式には、量子論を意味するプランク定数 h 、電磁気学の光速度 c 、熱力学（統計力学）のボルツマン定数 k_B の三つの定数が現れる。これは、「**Planck 分布式が、量子論、電磁気学、熱力学を融合した 1 つの結果**」であることを示唆している^{3,4)}。

エネルギーは $h\nu$ を単位として飛び飛びの値になっているので、振動数が異なれば、その単位のエネルギーも異なる。 $(h\nu/k_B T) \ll 1$ であれば、壁物質は高いエネルギー状態まで存在でき、(5-2)によれば、各エネルギー状態は近似的に等しい実現確率をもつ。これがエネルギー等分配則成立の条件であることがわかる。しかし、 $(h\nu/k_B T) \gg 1$ の時は、高いエネルギーの励起状態は考えられない。(5-2)によれば、一番低いエネルギー状態である基底状態の実現確率のみが 1 に近く、他の励起エネルギー状態の実現確率は非常に小さい。どのようなエネルギー状態も同じようには実現しない。このような場合が Wien の分布則で近似される。

この結論に達した時、Planck は 42 才。典型的な当時の物理学者としての Planck にとって、Boltzmann 分布も、 $h\nu$ を単位とする飛び飛びのエネルギーも、心情的には受け入れ難い。しかし、実験結果も理論的考察結果もこれを強要する。たとえ”受け入れ難い絶望的な結果”であっても、これを認めねばならない。もし認めないと、信頼の拠り所である熱力学の法則が護持できない・・・。

(5-3) 式と, § 7(29)の量子論での調和振動子の平均エネルギー式,

$$\bar{U} = (h\nu/2) + \frac{h\nu}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} \quad \text{§ 7(29)}$$

を比べると, Planck の(5-3)式は, ゼロ点エネルギーの寄与である ($h\nu/2$) を無視した結果に一致している. 物質に対する量子論での調和振動子は, 分子ガスや固体の熱振動を記述する基礎であり, 分子ガスや固体の比熱が温度に依存して変化することを説明する. ゼロ点エネルギーの寄与 ($h\nu/2$) は無視できない. エネルギー準位は, § 6-2-1 に記したように,

$$E_n = \left(\frac{1}{2} + n\right)\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{§ 6-2-1 (12)}$$

$\hbar\omega = (h/2\pi)\omega = h\nu$ であるから,

$$E_n = \left(\frac{1}{2} + n\right)h\nu, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{§ 6-2-1 (12')}$$

である.

しかし, 電磁波の調和振動子はゼロ点エネルギー ($h\nu/2$) を持たない. 電磁波の調和振動子のエネルギー準位は, Planck が推測したように,

$$E_n = nh\nu, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

で, 振動数 ν である n 個の “光子(photon)” に対応している. “光子(photon)” の考えは, 次節で紹介するように, Einstein(1905)が光電効果に対する考察から提起したものである. この Einstein の考え方から Planck の式の意味が更に明確になった.

11-6) Einstein による Planck 分布式の導出：自然遷移と誘導遷移

空洞輻射では、壁の物質系原子が熱エネルギーを得て励起され、励起された原子は今度は遷移を伴って、電磁波（輻射光）を空洞内に放射する。このような相互作用が繰り返されて、空洞内の電磁波と壁の物質系の間に熱平衡が成立すると考えた方が良い。Einstein(1905)は、光電効果に対する考察から、粒子としての光、即ち、光子(photon)仮説を提唱した。Einstein 流に表現すると、空洞内は光子のガスで充満しており、光子ガスが空洞内と壁の物質系原子の間で絶えずやり取りされ、その結果、光子ガスと壁の物質系では熱平衡が成立していると考える。これが Einstein による空洞輻射の描像である。

Bohr のように光る原子を考えると、壁をつくる原子（を構成する電子も含めて）は、定常状態では輻射光は生じないが、或る定常状態からより安定な別の定常状態に遷移する際には、電磁波（光）を放出し、その電磁波（光）の振動数 ν は、Planck 定数 h を用いて、

$$h\nu = E_1 - E_2, \quad (6-1)$$

である。 $h\nu = E_1 - E_2$ はあたかも粒子のように“一塊”でやり取りされている。しかし、質量がゼロである粒子としての光子には、 ν に象徴されるように、波動としての性質がまつわりついている。粒子であると同時に波動でもある。この不思議な二重性（duality）が、量子論の根幹にあることを認めざるを得ない。この二重性の問題はこれとして認めることにする他ない（光子ガスについては、ボーズ統計により § 16 で再論する）。

(6-1)で、 E_1 は高いエネルギーの定常状態（一般には励起状態、excited states）、 E_2 はより低いエネルギーの定常状態を表わす。一番低いエネルギーの定常状態

は特に基底状態(ground state)と呼ばれる。 E_1 を E_e 、 E_2 を E_g と書くと、(6-1)は

$$h\nu = E_e - E_g \quad (6-2)$$

となる。呼び方の問題であり、(5-1)と(5-2)の違いは何も無い。

熱平衡が成立していると、壁物質の原子が基底状態(ground state)と励起状態(excited states)にある存在確率はそれぞれ一定で、両者の比は温度のみによる。

これは上述のように Boltzmann 分布として知られている。即ち、

$$\frac{g_1 \exp(-E_1/k_B T)}{g_2 \exp(-E_2/k_B T)} = \frac{g_1}{g_2} \exp\{-(E_1 - E_2)/k_B T\}, \quad (6-3)$$

が成立する。ただし、 g_1, g_2 はそれぞれのエネルギー準位の統計的重率を表す。

この両者の存在確率が時間に依存せずに一定であるためには、 E_1 の状態に

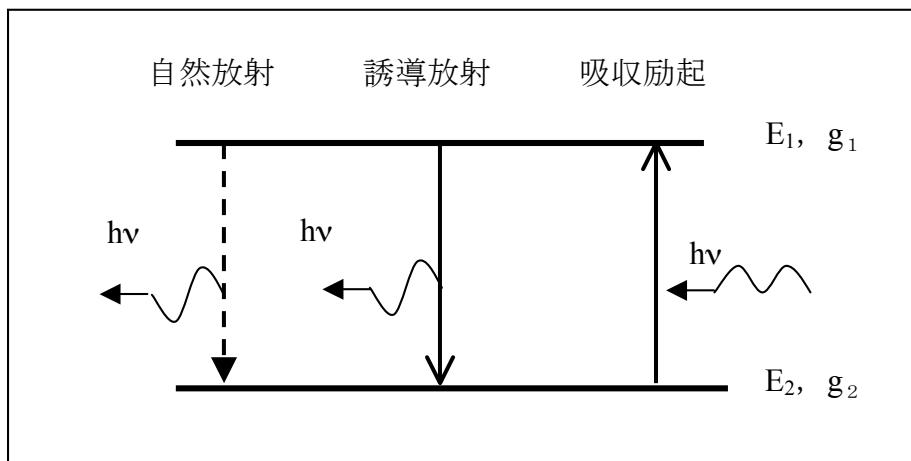


図 11-1. 自然放射と誘導放射による発光(放射)，光の吸収による励起。 g_1, g_2 はそれぞれのエネルギー準位の統計的重率を表す

ある原子数 N_1 と E_2 の状態にある原子個数 N_2 がそれぞれ一定である必要がある。

そのためには、 $E_1 \rightarrow E_2$ の平均遷移数とその逆の $E_2 \rightarrow E_1$ の平均遷移数が、釣り合っている必要がある。それぞれの遷移確率を議論しなければならない。丁

度，化学平衡を考える時のように。

その為に，Einstein (1917)は， $E_1 \rightarrow E_2$ の過程では，1)光子が関与しない下で $h\nu$ の光子が放出される自然放射 (spontaneous emission) (図 11-1 の左側) と，2) $h\nu$ の電磁波の吸収・励起をうけて $h\nu$ の光子が放出される誘導放射 (induced emission) (図 11-1 の中央) の二つを区別した。すぐ後で判るように，このように考えないと Planck 分布が得られないからである。そして，自然放射の遷移確率（原子一個当たり，単位時間当たりに起る遷移数）は熱平衡状態では一定で A_{12} であり，一方，誘導放射の遷移確率は，光子が関与することから $B_{12} u(\nu, T)$ であるとした。即ち，光のエネルギー密度の分布関数 $u(\nu, T)$ と定数 B_{12} の積に比例すると考える。従って，単位時間内に $E_1 \rightarrow E_2$ の遷移を起こす平均原子数は，

$$N_1 \cdot \{A_{12} + B_{12} \cdot u(\nu, T)\} \quad (6-4)$$

であると考える。一方， $E_2 \rightarrow E_1$ の遷移は $h\nu$ の光子の吸収によって生じると考える（図 11-1 の右側の場合）。光子が関与しているので，誘導放射の遷移確率と同様に，吸収励起の遷移確率（原子一個当たり単位時間当たりに起る遷移数）は $B_{21} u(\nu, T)$ とおく。単位時間内に $E_2 \rightarrow E_1$ の遷移を起こす平均原子数は，

$$N_2 \cdot \{B_{21} \cdot u(\nu, T)\} \quad (6-5)$$

である。故に，単位時間内に二つの方向の遷移を起こす平均原子数が釣り合うとは，

$$N_1 \cdot \{A_{12} + B_{12} \cdot u(\nu, T)\} = N_2 B_{21} \cdot u(\nu, T) \quad (6-6)$$

が成立することである。(6-3)は

$$\frac{g_1 \exp(-E_1/k_B T)}{g_2 \exp(-E_2/k_B T)} = \frac{g_1}{g_2} \exp\{-(E_1 - E_2)/k_B T\}$$

$$= \frac{N_1/(N_1 + N_2)}{N_2/(N_1 + N_2)} = \frac{N_1}{N_2} \quad (6-7)$$

のことであるから、(6-6)と結合すると、

$$(N_1/N_2) = \frac{B_{21} \cdot u(\nu, T)}{A_{12} + B_{12} \cdot u(\nu, T)} = \frac{g_1}{g_2} \exp\{-(E_1 - E_2)/k_B T\}$$

となる。これを $u(\nu, T)$ についての式に書き直すと、

$$u(\nu, T) = \frac{A_{12}}{B_{21}(g_2/g_1)\exp(h\nu/k_B T) - B_{12}}, \quad (6-8)$$

が得られる。ここで、

$$A_{12} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{12}, \quad B_{12} = (g_2/g_1)B_{21}, \quad (6-9)$$

とすると、(6-8)は

$$u(\nu, T) = \left(\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\right) \frac{h\nu}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} \quad (5-4)$$

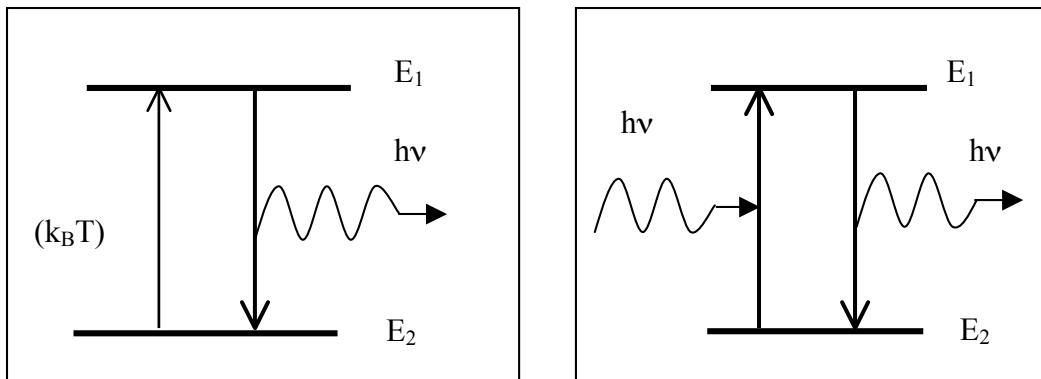
となり、Planck 分布式に一致する。もし、(6-6)の左辺で、 $B_{12} \cdot u(\nu, T)$ の誘導放射項を無視すると、Wien の(3-3)に一致する式が得られるが、Planck 分布式とはならない。

図 11-1 の吸収励起（図 11-1 の右側）と誘導放射（発光）（図 11-1 の中央）は相互に関係しており、光子を吸収した結果、励起が起こり、その結果として発光が起ると考えてよい。両者をまとめて誘導遷移と呼ぶことが出来る。その確率遷移係数は相互に等しい。光の吸収によって励起状態になった原子が、発光する現象、誘導放射はレーザーの原理となっている。(6-9)の遷移確率係数はアインシュタイン係数と呼ばれ、光の発光や吸収を考える基礎となっている。

11-7) 原子の発光と吸光現象を用いた元素分析

NaCl 溶液に白金線を浸し、これをガスバーナーの炎に入れると黄色い光が生じる。Na の炎色反応であるが、これは図 11-2-1 の状況に対応している。白金線に付着した NaCl 溶液の Na 量に対応して、黄色い光が放出される。この光を測定すれば、 NaCl 溶液の Na 量を決定できる。

各元素、或は元素イオンは、その元素・イオンに固有の $h\nu = E_e - E_g$ の光を放出するから、元素が発する光を測定すれば、その元素の定量ができる。原子発光分析法 (Atomic emission spectrometry) と呼ばれる。一方、誘導遷移を用いた



元素の定量も可能である (図 11-2-2)。元素は $h\nu = E_e - E_g$ の光を吸収し励起される。 E_2 の基底状態にある元素の量に比例して $h\nu = E_e - E_g$ の光吸収が起こるから、この光の吸収の割合を測定すれば、元素の存在量が測定できる。原子吸光分析法 (Atomic absorption spectrometry) と呼ばれる。原子吸光によって、 E_1 の励起状態になった原子は、直ちに、 $h\nu = E_e - E_g$ の光を周囲に発して、 E_2 の基底状態

に再びもどることになる（図 11-2-2 の右側の図）。この光は原子蛍光とよばれるが、これを測定することでも、 E_e の基底状態の元素量を求めることが出来る。原子蛍光分析法（Atomic fluorescence spectrometry）と呼ばれる。

ガスバーナーなどの高温熱源による励起とこれによる発光は、ランダムに起こる自然遷移である。一方、原子吸光と原子蛍光は、それぞれ、誘導吸収、誘導発光であり、 $h\nu = E_e - E_g$ の光照射→誘導吸収→誘導発光として連関して起こる。 $h\nu = E_e - E_g$ の光照射をパルスの繰り返しとして行うと、同一のパルスの繰り返しとして、誘導吸収（原子吸光）→誘導発光（原子蛍光）が生起する。変調した光照射により、原子吸光と原子蛍光も変調されるので、ノイズとの識別に有利である。

光照射 → 誘導吸収（原子吸光）→ 誘導発光（原子蛍光）
がレーザーの原理であることは既に述べたが、原子・イオンの発光・吸光・蛍光の現象は元素分析の基礎である。

高温励起による発光を利用した元素分析は、歴史的には、化学炎を利用する形でアルカリ金属元素などへの応用として始まった。Cs や Rb を新元素として発見する手段となった。現在では、「Ar ガスの誘導結合プラズマ」を高温励起源に用いる発光分析法として、ほぼあらゆる元素に適用出来るようになった。一方、原子吸光の元素分析への応用は発光現象の利用よりは遅れたが、各元素の「中空陰極ランプ」を光照射の為の単色光源として利用できることが確認されて以降、原子吸光分析法も元素分析法に広く活用されている。

ここでの光子ガスの議論はとりあえず終了するが、ボーズ統計に基づき § 16 で再論する。