

Planck の熱放射公式 — Planck の 2 つの定数 k と h

Planck は最初の論文では熱力学的考察により、Wien のスペクトル式を修正した

$$I(\lambda, T)d\lambda = \frac{C\lambda^{-5}}{e^{b/\lambda T} - 1}d\lambda \quad (1)$$

を得たが、これがパラメータをフィットさせると実測されたスペクトル形と非常によくあったので、理論的に導くことに挑戦する。

まず、Boltzmann の状態の実現確率とエントロピーの関係を一般化する。実現確率に対応するのは微視的状态数 W である。熱的に接触した 2 つの系を考え、それぞれエネルギーが E_1, E_2 のときの状態数を $W_1(E_1), W_2(E_2)$ とする。あわせた系の状態数は積 $W = W_1W_2$ で与えられる (ような弱い結合をしていると仮定している) が、これが最大になるのが熱平衡と考えられる。したがって、熱平衡状態では $dW = W_2dW_1 + W_1dW_2 = 0$ 、すなわち

$$\frac{dW_1}{W_1} + \frac{dW_2}{W_2} = 0 \quad (2)$$

でなければならず、エネルギー保存則 $dE_1 = -dE_2$ により、熱平衡関係は

$$\frac{d \log W_1}{dE_1} = \frac{d \log W_2}{dE_2} \quad (3)$$

で表される。一方で熱平衡関係は温度 $T^{-1} = dS/dE$ を用いて $T_1 = T_2$ と表されるから、この式は

$$\frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2} \quad (4)$$

と対応しているはずである。状態数は $W = W_1W_2$ 、すなわち $\log W = \log W_1 + \log W_2$ を満たし、エントロピーは相加的な量、 $S = S_1 + S_2$ であることを考慮すると、比例定数を k として、

$$S = k \log W \quad (5)$$

と書くことができるだろう。この係数は、後にボルツマン定数と呼ばれることになる。

この状態の数 (かず) W を数え上げるには状態が連続では無理である (発散する)。Planck は、自身が定式化していた熱力学第 3 法則「 $\lim_{T \rightarrow 0} S = \text{finite}$ 」との関連で、状態に離散的な構造を持ち込まなければならないと考えていた。そこで、放射と共存する振動子 (共鳴子¹) のエネルギーには素量 (量子) があり、状態数を求める際にはその整数倍のエネルギー状態についてだけ数えればよいと仮定した。振動数 ν の振動子のエネルギー量子を ε とし、 $P (= E/\varepsilon)$ 個の量子を N 個の振動子に配分する組み合わせ数

$$W = \frac{(P + N - 1)!}{P!(N - 1)!} \quad (6)$$

を状態数とする。Stirling の公式を用いて $\log W$ を評価し、熱力学の関係式 $dS/dE = 1/T$ により温度を導入すれば、温度 T のときの 1 振動子のエネルギー平均値として以下を得る：

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1} \quad (7)$$

ここで Wien の変位則に照らせば、 ε は振動数 ν に比例していなければならない。これを未定の比例定数を h として $\varepsilon = h\nu$ と置く。こちらの方が、後にプランク定数と呼ばれることになる。

一方 Maxwell の電磁波理論を用いて振動数の分布を求めることにより、エネルギー密度は

$$E(\nu, T)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\bar{\varepsilon}(\nu)d\nu \quad (8)$$

¹ 電磁波については、まだ「エーテル」という、つかみどころのない媒質の振動と見なされていた時代である。この共鳴子と放射のエネルギー密度が等しいことも Planck は示しており、結局のところ電磁波の量子化と読んでも差し支えない。電磁場の自由度にエネルギー等分配則 $\bar{\varepsilon}(\nu) = kT$ を適用したのは、Planck より 5 年後の Jeans であった。

与えられることになる。以上により熱放射スペクトルの公式

$$E(\nu, T)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \left(= \frac{8\pi h T^4}{c^3} \frac{x^3 dx}{e^{bx} - 1}, x = \frac{\nu}{T} \right) \quad (9)$$

が得られる。全エネルギー密度は、積分を実行すれば

$$u(T) = \int_0^\infty E(\nu, T)d\nu = \alpha T^4, \quad \alpha = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3}$$

となる。したがって、Stefan-Boltzmann の法則 $K = \sigma T^4$ の係数は

$$\sigma = \frac{c\alpha}{4} = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} \quad (10)$$

となり、初めて理論的に根拠づけられた。

スペクトルを振動数 ν ではなく波長 $\lambda (= c/\nu)$ の関数の形で書き直せば

$$I(\lambda, T)d\lambda = \frac{8\pi hc}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \frac{d\lambda}{\lambda^5} \quad (11)$$

となる。関数 $x^5/(e^x - 1)$ は $x = 4.965115\dots$ で最大値をとる。したがってスペクトル強度が最大となるピーク位置 λ_{\max} は以下で与えられる：

$$hc/\lambda_{\max} = 4.9651\dots \times kT, \quad \text{あるいは } T\lambda_{\max} = 0.20140\dots \times \frac{hc}{k} \quad (12)$$

2つの未定の定数 h, k は、ピーク位置に関する Lummer-Pringsheim の実測値

$$T\lambda_{\max} = 0.294[\text{cm.deg}] = 2.94 \times 10^{-3}[\text{Km}] \quad (13)$$

および、熱放射量に関する Kurlbaum の値 ($= 100$ と 0 の放射エネルギー $K = \sigma T^4$ の差)²

$$\sigma(373^4 - 273^4) = 7.31 \times 10^5[\text{erg/cm}^2\text{sec}] = 7.31 \times 10^2[\text{W/m}^2] \quad (14)$$

を用いて以下のように評価された ($\sigma = 5.29 \times 10^{-8}[\text{W/K}^4\text{m}^2]$ となる)：

$$k = 1.346 \times 10^{-23}[\text{J/K}], \quad h = 6.55 \times 10^{-34}[\text{Js}] \quad (15)$$

一方、Boltzmann は H 定理から得られる理想気体の平衡状態のマクスウェル分布を用いて

$$S = \omega R \log W, \quad \omega = m/M (= 1/N_A) \quad (16)$$

であることを示していた (m, M は分子の質量とモル当量)。気体と熱放射との共存 (熱平衡) を考えれば、係数は共通であるべきであり

$$\omega R = k \quad (17)$$

であることがわかる。気体定数 $R = 8.315[\text{J/K.mol}]$ を用いれば、アボガドロ数は

$$1/\omega = N_A = 6.175 \times 10^{23} \quad (18)$$

となる。分子の数というのは実測が難しい量であり、粘性係数などから求められていた従来の値に比べて、理論的根拠の質として格段に信頼性の高い値が得られたといえる。

定数 h の意義は、後の Einstein の光量子、Bohr の作用量子 (水素スペクトルの導出) まで確かなものにはならなかった。この時点では、分子運動論に頼らずに k および N_A の値を決めたことの方が意義が大きかったのではないだろうか？

² 漱石の「三四郎」に寺田寅彦とおぼしき野々宮先生が大学の地下室で「光の圧力を測っている」という話が出てくるように、当時の技術としては多分、放射圧の力学的測定から決められたものと思われる。平行光線に垂直な面が受ける放射圧は、完全吸収の場合、エネルギー流 $J [\text{W/m}^2]$ に対して $P = J/c [\text{N/m}^2] = u[\text{J/m}^3]$ である。 c は光速。