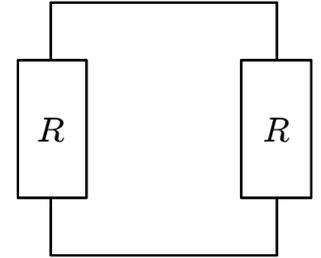


(参考20) 熱雑音, 黒体輻射, プランクの法則, 固体の比熱, 前期量子論
まず, 考え方として黒体輻射の1次元版とも言える熱雑音の説明から始める。

ジョンソン熱雑音:

(文献) H. Nyquist, *Phys. Rev.* **32**, 110 (1928).

図のように, 一对の抵抗 R が長さ L の2本の導線に対称に繋がれているとき, 温度 T で熱平衡にある抵抗で生じる熱雑音により, 導線を互いに逆向きに進む一对の電磁場のエネルギーの流れが定在波の集団をつくとする。



導線の両末端を節とする定在波は境界条件 $2L/\lambda = n$ ($n = 1, 2, \dots$) を満たす。ただし, 波長 λ , 周波数 ν , 速さ v として $\lambda\nu = v$ 。そこで, 単位周波数当たりの定在波の数は $\frac{dn}{d\nu} = \frac{d}{d\nu} \left(\frac{2L\nu}{v} \right) = \frac{2L}{v}$ となり, 周波数範囲 $\Delta\nu$ の定在波の数は $\left(\frac{dn}{d\nu} \right) \Delta\nu = \frac{2L}{v} \Delta\nu$ となる。

1つの定在波当たりの平均エネルギーは, エネルギー等分配の法則より, 電場と磁場の2つ分で, $k_B T$ となることから, 周波数範囲 $\nu \sim \nu + \Delta\nu$ にある定在波のもつ平均エネルギー密度 u_ν が以下のように表される。

$$u_\nu = \frac{1}{L} k_B T \left(\frac{2L}{v} \Delta\nu \right) = \frac{2}{v} k_B T \Delta\nu$$

このエネルギー密度は左右に進む波動により維持される。このうち, 一方の向きのエネルギーの流れは, 片側の抵抗の熱雑音により生まれ, もう一方の抵抗でジュール熱として散逸する。

一方の向きに流れる単位時間当たりのエネルギー, すなわち電力量 P_ν は, 上式のエネルギー密度が左右に進む波により維持されるとして, 以下のように表される。

$$P_\nu = \frac{1}{2} v u_\nu = \frac{1}{2} v \left(\frac{2}{v} k_B T \Delta\nu \right) = k_B T \Delta\nu$$

電力量 P_ν は, 一方の抵抗 R でジュール熱として単位時間当たりに散逸するエネルギーでもある。

$$P_\nu = \langle I_\nu^2 \rangle R = \left\langle \left(\frac{V_\nu}{2R} \right)^2 \right\rangle R = \frac{1}{4R} \langle V_\nu^2 \rangle$$

両式から, 熱雑音による電圧の二乗平均 $\langle V_\nu^2 \rangle$ に関するジョンソン熱雑音の表式が得られる。

$$\langle V_\nu^2 \rangle = 4R k_B T \Delta\nu$$

この $\langle V_\nu^2 \rangle$ は周波数 ν に寄らず一定であり, 白色雑音とも呼ばれる。

補) $h\nu/k_B T \gg 1$ の高周波数あるいは低温極限では, 量子効果によりエネルギー等分配の法則が破れ, 上記表式内の $k_B T$ が次項の黒体輻射における $\langle \varepsilon \rangle$ に置き換わる。

補) エネルギー等分配の法則: 相空間 (q, p) の1つの座標成分について, 運動エネルギー $\varepsilon = \alpha p^2$ や, 振動の位置エネルギー $\varepsilon = \alpha q^2$ のように, 座標成分の2乗に比例する形でエネルギーが表される時, 次項のボルツマン分布から, 1自由度あたりの平均エネルギーが $k_B T/2$ と与えられる。

電磁場のエネルギー密度も, 電場・磁場の大きさの2乗に比例する。

$$\langle \varepsilon \rangle = \int \alpha p^2 \exp\left[-\frac{\alpha p^2}{k_B T}\right] dq dp / \int \exp\left[-\frac{\alpha p^2}{k_B T}\right] dq dp = \frac{k_B T}{2} \quad \text{以下の部分積分} [-\infty, +\infty] \text{による。}$$

$$\therefore \int \alpha p^2 \exp\left[-\frac{\alpha p^2}{k_B T}\right] dq dp = -\frac{k_B T}{2} \int p \frac{d}{dp} \exp\left[-\frac{\alpha p^2}{k_B T}\right] dq dp = \frac{k_B T}{2} \int \exp\left[-\frac{\alpha p^2}{k_B T}\right] dq dp$$

黒体輻射, プランクの法則:

温度 T に保たれた空洞内で熱平衡にある輻射光(電磁波)を考える。これを**黒体輻射**という。上のジョンソン熱雑音の場合と同様に, 輻射の熱平衡状態を長さ L の立方体内にある電磁波の定在波の集団として捉える。このとき, 周波数範囲 $\nu \sim \nu + d\nu$ にある定在波の数は以下のように表される。

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

ただし, 光速 $c = 299,792,458 \text{ ms}^{-1}$ であり, 左辺最初の項は周波数空間の単位体積当たりの定在波の数, 次の項が周波数 (ν_x, ν_y, ν_z) 空間で, (半径 ν の球の表面積) $\times d\nu \div 8$ (ν_x, ν_y, ν_z が全て正の象限), 最後の因子2は偏光の数である。

$\varepsilon(\nu)$ を周波数 ν の一つの定在波のもつ平均エネルギーとすると, 周波数範囲 $\nu \sim \nu + d\nu$ の定在波による空洞の**エネルギー密度** u_ν (単位体積当たりのエネルギー) は以下のように表される。

$$u_\nu d\nu = \varepsilon(\nu) \left(\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\right) d\nu$$

平均エネルギー $\varepsilon(\nu)$ は, 以下の(A), (B)の原理に基づき求められる。

(A) **ボルツマン分布**: 温度 T の熱源に接触している系が熱エネルギー ε を受け取り, 状態数 W_s の状態にあるとき, その実現確率 P は全系のエントロピー変化 ΔS_{tot} から以下のように表される(参考12)。

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_R + S_s = -\frac{\varepsilon}{T} + k_B \ln W_s \quad \therefore P \propto \frac{W_{\text{tot}}}{W_{\text{tot}}^0} = \exp\left[\frac{\Delta S_{\text{tot}}}{k_B}\right] = \exp\left[-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right] W_s$$

すなわち, $P d\varepsilon = \exp\left[-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right] D(\varepsilon) d\varepsilon / \int \exp\left[-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right] D(\varepsilon) d\varepsilon$ となる。ただし, $D(\varepsilon) d\varepsilon$ はエネルギーが $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ にある状態の数である。そこで, 平均のエネルギー $\langle \varepsilon \rangle$ は以下のように表される。

$$\langle \varepsilon \rangle = \int \varepsilon \exp\left[-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right] D(\varepsilon) d\varepsilon / \int \exp\left[-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right] D(\varepsilon) d\varepsilon$$

(B) **プランクによるエネルギー量子化の原理**: 微視的な状態が取り得るエネルギーは離散的である。

エネルギー量子化の原理に基づき, 各周波数 ν の輻射光(電磁波)が, ν に比例する離散的なエネルギー $\varepsilon = nh\nu$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) の状態 ($W_s = 1$) にあると仮定する(後述の補1と補2(例2)参照)。ただし h は定数であり, プランク定数と呼ばれる。このとき, 上の $\langle \varepsilon \rangle$ を求める積分は, 取り得る全ての状態に関する和として以下のように表される。

$$\langle \varepsilon \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \exp\left[-\frac{nh\nu}{k_B T}\right] / \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{nh\nu}{k_B T}\right]$$

$x = \frac{h\nu}{k_B T}$ として $\sum \exp[-nx] = \frac{1}{1 - \exp[-x]}$, さらに $\frac{\partial}{\partial x} \sum \exp[-nx] = -\sum n \exp[-nx]$ なので,

$\sum n \exp[-nx] = -\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{1 - \exp[-x]} = \frac{\exp[-x]}{(1 - \exp[-x])^2}$ となり, 結局, 以下のように表される。

$$\langle \varepsilon \rangle = h\nu \frac{\sum n \exp[-nx]}{\sum \exp[-nx]} = h\nu \frac{\exp[-x]}{1 - \exp[-x]} = \frac{h\nu}{\exp[h\nu/k_B T] - 1}$$

この $\langle \varepsilon \rangle$ については, $h\nu/k_B T \ll 1$ のとき, エネルギー等分配の法則に従う $\langle \varepsilon \rangle = k_B T$ となり, 低周波数域で成り立つ**レイリー=ジーンズの法則**が得られる。また, $h\nu/k_B T \gg 1$ の高周波数域では (ν/T を含むボルツマン因子による) **ウィーンの放射法則** $\langle \varepsilon \rangle = h\nu \exp[-h\nu/k_B T]$ が得られる。

$\varepsilon(\nu) = \langle \varepsilon \rangle = h\nu / (\exp[h\nu/k_B T] - 1)$ から、温度 T の電磁波の分光エネルギー密度 u_ν あるいは u_λ に関するプランクの法則の表式が以下のように得られる。ただし、 $\lambda\nu = c$ から、 $d\nu = -(c/\lambda^2)d\lambda$ 。

$$u_\nu d\nu = \varepsilon(\nu) 8\pi \frac{\nu^2}{c^3} d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp[h\nu/k_B T] - 1} d\nu$$

$$u_\lambda d\lambda = \frac{8\pi h c}{\lambda^5} \frac{1}{\exp[hc/\lambda k_B T] - 1} d\lambda$$

なお、「分光」と付くときには、「周波数 ν 、波長 λ での単位周波数、波長当たりの量」を意味する。

・温度 T の輻射のピーク波長 λ_{\max} について、ウィーンの変位則が成り立つ。

$$\begin{aligned} \frac{1}{8\pi h c} \frac{du_\lambda}{d\lambda} &= \frac{d}{d\lambda} \left(\frac{1}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1} \right) = -5\lambda^{-6} \frac{1}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1} + \frac{hc}{k_B T} \lambda^{-7} \frac{e^{hc/\lambda k_B T}}{(e^{hc/\lambda k_B T} - 1)^2} \\ &= \frac{\lambda^{-6}}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1} \left(\frac{hc}{\lambda k_B T} \frac{e^{hc/\lambda k_B T}}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1} - 5 \right) \quad \lambda_{\max} \text{ で } \frac{du_\lambda}{d\lambda} = 0 \text{ となる。} \end{aligned}$$

そこで、 $x \equiv \frac{hc}{\lambda_{\max} k_B T}$ として、 $\frac{x}{1 - e^{-x}} = 5$ から、 $x = 4.965 \dots$ (定数)

$$\therefore \lambda_{\max} = \frac{hc}{x k_B T} \propto \frac{1}{T} \quad (\text{すなわち } \frac{\nu_{\max}}{T} \text{ 一定) ただし, } \frac{hc}{x k_B} \cong 2.898 \times 10^{-3} \text{ Km}$$

・温度 T の電磁波の全エネルギー密度 u について、

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1} d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \sum_{n=1}^\infty 6 \left(\frac{k_B T}{nh} \right)^4 = \frac{48\pi}{(hc)^3} (k_B T)^4 \zeta(4) = \frac{8\pi^5}{15(hc)^3} (k_B T)^4$$

定積熱容量 $C_V = \left(\frac{\partial uV}{\partial T} \right)_V = 4aT^3 V$ ただし、 $a = \frac{8\pi^5 k_B^4}{15(hc)^3}$ (参考5参照)

$$\therefore \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} = (1 + e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} + e^{-\frac{2h\nu}{k_B T}} + \dots) e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} = e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} + e^{-\frac{2h\nu}{k_B T}} + e^{-\frac{3h\nu}{k_B T}} + \dots$$

$$\int_0^\infty \nu^3 e^{-\frac{nh}{k_B T} \nu} d\nu = 3 \frac{k_B T}{nh} \int_0^\infty \nu^2 e^{-\frac{nh}{k_B T} \nu} d\nu = 6 \left(\frac{k_B T}{nh} \right)^2 \int_0^\infty \nu e^{-\frac{nh}{k_B T} \nu} d\nu = 6 \left(\frac{k_B T}{nh} \right)^4$$

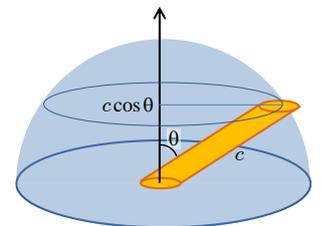
$$\text{リーマンのゼータ関数 } \zeta(4) \equiv \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90}$$

・シュテファン=ボルツマンの法則(参考5)は、放射発散度(単位面積の放射源から単位時間当たりに放射されるエネルギー) M_e に関する法則であり、 $M_e = (c/4)u = \sigma T^4$ と

表される。ここで、 σ はシュテファン=ボルツマン定数であり、

$h \cong 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$ から、

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^2} \cong 5.670 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{K}^{-4}$$



係数 $\frac{c}{4}$ は $\int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{\varphi=0}^{2\pi} c \cos\theta \frac{\sin\theta d\theta d\varphi}{4\pi} = \frac{c}{4} \left[-\frac{1}{2} \cos 2\theta \right]_0^{\pi/2} = \frac{c}{4}$ による。ただし、 θ は頂角、 φ は方位角、

$c \cos\theta$ は右図のように頂角 θ の方向に単位表面から単位時間当たりに放射される電磁波を含む体積となる。また、電磁場が等方的であれば、電磁波は全ての方向に様に放射されているので、頂角 $\theta \sim \theta + d\theta$ 、方位角 $\varphi \sim \varphi + d\varphi$ を向く電磁波の割合は $\sin\theta d\theta d\varphi / (4\pi)$ となる。以上より、単位体積当たりの電磁場のエネルギー u を $c/4$ 倍することで M_e が得られる。

(分光放射発散度 $M_{e\lambda}$ の例)

下図は、太陽、グラフェンナノ構造、宇宙マイクロ波背景放射(CMB)の分光放射発散度である。

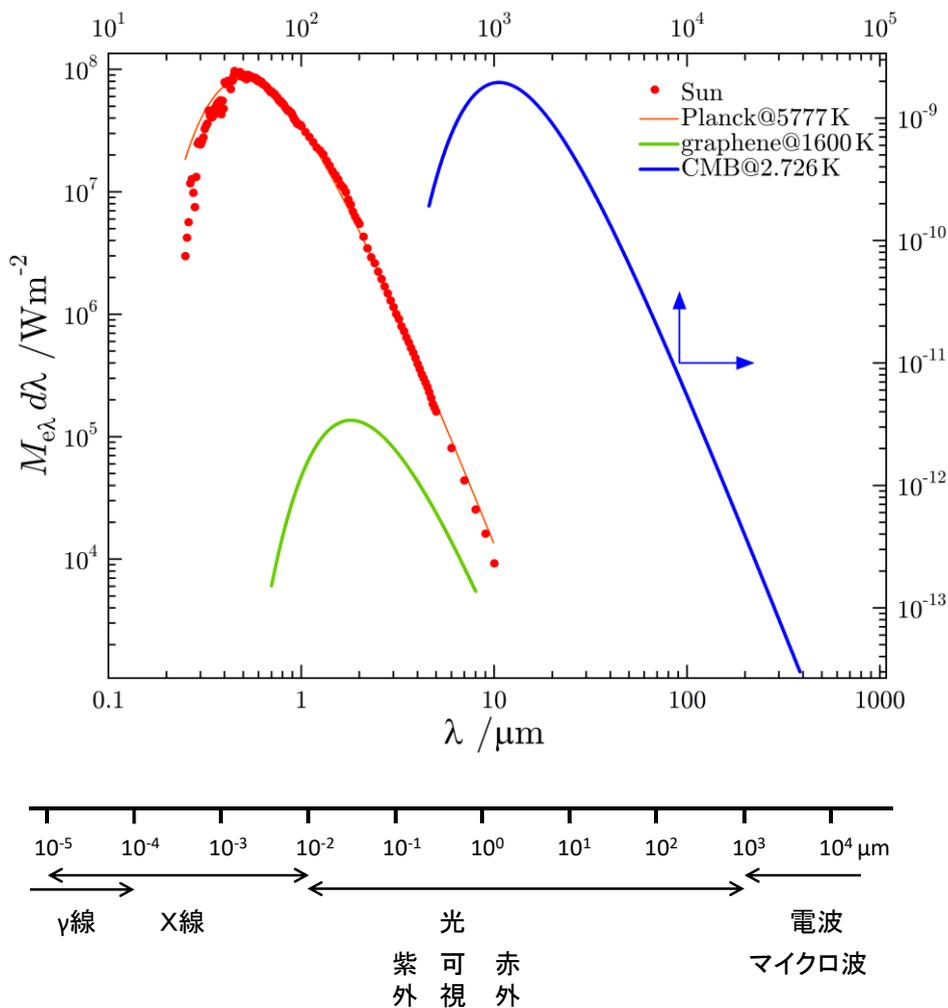
CMBは自然界で最も理想的にプランクの法則に従う輻射スペクトルをもつとされ、ビッグバンから約40万年後に約3千Kで物質と熱平衡にあった輻射の温度が、「宇宙が晴れ上がる」ことで輻射と物質の相互作用がなくなり、宇宙膨張によってそのまま低下した現在の状態(2.726K)を観測している。

グラフェンナノ構造も同様に理想的な輻射を放出する物質として注目されている。

太陽からの輻射は光球からの輻射を観測しており、波長(周波数)により内部での吸収率が異なり、見ている深さが異なることになる。光球表面付近では深部になるほど温度が高くなるが、長波長(短波長)の電磁波は、より深(浅)い層から届いている。放射発散度に関するシュテファン-ボルツマンの法則 $M_e = \sigma T^4$ から算出された光球の平均温度が太陽表面の実効温度5,777 Kである。太陽定数と呼ばれる地球に届く輻射エネルギー $I_{SC} = 1,367 \text{ Wm}^{-2}$ 、太陽までの平均距離 $r_0 = 149,597,890 \text{ km}$ 、太陽光球の平均半径 $r_s = 695,980 \text{ km}$ から、 $I_{SC} / M_e = (r_s / r_0)^2$ を用いて逆算されている。

(文献) <https://aether.lbl.gov/www/projects/cobe/>

Matsumoto T, Koizumi T, Kawakami Y, Okamoto K, Tomita M, *Optics Express* **21** (2013) 30964
 Iqbal M, "An Introduction to Solar Radiation", Academic Press 1983, Ch. 3



固体の比熱:

結晶格子の熱容量

空洞内の輻射については、周波数に上限はなく、無限個の自由度をもつ振動について考察した。結晶内で熱振動する原子の振動は各々の原子について3つの振動の自由度をもち、 N 個の原子がつくる結晶では $3N$ 個の振動の自由度(正確には結晶全体の並進と回転の自由度6を引いた $3N-6$ 個)がある。そこで、1自由度当たりの振動の運動・位置エネルギーにより、 $\varepsilon = 3N \times 2 \times (k_B T / 2)$ の関係がエネルギー等分配の法則から得られ、結晶の熱容量が $3Nk_B (= 3nR)$ と表される。これを**デュロン=プティの法則**とよび、実際の結晶では室温付近以上の温度で成り立つ。一方、低温での結晶の熱容量は温度の3乗に比例し、絶対零度でゼロとなり第3法則に従う。このような振る舞いを示す、結晶内原子の熱振動による比熱は**格子比熱**と呼ばれる。

空洞内の輻射エネルギー ε に関する表式は、輻射と熱平衡にある(プランクにより共鳴子と名付けられた)調和振動子の集団について量子化された平均エネルギーを求めることでも同様に導出される。(後記の補1 参照)

そこで、結晶内原子の熱振動を調和振動子の運動と考えれば、その比熱についても、輻射エネルギーの結果をそのまま適用することができ、以下のように表される。

$$c_\nu = \frac{\partial \varepsilon_\nu}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} = k_B \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{h\nu/k_B T}}{(e^{h\nu/k_B T} - 1)^2}$$

アインシュタインモデルでは、固定された振動数 ν をもつ振動子の集まりとして、上の比熱を単純に $3N$ 倍することで結晶の熱容量とする。

この熱容量 $3Nc_\nu$ は、高温ではエネルギー等分配の法則に従いデュロン=プティの法則が成り立つ。

$$\text{for } h\nu/k_B T \ll 1 \quad \varepsilon_\nu \sim k_B T \quad 3Nc_\nu \sim 3Nk_B$$

一方低温では、

$$\text{for } h\nu/k_B T \gg 1 \quad \varepsilon_\nu \sim h\nu e^{-h\nu/k_B T} \quad 3Nc_\nu \sim 3Nk_B (h\nu/k_B T)^2 e^{-h\nu/k_B T}$$

と表され、温度の低下と共に熱容量は指数関数的に減少し、絶対零度でゼロとなるが、温度の3乗に比例する依存性は現れない。

デバイモデルでは、定在波の個数について、空洞内の輻射の場合と同様に考え、大きさ L の結晶内で周波数が $\nu \sim \nu + d\nu$ にある定在波の個数を以下とする。

$$\left(\frac{2L}{v} \right)^3 \left(\frac{4\pi\nu^2 d\nu}{8} \right) 3 = 12\pi \left(\frac{L}{v} \right)^3 \nu^2 d\nu$$

ただし、 v は波の速さであり、因子3は結晶内に存在する1つの縦波と2つの横波による。

結晶内の振動の自由度の総数は $3N$ 個なので、定在波の周波数には、次式で表される上限 ν_D がある。これは結晶内に存在する定在波の最短波長に関する原子間距離による制限でもある。

$$3N = \int_0^{\nu_D} 12\pi \left(\frac{L}{v} \right)^3 \nu^2 d\nu = 4\pi \left(\frac{L}{v} \right)^3 \nu_D^3 \quad \therefore \text{上の個数は、} 12\pi \left(\frac{L}{v} \right)^3 \nu^2 d\nu = \frac{9N}{\nu_D^3} \nu^2 d\nu$$

結晶の熱容量 C は $0 \sim \nu_D$ までの各 c_ν の総和として次式で与えられ、 $x = h\nu/k_B T$ とすることで、以下のように表される。

$$C = \int_0^{\nu_D} c_\nu \frac{9N}{\nu_D^3} \nu^2 d\nu = 9Nk_B \left(\frac{k_B T}{h\nu_D} \right)^3 \int_0^{\nu_D} \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^4 \frac{e^{h\nu/k_B T}}{(e^{h\nu/k_B T} - 1)^2} \frac{h d\nu}{k_B T} = \frac{9Nk_B}{x_D^3} \int_0^{x_D} x^4 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

高温 $x_D = h\nu_D/k_B T \ll 1$ ($\therefore e^x \sim 1+x$) の C は、以下のように、デュロン-プティの法則に従う。

$$C \sim \frac{9Nk_B}{x_D^3} \int_0^{x_D} x^4 x^{-2} dx = 3Nk_B$$

一方、低温 $x_D \gg 1$ では、積分区間を $0 \sim \infty$ と置くことで、以下のように表され、 T^3 に比例する低温比熱をうまく説明することができる。

$$C \sim \frac{9Nk_B}{x_D^3} \int_0^{\infty} x^4 (e^x - 1)^{-2} e^x dx = \frac{12\pi^4 Nk_B}{5x_D^3} = \frac{12\pi^4 Nk_B}{5} \left(\frac{k_B T}{h\nu_D}\right)^3$$

ただし、積分は以下の通り：

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} x^4 (e^x - 1)^{-2} e^x dx &= \int_0^{\infty} x^4 [-(e^x - 1)^{-1}]' dx = [-x^4 (e^x - 1)^{-1}]_0^{\infty} + \int_0^{\infty} 4x^3 (e^x - 1)^{-1} dx \\ &= 4 \int_0^{\infty} x^3 (e^x - 1)^{-1} dx = 4 \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} x^3 e^{-nx} dx = 4 \sum_{n=1}^{\infty} 6n^{-4} = 24\zeta(4) = \frac{4\pi^4}{15} \end{aligned}$$

$x_D = 1$ のときの温度が満たす関係式 $h\nu_D/k_B T_D = 1$ により、デバイ温度 $T_D = h\nu_D/k_B$ が定義される。

なお、 ν_D を見積もる際の $3/v^3$ は実際には1つの縦波と2つの横波による $1/v_1^3 + 2/v_t^3 = 3/\bar{v}^3$ であり、この平均速度 \bar{v} と結晶内平均原子間距離 $\bar{l} = L/N^{1/3}$ により、 $T_D = (3/4\pi)^{1/3} (h/k_B) (\bar{v}/\bar{l})$ と表される。銅結晶を想定すると、 $\bar{l} \sim 0.228 \text{ nm}$ 、 $\bar{v} \sim 2.61 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$ から $T_D \sim 3.4 \times 10^2 \text{ K}$ となり、 T_D が室温からそれほど高くない温度 (70°C程度) にあると見積もられる。少数の例外を除く固体元素では T_D が室温程度以下となり、室温付近の格子比熱はデュロン-プティの法則に従う。

光量子仮説から電子の波動性へ

アインシュタインによる光量子仮説では、波動である光(電磁波)を $\varepsilon = h\nu$ のエネルギーをもつ粒子、光量子と捉える。電磁波(あるいは光量子)のエネルギー ε と運動量 p には $\varepsilon = pc$ の関係があるので、 $p = h\nu/c = h/\lambda$ と表される。これらの関係によって光電効果やコンプトン散乱が理解された。

その後、粒子と考えられていた電子にも $\lambda = h/p$ の関係を満たす波動性があるとする物質波の仮説がド・ブROIにより提起され、結晶による電子線の回折効果で実証された。

電子比熱：

金属結晶固体中の自由電子も波動性を示すとすると、(本来は量子力学による定式化を経て、あるいは後記補2の量子化条件により)上記の定在波の集団としての扱いを適用することができる。大きさ L の結晶内では定在波の波長 λ は $2L(1/\lambda_x, 1/\lambda_y, 1/\lambda_z) = (n_x, n_y, n_z)$ (ただし $n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots$) の関係を満たし、各々の (n_x, n_y, n_z) の組は電子がとることのできる可能な量子状態を表す。このとき $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z) = h(1/\lambda_x, 1/\lambda_y, 1/\lambda_z) = (h/2L)(n_x, n_y, n_z)$ であり、電子の質量を m_e として、電子のエネルギー $\varepsilon = \mathbf{p}^2/2m_e$ が以下のように表される。

$$\varepsilon = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} = \frac{1}{2m_e} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{1}{2m_e} \left(\frac{h}{2L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

電子は量子力学的内部自由度である量子スピン1/2をもち、フェルミ粒子と呼ばれる一群の素粒子

の1つである。**パウリの排他原理**「2個以上のフェルミ粒子が同時に同一の量子状態をとることはない」に従うと、量子状態の数は電子の数に対応する。上のエネルギー ε が $0 \sim \varepsilon_F$ にある状態の総数 N は、以下の関係を満たす。

$$N = \frac{4}{3}\pi(n_{Fx}^2 + n_{Fy}^2 + n_{Fz}^2)^{3/2} \frac{1}{8} 2 = \frac{1}{3}\pi n_F^3$$

ただし、最初の項は量子状態数 (n_x, n_y, n_z) の空間内での(半径 n_F の球の体積) $\div 8$ (n_x, n_y, n_z が全て正の象限)、最後の2はup,downの2つのスピン状態による自由度の数である。

多電子の系で電子に相互作用がはたらかないとき、電子全体の量子状態は上記の分布で決まる。このようなモデルは電子の理想気体モデルとよばれる。後述のように、室温付近の温度では、状態を移ることができる電子の数が極めて限られており、このモデルが有効であるとされている。

絶対零度では、系はエネルギー最低の状態にある。電子の理想気体モデルに基づく電子数 N の系では、上記のエネルギー $0 \sim \varepsilon_F$ の量子状態のみが占められることになる。以下のように表される絶対零度でのエネルギーの上限 ε_F をフェルミエネルギー、温度に換算した量 $T_F = \varepsilon_F / k_B$ を**フェルミ温度**と呼ぶ。

$$\varepsilon_F = \frac{1}{2m_e} \left(\frac{h}{2L}\right)^2 n_F^2 = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{3N}{\pi L^3}\right)^{2/3}$$

銅を想定して、平均原子間距離 $\bar{l} = L / N^{1/3} \sim 0.2 \text{ nm}$, $m_e = 9.10938356 \times 10^{-31} \text{ kg}$ とすると、

$T_F \sim 8 \times 10^4 \text{ K}$ となり、 T_F が数万K程度の非常に高温となることが分かる。

T_F よりも遙かに低い室温 ($T \sim 300 \text{ K}$) 付近の有限温度では、パウリの排他原理により、上限エネルギー近傍 ($\sim \varepsilon_F \gg k_B T$) の状態にある電子のみが、より高いエネルギーにある空いた状態に移ることができる。 ε_F 近傍のエネルギー範囲 $k_B T$ にある電子が各々 $k_B T$ の熱エネルギーを分配されて状態を移るとき、必要なエネルギーの総和は $u \propto (k_B T)^2$ となり、 $c = (\partial u / \partial T) \propto T$ のように比熱 c が温度に比例する。この比熱を**電子比熱**と呼ぶ。多くの物質で室温付近以下となる T_D に対して $T_F \gg T_D$ であることから、室温付近での電子比熱の寄与は格子比熱に比して非常に小さい。

補1) 共鳴子によるプランクの法則

プランクにより共鳴子と名付けられた荷電粒子の調和振動子が輻射場と熱平衡にあるとき、固有振動数 ν の共鳴子のエネルギーは、同じ周波数 ν の一つの定在波のもつ平均エネルギーと一致する。そこで、空洞内輻射場の平均エネルギー密度を、共鳴子のエネルギーによって表すことができる。すなわち、輻射光エネルギーの量子化 $\varepsilon = nh\nu$ を仮定した先述の導出とは異なる立場から、共鳴子(調和振動子)エネルギーの量子化 $\varepsilon = nh\nu$ により、プランクの法則を導出できる。

共鳴子のつくる輻射場の平均エネルギー密度

電荷 q , 質量 m , 固有角振動数 ω_0 の調和振動子を共鳴子と名付ける。

加速運動する荷電粒子が放射する電磁波の全エネルギーの流れ、すなわち単位時間あたりに放射するエネルギー(パワー P)に関しては、ラーモアの公式が以下の通り成り立つ。

$$P = \gamma_0 \left(\frac{dv}{dt} \right)^2 \quad \gamma_0 = \frac{q^2}{6\pi\epsilon_0 c^3}$$

このとき、共鳴子が電磁波を放射する際に行う仕事と、その反発力としての減衰力 F について、

$$\int P dt + \int F dx = 0 \quad \text{ただし、周期運動中の } v = 0 \text{ となる2点間で積分}$$

$$\int F v dt = \int F dx = -\gamma_0 \int \left(\frac{dv}{dt} \right)^2 dt = -\gamma_0 \int \left[d \left(\frac{dv}{dt} v \right) - \frac{d^2 v}{dt^2} v dt \right] = \gamma_0 \int \frac{d^2 v}{dt^2} v dt$$

$$\therefore F = \gamma_0 \frac{d^2 v}{dt^2} = \gamma_0 \ddot{x}$$

電磁波を放射しながら、輻射場 \mathbf{E} に駆動される共鳴子の運動方程式と、その解は以下となる。

$$m\ddot{x} = -m\omega_0^2 x + F + qE_x \quad \ddot{x} + \omega_0^2 x - \frac{\gamma}{\omega_0^2} \ddot{x} = \frac{qE_x}{m} \quad \gamma = \frac{q^2 \omega_0^2}{6\pi\epsilon_0 c^3 m}$$

$$E_{\omega x} = A_{\omega} \exp[i\omega t] \quad x = B_{\omega} \exp[i\omega t] \sim \frac{1}{\omega[\omega_0 - \omega - i\gamma/2]} \frac{qA_{\omega}}{2m} \exp[i\omega t]$$

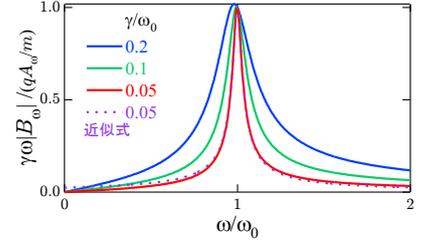
$$\therefore \frac{qA_{\omega}}{m} = -\omega^2 B_{\omega} + \omega_0^2 B_{\omega} - i\frac{\gamma}{\omega_0^2} \omega^3 B_{\omega} \sim [-\omega^2 + \omega_0^2 - i\gamma\omega] B_{\omega} \sim [\omega_0 - \omega - i\gamma/2](2\omega B_{\omega})$$

$$\omega B_{\omega} \sim \frac{1}{\omega_0 - \omega - i\gamma/2} \frac{qA_{\omega}}{2m}$$

右図のように $\omega_0 \gg \gamma$ では、 $\omega|B_{\omega}|$ が $\omega \sim \omega_0$ で鋭いピークとなるため、上のように近似できる。荷電粒子が電子の場合、

$\gamma/s^{-1} \cong (\omega_0/s^{-1})^2 / 1.6 \times 10^{23}$ となり、 $\omega \sim \omega_0 \ll 1.6 \times 10^{23} s^{-1}$ 、

あるいは $\lambda \sim \lambda_0 \gg 1.2 \times 10^{-8} \mu m$ であればよい。 γ 線よりも低周波数の電磁波が該当する。



周波数 ν に連続的な分布のある電磁波は $E = \int A_{\omega} \exp[i\omega t] d\nu$ (周波数成分の逆フーリエ変換) により表され、 A_{ω} は単位周波数当たりの振幅として定義される。このとき、各周波数の電磁波により駆動され、輻射場と熱平衡にある固有角振動数 ω_0 の共鳴子のエネルギー ϵ_{ω_0} は、 $\nu = \omega/2\pi$ に関する積分として以下のように表される。

$$\begin{aligned} \epsilon_{\omega_0} &= \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{2} m \omega^2 B_{\omega}^2 \right) \frac{d\omega}{2\pi} \sim \frac{m}{4\pi} \left(\frac{q}{2m} \right)^2 \int_0^{\infty} \frac{A_{\omega}^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} d\omega \sim \frac{q^2}{16\pi m} A_{\omega_0}^2 \frac{2}{\gamma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy}{y^2 + 1} \\ &= \frac{q^2}{16\pi m} A_{\omega_0}^2 \frac{2}{\gamma} \pi = \frac{q^2}{8m} \frac{6\pi\epsilon_0 c^3 m}{q^2 \omega_0^2} A_{\omega_0}^2 = \frac{\pi c^3}{2\omega_0^2} \left(\frac{3\epsilon_0}{2} A_{\omega_0}^2 \right) \end{aligned}$$

一方、角振動数 ω_0 の輻射場の平均エネルギー密度 u_{ω_0} は、以下のように表される。

$$u_{\omega_0} = \epsilon_0 \langle \mathbf{E}_{\omega_0}^2 \rangle = 3\epsilon_0 \langle E_{\omega_0 x}^2 \rangle = \frac{3\epsilon_0}{2} A_{\omega_0}^2$$

そこで、固有角振動数 ω_0 の共鳴子のエネルギー ϵ_{ω_0} と、角振動数 ω_0 の輻射場の平均エネルギー密度 u_{ω_0} との関係と、それを周波数 $\nu = \omega_0/2\pi$ の関数として表したものは、それぞれ以下のようになる。

$$\epsilon_{\omega_0} d\omega_0 = \frac{\pi c^3}{2\omega_0^2} u_{\omega_0} d\omega_0 \quad u_{\nu} d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \epsilon_{\nu} d\nu$$

上の u_{ν} の表式は、 ϵ_{ν} を周波数 ν の定在波である電磁波のもつ平均エネルギーとして、先に求めた表式と完全に一致している。すなわち、輻射場と熱平衡にある固有周波数 ν の共鳴子のエネルギー ϵ_{ν}

は、同じ周波数 ν の定在波である電磁波のもつ平均エネルギーに一致していることが確認できる。これらのエネルギーが、温度の等しい熱平衡で一致すべき熱エネルギーであることに対応している。

(参考) 砂川重信「理論電磁気学」紀伊國屋書店, 第9章 (ISBN:4314008547)
 太田浩一「電磁気学の基礎II」東京大学出版会, 第14章 (ISBN: 4130626140)

共鳴子によるプランクの法則

1) 固有振動数 ν の共鳴子が量子化されたエネルギー $\varepsilon = nh\nu$ をとると仮定する(補2(例2)参照)。系全体では、この共鳴子が M 個あり、熱源から総エネルギー U を受け取り、状態数 W の状態にあるとする。このとき、 $h\nu$ を単位とする共鳴子エネルギーの量子化により、 $U = Nh\nu = \langle \varepsilon \rangle M$ の関係があり、系全体の状態数 W は、 N 個の $h\nu$ を M 個の共鳴子に配分する分け方の総数で与えられる。

$M, N \gg 1$ であり、スターリングの近似式 $\ln n! \approx n(\ln n - 1)$ を用いることで、

$$W = \frac{(N+M-1)!}{N!(M-1)!} \quad \therefore \ln W = \frac{S}{k_B} \sim (N+M)\ln(N+M) - N\ln N - M\ln M$$

$$\frac{S}{k_B M} = \left(\frac{N}{M} + 1\right)\ln\left(\frac{N}{M} + 1\right) - \frac{N}{M}\ln\frac{N}{M} = \left(\frac{\langle \varepsilon \rangle}{h\nu} + 1\right)\ln\left(\frac{\langle \varepsilon \rangle}{h\nu} + 1\right) - \frac{\langle \varepsilon \rangle}{h\nu}\ln\frac{\langle \varepsilon \rangle}{h\nu}$$

であり、 $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}$ から、 $\frac{1}{k_B T} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{k_B M} \frac{\partial S}{\partial \langle \varepsilon \rangle} = \frac{1}{h\nu} \ln\left(1 + \frac{h\nu}{\langle \varepsilon \rangle}\right)$ の関係が得られる。整理すると、

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{h\nu}{\exp[h\nu/k_B T] - 1}$$

2) 上の共鳴子集団についてのボルツマン分布から平均エネルギーを直接計算することでも、離散的エネルギー状態 $\varepsilon = nh\nu$ にあるときの平均 $\langle \varepsilon \rangle$ を求めた先述の表式がそのまま得られる。

$U = h\nu N = h\nu \sum_{i=1}^M n_i$ について、

$$P_U \propto W \exp\left[-\frac{U}{k_B T}\right] = W \exp\left[-\frac{h\nu}{k_B T} \sum_{i=1}^M n_i\right] = W \prod_{i=1}^M \exp\left[-\frac{h\nu}{k_B T} n_i\right]$$

$$\langle U \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} U W \prod_{i=1}^M \exp[-(h\nu/k_B T)n_i]}{\sum_{N=0}^{\infty} W \prod_{i=1}^M \exp[-(h\nu/k_B T)n_i]}$$

$$\sum_{N=0}^{\infty} W \prod_{i=1}^M \exp\left[-\frac{h\nu}{k_B T} n_i\right] = \prod_{i=1}^M \left(\sum_{n_i=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{h\nu}{k_B T} n_i\right]\right)$$

$$\sum_{N=0}^{\infty} U W \prod_{i=1}^M \exp\left[-\frac{h\nu}{k_B T} n_i\right] = \sum_{j=1}^M \left(\sum_{n_j=0}^{\infty} h\nu n_j \exp\left[-\frac{h\nu}{k_B T} n_j\right]\right) \prod_{i \neq j} \left(\sum_{n_i=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{h\nu}{k_B T} n_i\right]\right)$$

$$\therefore \langle U \rangle = \sum_{j=1}^M \frac{\sum_{n_j=0}^{\infty} h\nu n_j \exp[-(h\nu/k_B T)n_j]}{\sum_{n_j=0}^{\infty} \exp[-(h\nu/k_B T)n_j]} = \sum_{j=1}^M \langle \varepsilon \rangle = M \langle \varepsilon \rangle$$

$$\text{ただし、} \langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \exp[-(nh\nu/k_B T)]}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp[-(nh\nu/k_B T)]} = \frac{h\nu}{\exp[h\nu/k_B T] - 1}$$

補2) 古典系の断熱定理 → 断熱不変量の量子化 → 調和振動子のエネルギー量子化

古典系の周期運動について、熱力学における無限にゆっくりと行う準静的断熱変化に相当するような、十分ゆっくりとした外部からの力学操作を行うとき、一定に保たれる量(断熱不変量)がある。断熱不変量が量子化されることで、調和振動子ではエネルギーが $\varepsilon = nh\nu$ のように量子化され離散的となることが示され、上記の共鳴子のエネルギー量子化につながる。周期運動に関する断熱不変量の量子化はボーアの原子模型の根拠ともなる原理である。量子論は、エネルギー量子化仮説から始まり、光量子や物質波の仮説、周期運動に関する量子化条件(以上を前期量子論と呼ぶ)を経て、量子力学へと発展していった。

古典系の断熱定理: 調和振動子のように、相空間 (q, p) 内での軌道が閉軌道となる周期運動に、十分ゆっくりとした外部操作が加わるとき、 $J = \oint p dq$ が一定に保たれる。 J は断熱不変量と呼ばれる。

(証明) (参考) 朝永振一郎「量子力学I」みすず書房(ISBN:4622025515)
調和振動子の場合のように、エネルギー E が運動エネルギー $p^2/2m$ と位置エネルギー $V(q)$ の和として書けるとき、単振動のバネ係数や振り子の長さのように、外部からの操作により変えることのできるパラメータ a の関数として、位置エネルギー $V(q, a)$ あるいは一般形 $E = H(q, p, a)$ が決まるとする。

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2} = \frac{p^2}{2m} + V(q, a) = H(q, p, a) \quad \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}$$

このとき、振動の周期を P とし、パラメータ a を周期に比べて十分ゆっくりと変化させる。

つまり、 a が1周期では殆ど変化せず、(無限に長い)長時間 T 後に有限量変化する状況を考える。

\therefore 有限値 $\Delta a \sim a$ で $\frac{da}{dt} = \frac{\Delta a}{T}$ とすると、 $T \rightarrow \infty$ ($T \gg P$) で、 $\frac{da}{dt} P = \Delta a \frac{P}{T} \ll a$, $\frac{da}{dt} T = \Delta a < \infty$

このとき、1周期の間、 a を $t = \tau$ で固定して得られる閉軌道での $J(\tau) = \oint p(q(t), E(\tau), a(\tau)) dq$ について、 $\lim_{T \rightarrow \infty} [J(T) - J(0)] = 0$ を示す。

先ず、 $p(t) = p(q(t), E(\tau), a(\tau))$ であるので、 τ の変化に伴い、

$$\frac{\delta J}{\delta \tau} = \oint \frac{\delta p}{\delta \tau} dq = \oint \left[\left(\frac{\partial p}{\partial E} \right)_{a,q} \frac{\delta E}{\delta \tau} + \left(\frac{\partial p}{\partial a} \right)_{E,q} \frac{\delta a}{\delta \tau} \right] dq$$

ただし、 a を $t = \tau$ で固定したときの $E = H_\tau(q(t), p(t), a(\tau))$ の関係式、

$$dE = \left(\frac{\partial H_\tau}{\partial q} \right)_{p,a} dq + \left(\frac{\partial H_\tau}{\partial p} \right)_{a,q} dp + \left(\frac{\partial H_\tau}{\partial a} \right)_{p,q} da \quad \text{から、}$$

$$da = dq = 0 \quad \text{として、} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial E} \right)_{a,q} = \left(\frac{\partial p}{\partial H_\tau} \right)_{a,q} = \frac{dt}{dq}$$

$$dE = dq = 0 \quad \text{として、} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial a} \right)_{E,q} = - \left(\frac{\partial p}{\partial H_\tau} \right)_{a,q} \left(\frac{\partial H_\tau}{\partial a} \right)_{p,q} = - \frac{dt}{dq} \left(\frac{\partial H_\tau}{\partial a} \right)_{p,q} = - \left(\frac{\partial H_\tau}{\partial a} \right) \frac{dt}{dq}$$

一方、 $\delta E / \delta \tau$ は時間の経過と共に a が変化することに伴う E の変化率である。

そこで、 a を $t = \tau$ で固定しないときの関係式、 $E(t) = H(q(t), p(t), a(t))$ と

$$\frac{dE}{dt} = \left(\frac{\partial H}{\partial q} \right)_{p,a} \frac{dq}{dt} + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{a,q} \frac{dp}{dt} + \left(\frac{\partial H}{\partial a} \right)_{p,q} \frac{da}{dt} = \dot{p}\dot{q} - \dot{q}\dot{p} + \left(\frac{\partial H}{\partial a} \right)_{p,q} \frac{da}{dt} = \left(\frac{\partial H}{\partial a} \right) \frac{da}{dt} \quad \text{から、}$$

$$\frac{\delta E}{\delta \tau} = \left(\frac{\partial H}{\partial a} \right) \frac{\delta a}{\delta \tau}$$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{\delta J}{\delta \tau} &= \oint \left\{ \frac{dt}{dq} \left(\frac{\partial H}{\partial a} \right) \frac{\delta a}{\delta \tau} - \left(\frac{\partial H_\tau}{\partial a} \right) \frac{dt}{dq} \frac{\delta a}{\delta \tau} \right\} dq = \frac{\delta a}{\delta \tau} \int_0^P \left\{ \left(\frac{\partial H}{\partial a} \right) - \left(\frac{\partial H_\tau}{\partial a} \right) \right\} dt \\ &= \frac{\delta a}{\delta \tau} P \left\{ \left(\frac{\partial H}{\partial a} \right) - \left\langle \frac{\partial H_\tau}{\partial a} \right\rangle_P \right\} \end{aligned}$$

ここで、 $(\partial H / \partial a) = (\partial H(q(\tau), p(\tau), a(\tau)) / \partial a)$ は τ と共に、 $(\partial H_\tau / \partial a) = (\partial H_\tau(q(t), p(t), a(\tau)) / \partial a)$ は t, τ と共に変化する。このため $\langle \partial H_\tau / \partial a \rangle_P$ は、 $a(\tau)$ を固定した閉軌道を1周 ($t = \tau \sim \tau + P$) する際の $(\partial H_\tau / \partial a)$ の平均値を表す。つまり $\delta J / \delta \tau$ は、その定義通り、 $a(\tau)$ を固定した平均値 $\langle \partial H_\tau / \partial a \rangle_P$ からの $(\partial H / \partial a)$ のズレで決まる。この $\delta J / \delta \tau$ は τ と共に変化し、 a の変化が十分小さければ、閉軌道が周期軌道であることから振動する周期関数となる。そこで、固定する τ についても周期 P 当たりで平均を取るべきであり、 $0 \sim T$ 間の積分を以下のように1周期 P ごとの和に置き換えると、

$$\begin{aligned} J(T) - J(0) &= \int_0^T \frac{\delta J}{\delta \tau} d\tau = \int_0^T \frac{\delta a}{\delta \tau} P \left\{ \left(\frac{\partial H}{\partial a} \right) - \left\langle \frac{\partial H_\tau}{\partial a} \right\rangle_P \right\} d\tau = \frac{\delta a}{\delta \tau} P \sum \int_{iP}^{(i+1)P} \left\{ \left(\frac{\partial H}{\partial a} \right) - \left\langle \frac{\partial H_\tau}{\partial a} \right\rangle_P \right\} d\tau \\ &= \frac{\Delta a}{T} P^2 \sum \left\{ \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle_P - \left\langle \frac{\partial H_\tau}{\partial a} \right\rangle_P \right\} \quad \because \frac{\delta a}{\delta \tau} = \frac{\Delta a}{T} \\ &\sim \frac{\Delta a}{T} P^2 \sum \left\{ \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle_P - \left\langle \frac{\partial H_\tau}{\partial a} \right\rangle_P \right\} \frac{T}{P} \quad \because i = 0 \sim \frac{T}{P} \end{aligned}$$

$T \rightarrow \infty$ の極限で1周期当たりの a の変化は無限小になる。このとき、1周期に亘り $H - H_\tau \rightarrow 0$ なので、 $(\partial H / \partial a) - (\partial H_\tau / \partial a) \rightarrow 0$ となり、1周期 P 当たりの平均値の差は振動項も含めて無限小となる。係数 $\Delta a P$ も有限値なので、十分ゆつくりと a を変化させる限り、 $0 \sim T$ 間に J は変化しない。

実際に、1周期 $t = \tau \sim \tau + P$ 間の H の変化を展開すると、

$$t = \tau + \Delta t \text{ で、 } H \simeq H_\tau + \left(\frac{\partial H}{\partial a} \right) \frac{\Delta a}{T} \Delta t \Rightarrow \frac{\partial H}{\partial a} - \frac{\partial H_\tau}{\partial a} = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial a^2} \right) \frac{\Delta a}{T} \Delta t$$

$$J(T) - J(0) \sim \Delta a P \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} - \frac{\partial H_\tau}{\partial a} \right\rangle_P = \Delta a P \left\langle \left(\frac{\partial^2 H}{\partial a^2} \right) \frac{\Delta a}{T} \Delta t \right\rangle_P \sim \frac{(\Delta a P)^2}{2T} \left\langle \frac{\partial^2 H}{\partial a^2} \right\rangle_P \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 0$$

あるいは、 $J(T) - J(0) = \frac{\Delta a}{T} P^2 \sum \left\{ \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle_P - \left\langle \frac{\partial H_\tau}{\partial a} \right\rangle_P \right\}$ について、

t	$\langle H \rangle_P$	$\langle H_\tau \rangle_P$	$\therefore J(T) - J(0)$
$0 \sim P$	$(H_0 + \cancel{H_P})/2$	H_0	$\sim \frac{\Delta a P^2}{T} \frac{1}{2} \left\{ \left\langle \frac{\partial H_T}{\partial a} \right\rangle_P - \left\langle \frac{\partial H_0}{\partial a} \right\rangle_P \right\}$
$P \sim 2P$	$(\cancel{H_P} + \cancel{H_{2P}})/2$	$\cancel{H_P}$	
\vdots	\vdots	\vdots	$= \frac{(\Delta a P)^2}{2T} \frac{1}{\Delta a} \left\{ \left\langle \frac{\partial H_T}{\partial a} \right\rangle_P - \left\langle \frac{\partial H_0}{\partial a} \right\rangle_P \right\}$
$T - 2P \sim T - P$	$(\cancel{H_{T-2P}} + \cancel{H_{T-P}})/2$	$\cancel{H_{T-2P}}$	
$T - P \sim T$	$(\cancel{H_{T-P}} + H_T)/2$	$\cancel{H_{T-P}}$	$\rightarrow 0 \text{ for } T \rightarrow \infty$

(単振り子の例)

長さ L の紐で吊り下げられた単振り子の微小振動 ($\theta \ll 1$) は、

$\theta = A \sin \omega t$, ただし $\omega = 2\pi/P = (g/L)^{1/2}$ と表され、以下の関係がある。

$$\begin{cases} \text{運動方程式} & mL\ddot{\theta} = -mg \sin \theta & \Rightarrow & mL\ddot{\theta} \sim -mg \theta \\ \text{エネルギー} & E = \frac{1}{2}m(L\dot{\theta})^2 + mgL(1 - \cos \theta) & \Rightarrow & E \sim \frac{1}{2}mL^2\dot{\theta}^2 + \frac{1}{2}mgL\theta^2 = \frac{1}{2}mgLA^2 \\ \text{紐の張力} & F = mL\dot{\theta}^2 + mg \cos \theta & \Rightarrow & F \sim mL\dot{\theta}^2 + mg(1 - \frac{1}{2}\theta^2) \end{cases}$$

この単振り子の紐を小さな穴を通して無限にゆっくりと引き上げることで、紐の長さ L を変化させる。

a) $q = \theta$, $p = mL^2\dot{\theta}$ として、 $H(q, p, L) = \frac{1}{2}mL^2\dot{\theta}^2 + \frac{1}{2}mgL\theta^2 = \frac{1}{2mL^2}p^2 + \frac{1}{2}mgLq^2$ について、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial L}\right)_{p,q} &= -\frac{1}{mL^3}p^2 + \frac{1}{2}mgq^2 = -mL\dot{\theta}^2 + \frac{1}{2}mg\theta^2 = -mgA^2 \cos^2 \omega t + \frac{1}{2}mgA^2 \sin^2 \omega t \\ &= mgA^2 \left(\frac{1}{4} - \frac{3}{4} \cos 2\omega t\right) \end{aligned}$$

となる。上式中、 A と ω は L と共に変化し、 $\delta\omega/\omega = -(1/2)\delta L/L$, $\delta A/A = -(3/4)\delta L/L$ となるが、 L を固定しないとき、したときの $(\partial H/\partial L)$ の差は小さく、前項の $\langle \partial^2 H/\partial \alpha^2 \rangle_p$ に相当する $\langle \partial^2 H/\partial L^2 \rangle_p$ もゼロになる。

b) 調和振動子一般について以下の関係が成り立ち、 $J = E/\nu$ となる。

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{2m}p^2 = x'^2 + p'^2 \\ dx'dp' &= \begin{cases} \left(\frac{k}{2}\right)^{1/2} dx \left(\frac{1}{2m}\right)^{1/2} dp = \frac{1}{2}\left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} dx dp \\ r d\theta dr = E^{1/2} d\theta dE^{1/2} = \frac{1}{2}d\theta d(E^{1/2})^2 = \frac{1}{2}d\theta dE \quad \because x'^2 + p'^2 = r^2 = (E^{1/2})^2 \end{cases} \\ J &= \oint_{E_c} p dx = \iint_{E \leq E_c} dx dp = 2\pi \left(\frac{m}{k}\right)^{1/2} \int dE = \frac{2\pi}{\omega} \int dE = \frac{E}{\nu} \end{aligned}$$

また $J = PE$ とも表され、調和振動子の周回積分 J はエネルギー E と周期 P の積となる。外部操作による E の上昇に呼応して P が短くなり、 J が一定に保たれることを意味する。

c) 単振り子の紐の長さの変化時に E/ν が一定に保たれることは、以下のように直接確認できる。

$$\begin{aligned} \delta E &= -\langle F \rangle \delta L + mg \delta L = -\frac{1}{P} \int_0^P [mL\dot{\theta}^2 - \frac{1}{2}mg\theta^2] dt \delta L \\ &= -\frac{mgA^2}{P} \int_0^P [\cos^2 \omega t - \frac{1}{2} \sin^2 \omega t] dt \delta L = -\frac{1}{4}mgA^2 \delta L \\ \frac{\delta E}{E} &= \left(-\frac{mgA^2 \delta L}{4}\right) / \left(\frac{mgLA^2}{2}\right) = -\frac{1}{2} \frac{\delta L}{L} = \frac{\delta \omega}{\omega} = \frac{\delta \nu}{\nu} \quad \therefore \delta\left(\frac{E}{\nu}\right) = \frac{\nu \delta E - E \delta \nu}{\nu^2} = 0 \end{aligned}$$

d) 共鳴子によるプランクの法則を導出する際のエントロピー S は $\langle \varepsilon \rangle / \nu$ の関数として表された。調和振動子の準静的断熱変化でエントロピーと共に断熱不変量 $\langle \varepsilon \rangle / \nu$ が一定に保たれることに対応している。また、断熱下では $\langle \varepsilon \rangle / \nu$ が一定に保たれると共に、輻射場の温度が $T \propto 1/L$ となり(参考5D参照) 定在波では $\nu \propto 1/L$ なので ν/T も一定となるので $\langle \varepsilon \rangle / \nu$ は ν/T の関数として表し得る。実際、プランク(レイリー=ジーンズ, ウィーン)の輻射・変位の法則はこの関係を満たしている。

前期量子論におけるボーア＝ゾンマーフェルトの量子化条件

断熱不変量 J について、以下のように量子化されるとする。

$$J = \oint_{E_c} p dq = nh \quad (n = 1, 2, \dots)$$

変数分離が可能な多重周期運動の場合も含めて、ボーア＝ゾンマーフェルトの量子化条件と呼ぶ。

例1) 壁に挟まれた空間を1次元的に往復運動する自由粒子や、水素原子核(陽子)の周りを一定の運動量で等速円運動する電子(ボーアの原子模型)では、量子化条件から、粒子(電子)のド・ブロイ波 $p = h/\lambda$ が $n = \oint_{E_c} (p/h) dq = \oint_{E_c} dq/\lambda$ の関係にある。すなわち、壁間の往復運動や、等速円運動の軌道一周が、ちょうど波長の n 倍となり、定在波として波動が閉じることになる。

自由粒子では、壁間往復運動の量子化条件 $n = 2L/\lambda$ から、 $\varepsilon = p^2/2m = (nh/2L)^2/2m$ となり、上述の金属結晶固体中の自由電子のエネルギーに相当する。

ボーアの原子模型では、円軌道の場合の量子化条件 $n = 2\pi r/\lambda$ と、等速円運動の力のつり合い $mv^2/r = e^2/(4\pi\epsilon_0 r^2)$ から、 $\varepsilon = mv^2/2 - e^2/(4\pi\epsilon_0 r) = -me^4/[8(\epsilon_0 nh)^2]$ となり、水素原子のエネルギー準位(発光・吸収の線スペクトル)を説明できる。

例2) 調和振動子では、量子化条件から、 $J = \varepsilon/\nu = nh$ 、すなわち、共鳴子によるプランクの法則の導出で仮定したように、 $\varepsilon = nh\nu$ としてエネルギーが量子化される。

量子力学における断熱定理

古典系(古典力学)の断熱不変量が量子化されることを前提(量子化条件)として、上記の例のような微視的な振る舞いが理解された。量子論の完成形である量子力学でも、十分ゆっくりとした変化では固有状態を表す量子数はジャンプしないという、前期量子論の量子化条件を包含する形で断熱定理が成り立つ。(参考)A. メシア, 小出昭一郎, 田村二郎(訳)「量子力学3」東京図書(ISBN: 4489012454)

断熱不変量 J と状態数 W

断熱不変量 J は、相空間内でエネルギー一定の閉じた軌道で囲まれる面積に相当する。

$$J_{E_c} = \oint_{E_c} p dq = \iint_{E \leq E_c} dq dp$$

一方で、エネルギー一定の下で実現可能な全ての微視的状态は等しい確率で起こるというエルゴード性が成り立つとき、1自由度 (q, p) 系のエネルギー $\varepsilon \sim \varepsilon + \delta\varepsilon$ の状態数は、 $W \propto \iint_{\varepsilon \leq \varepsilon \leq \varepsilon + \delta\varepsilon} dq dp$ のように表される。この状態数 $W \propto J_{\varepsilon + \delta\varepsilon} - J_{\varepsilon}$ も断熱不変量となり、エントロピーが状態数で表されるとするボルツマンの関係式 $S = k_B \ln W$ の根拠となる。また、 W に量子化条件が適用されると、個数の数えられる対象となる。

$$W = \iint_{\varepsilon \leq \varepsilon \leq \varepsilon + \delta\varepsilon} \frac{dq dp}{h} = n \quad (n = 1, 2, \dots)$$

極微の状態としての相空間の面積 $dq dp$ には最小単位 h が存在し、この単位以下の相空間は1つの状態にあることを意味する。このとき、系がエネルギー ε をもつときの W の積分表示は、上式のように、有限のエネルギー幅 $\varepsilon \sim \varepsilon + \delta\varepsilon$ をとることになる。

J を一定に保つ断熱操作(無限にゆっくりと行う力学仕事)では量子数 n は変化(ジャンプ)しない。一方で、上記のような微視的粒子の運動や輻射の量子数の変化が準静的過程における状態数とエントロピーの変化に相当するのであれば、その際のエネルギー移動が伝熱に相当するとも言える。

電磁波の平均エネルギー $\langle \varepsilon \rangle$ の以下の表式から,

$$\varepsilon_\nu = \langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} (nh\nu) \exp[-\frac{nh\nu}{k_B T}]}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp[-\frac{nh\nu}{k_B T}]} = \frac{h\nu}{\exp[\frac{h\nu}{k_B T}] - 1}$$

熱容量に相当する ε_ν の温度微分 c_ν が2つの項の和として表されることが以下のように分かる。

$$\begin{aligned} \frac{c_\nu}{k_B} &= \frac{1}{k_B} \frac{\partial \varepsilon_\nu}{\partial T} = \frac{h\nu}{k_B} (e^{h\nu/k_B T} - 1)^{-2} \frac{h\nu}{k_B T^2} e^{h\nu/k_B T} = \left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)^2 (e^{h\nu/k_B T} - 1)^{-2} e^{h\nu/k_B T} \\ &= \left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)^2 [(e^{h\nu/k_B T} - 1)^{-1} + (e^{h\nu/k_B T} - 1)^{-2}] = \frac{h\nu \varepsilon_\nu}{(k_B T)^2} + \left(\frac{\varepsilon_\nu}{k_B T}\right)^2 \end{aligned}$$

一方で, c_ν はエネルギーの揺らぎ (平均2乗誤差) $\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle$ に相当することが以下のように分かる。

$$\begin{aligned} \frac{c_\nu}{k_B} &= \frac{1}{k_B} \frac{\partial \varepsilon_\nu}{\partial T} = \frac{1}{k_B} \left[\frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \frac{nh\nu}{k_B T^2} \exp[-\frac{nh\nu}{k_B T}]}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp[-\frac{nh\nu}{k_B T}]} - \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \exp[-\frac{nh\nu}{k_B T}]}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp[-\frac{nh\nu}{k_B T}]} \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{nh\nu}{k_B T^2} \exp[-\frac{nh\nu}{k_B T}]}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp[-\frac{nh\nu}{k_B T}]} \right] \\ &= \frac{1}{(k_B T)^2} \left[\frac{\sum_{n=0}^{\infty} (nh\nu)^2 \exp[-\frac{nh\nu}{k_B T}]}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp[-\frac{nh\nu}{k_B T}]} - \left(\frac{\sum_{n=0}^{\infty} (nh\nu) \exp[-\frac{nh\nu}{k_B T}]}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp[-\frac{nh\nu}{k_B T}]} \right)^2 \right] \\ &= \frac{1}{(k_B T)^2} (\langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2) = \frac{1}{(k_B T)^2} \langle (\varepsilon - \langle \varepsilon \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{(k_B T)^2} \langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle \end{aligned}$$

補) $\langle \varepsilon \rangle = (\int \varepsilon \exp[-\frac{\varepsilon}{k_B T}] \Omega(\varepsilon) d\varepsilon) / (\int \exp[-\frac{\varepsilon}{k_B T}] \Omega(\varepsilon) d\varepsilon)$ でも同様の関係が得られる。

以上より, $\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle = k_B T^2 \frac{\partial \varepsilon_\nu}{\partial T} = h\nu \langle \varepsilon \rangle + \langle \varepsilon \rangle^2$

統計的に独立な性質をもつ複数の要因による揺らぎがあるとき, 以下のように, 各々の要因の揺らぎの2乗平均の和として全体の揺らぎの2乗平均が決まる。

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon &= \Delta\varepsilon_A + \Delta\varepsilon_B, \quad p = p_A p_B \text{ のとき,} \\ \langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle &= \sum_A \sum_B (\Delta\varepsilon)^2 p = \sum_A \sum_B [(\Delta\varepsilon_A)^2 + 2\Delta\varepsilon_A \Delta\varepsilon_B + (\Delta\varepsilon_B)^2] p_A p_B \\ &= \sum_A (\Delta\varepsilon_A)^2 p_A \sum_B p_B + 2 \sum_A \Delta\varepsilon_A p_A \sum_B \Delta\varepsilon_B p_B + \sum_A p_A \sum_B (\Delta\varepsilon_B)^2 p_B = \langle (\Delta\varepsilon_A)^2 \rangle + \langle (\Delta\varepsilon_B)^2 \rangle \end{aligned}$$

そこで, $\varepsilon = nh\nu$ の揺らぎ $\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle = h\nu \langle \varepsilon \rangle + \langle \varepsilon \rangle^2$ についても, $\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle = h\nu \langle \varepsilon \rangle$ と, $\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle = \langle \varepsilon \rangle^2$ の2つの独立な項の和としたとき, 各々について以下のような解釈が可能となる。

1. $\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle = h\nu \langle \varepsilon \rangle$ は $\varepsilon = nh\nu$ として, エネルギー量子数 n についての揺らぎの関係式 $\langle (\Delta n)^2 \rangle = \langle n \rangle$ と見なすことができる。この関係は, ポアソン分布 $P(n) = (\langle n \rangle^n / n!) e^{-\langle n \rangle}$ で成り立つ。平均個数が $\langle n \rangle$ であるとき, 無作為に選んだ個数が n となる確率を表す。

低温あるいは高周波数のとき、電磁波の $\langle \varepsilon \rangle$ では $\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle = h\nu \langle \varepsilon \rangle$ の関係が以下のように成り立つ。

$$\frac{h\nu}{k_B T} \gg 1 \quad \langle \varepsilon \rangle = \varepsilon_\nu \sim h\nu e^{-h\nu/k_B T} \quad \langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle = k_B T^2 \frac{\partial \varepsilon_\nu}{\partial T} = (h\nu)^2 e^{-h\nu/k_B T} = h\nu \langle \varepsilon \rangle$$

上式は $\langle \varepsilon \rangle \sim h\nu e^{-h\nu/k_B T} / (1 + e^{-h\nu/k_B T})$, $\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle \sim (h\nu)^2 e^{-h\nu/k_B T} / (1 + e^{-h\nu/k_B T})$ のように近似的に表され、 $n=1$ ($\varepsilon = h\nu$)の最低次のみ量子数をもつ光子の確率分布とみなされる。

2. $\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle = \langle \varepsilon \rangle^2$ の関係は、指数分布と呼ばれる連続的な確率分布 $P(\varepsilon) d\varepsilon = \langle \varepsilon \rangle^{-1} e^{-\varepsilon/\langle \varepsilon \rangle} d\varepsilon$ で成り立つ。例えばボルツマン分布 $P \propto e^{-\varepsilon/k_B T}$ は平均エネルギー $\langle \varepsilon \rangle = k_B T$ の指数分布と言える。

高温あるいは低周波数のとき、電磁波の $\langle \varepsilon \rangle$ は $k_B T$ に一致し、同時に $\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle = \langle \varepsilon \rangle^2$ の関係も満たしていることが、以下のように確認できる。

$$\frac{h\nu}{k_B T} \ll 1 \quad \langle \varepsilon \rangle = \varepsilon_\nu \sim k_B T \quad \langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle = k_B T^2 \frac{\partial \varepsilon_\nu}{\partial T} = (k_B T)^2 = \langle \varepsilon \rangle^2$$

以上のように、エネルギー ε の揺らぎは、独立な事象としての、量子数 n の揺らぎと、連続的に変化する分布の揺らぎの和として表されていると解釈することができる。

電磁波(光)が本質的に併せもつ粒子性と波動性の二面性の現れと考えられ、アインシュタインによる光量子仮説に基づく光電効果の解明を経て、量子論が展開していく端緒となった揺らぎに関する振る舞いとされている。