Wien の変位則と熱放射スペクトル式

熱放射スペクトルがエネルギー密度 $u(T)$ と同様に温度 T で決まるなら，断熱変化でエネルギー（したがって温度）を変える場合に何が変わるかを考察すれば十分である。

半径 r の球状の空洞の壁を速さ $v = \mathrm{d}r/\mathrm{d}t$ で ゆっくりと 膨張させるとする。完全反射する壁面の内向きの法線に対して角度 θ で入反射する振動数 ν の光は，遠ざかる壁によりドップラ効果

$$\nu' = \frac{c - v\cos\theta}{c + v\cos\theta}\,\nu \simeq \left(1 - \frac{2v\cos\theta}{c}\right)\nu \tag{1}$$

を受ける。（角度の変化は無視する。）反射した光線が次に壁に当たるまでに進む距離は $2r\cos\theta$ であるから，時間 $\mathrm{d}t$ の間に壁面に $c\mathrm{d}t/2r\cos\theta$（回）入反射を繰り返す。したがって空洞の半径が $\mathrm{d}r = v\mathrm{d}t$ だけ膨張する間に振動数が

$$\mathrm{d}\nu = -\frac{2v\cos\theta}{c}\nu \times \frac{c\mathrm{d}t}{2r\cos\theta} = -\frac{\mathrm{d}r}{r}\nu \tag{2}$$

変化する。空洞の体積は $V = 4\pi r^3/3$ であるから

$$\frac{\mathrm{d}\nu}{\nu} = -\frac{\mathrm{d}r}{r} = -\frac{\mathrm{d}V}{3V} \tag{3}$$

したがって，断熱変化では

$$\nu V^{1/3} = \text{constant} \tag{4}$$

となる。一方で，エネルギー密度を $u = U/V$ として，断熱変化では

$$\mathrm{d}U = V\mathrm{d}u + u\mathrm{d}V = -P\mathrm{d}V\ ,\quad P = \frac{u}{3} \tag{5}$$

より

$$\frac{\mathrm{d}u}{u} = -\frac{4}{3}\frac{\mathrm{d}V}{V}\ ,\quad \text{よって}\quad u^{1/4}V^{1/3} = \text{constant} \tag{6}$$

である。(5)，(7) から $V^{1/3}$ を消去して，シュテファン-ボルツマンの法則「$u = \alpha T^4$」を用いると，断熱圧縮して温度を上げるとき

$$\frac{\nu}{T} = \text{constant} \tag{7}$$

が成り立つことになる。つまり，温度 T が s 倍になれば振動数 ν を s 倍して考えればよい。したがって，温度 T における熱放射スペクトルは,

$$E(\nu, T)\mathrm{d}\nu = T^4\varphi(x)\mathrm{d}x\ ,\quad x = \frac{\nu}{T} \tag{8}$$

の形でなければならない。係数 T^4 は，ν について積分したとき

$$u(T) = \int_0^\infty E(\nu, T)\mathrm{d}\nu = T^4\int_0^\infty \varphi(x)\mathrm{d}x = \alpha T^4 \tag{9}$$

が成り立つことを保証するためである。

なお，体積 V の空洞における電磁波の状態密度は，$\bar{\nu} = \nu V^{1/3}$ を用いれば

$$g(\nu, V)\mathrm{d}\nu = \frac{8\pi V}{c^3}\nu^2\mathrm{d}\nu = \frac{8\pi}{c^3}\ \bar{\nu}^2\mathrm{d}\bar{\nu} \tag{10}$$

と，V に依存しない形に書けることからも，$\nu V^{1/3}$ は**断熱不変量**であることがわかる。（断熱変化では，固有状態の分布の構造は不変である。）

放射スペクトル式　熱放射源が仮に気体分子であるとする。分子の速さ v（あるいは運動エネルギー）と，その分子が出す光の波長 λ が１対１で対応しているとすれば，熱放射スペクトルは分子の速度分布則に呼応したものになるであろう。分子の速度分布は Maxwell によって導かれており，絶対温度を T として以下の形になることが分かっていた：

$$\mathrm{e}^{-av^2/T}v^2\mathrm{d}v \tag{11}$$

温度変数 T の入り方を考慮すれば，対応する電磁波のスペクトル分布は

$$\mathrm{e}^{-f(\lambda)/T}F(\lambda)\mathrm{d}\lambda \tag{12}$$

の形になると考えてよいだろう。$f(\lambda)$ は，先ほどの変位則を適用すれば，未定定数を b として

$$f(\lambda)/T = b/\lambda T \tag{13}$$

の形でなければならない。また，Stefan-Boltzmann の法則

$$\int_0^\infty \mathrm{e}^{-b/\lambda T}F(\lambda)\mathrm{d}\lambda \ \propto \ T^4 \tag{14}$$

を満たすとすれば，$F(\lambda) = C/\lambda^5$ の形になる。以上により，温度 T における放射スペクトルは

$$I(\lambda, T)\mathrm{d}\lambda = C\mathrm{e}^{-b/\lambda T}\lambda^{-5}\mathrm{d}\lambda \qquad (C\ \text{は未定の係数}) \tag{15}$$

の形になると考えられる。空洞放射のスペクトルが温度だけで決まるのであれば，これは放射源が気体分子でない，一般的な場合にも適用できるはずである。

この式は波長の長いところでは温度によらないなど，実測からずれたが，波長の短いところではよく合い，全体としては実測に近い形を与えた。Planck は熱力学的考察に基づいてこれを少し修正することにより，波長の全域で実測とよく合う公式を見つけ出し，その理論的根拠を探る中で，**エネルギー量子**の考えに到達した（→ **雑書庫** [225]）。これが量子論の始まりと言われている。

実は，Wien のこのスペクトル式は，別のルートで量子力学にたどり着いた入り口でもあった。後のプランク定数 h とボルツマン定数 k を用いて，これを振動数 $\nu = c/\lambda$ についてのエネルギー分布で書けば，

$$E(\nu, T)\mathrm{d}\nu = Cc^{-4}\ \mathrm{e}^{-h\nu/kT}\nu^3\mathrm{d}\nu \qquad (c\ \text{は光速}) \tag{16}$$

となる。これはエネルギー $h\nu$ をもった粒子気体の Maxwell-Boltzmann 分布の形になっている。実際，Einstein はエネルギーの揺らぎを求めることにより，この分布は空洞中の熱放射が独立な粒子の集まりであるとした場合に対応することを示し，**光量子**仮説に行き着いた。光電効果を説明するために光量子を導入したのではなく，この熱・統計力学的な結論を光電効果に応用してみたというのが真相である。光量子は，Planck のエネルギー量子と違って，光そのものの粒子的な性格 – 光子 – を予測するものであり，こちらの方が量子力学の本格的な始まりであった。

（特殊相対性理論もそうではあるが）Einstein は，このように光の歴史に深く関わっている。ノーベル賞の対象になったのは彼の代名詞とも言える特殊・一般相対性理論ではなく，光電効果の解明である。その他にも Bohr の水素原子模型により原子と光の関係が明らかになってきた段階で，誘導放出という概念を提唱し，全く趣の違う方法で Planck の振動子の式を導いている。―― 原子の２つの準位を E_0，E_1 とし，エネルギー $h\nu = E_1 - E_0$ の光子と原子の集団を考える。光子が基底状態の原子にぶつかると，原子は光子を吸収して励起状態に移る。励起状態は不安定で，気まぐれに光子を放出し基底状態に移る（**自然放出**）。また，相互作用の対称性により，励起状態の原子に光子がぶつかると，やはり原子は刺激されて基底状態に移る。このとき同じ光子を１個放出（**誘導放出**）するため，光子は増殖する。熱平衡状態では光子の吸収と，自然・誘導をあわせた放出が釣り合うと考えて光子の密度を求めると，Planck の式と同じ形になる。誘導放出を考慮しないとき（$h\nu \gg kT$ のとき）は，Wien の形になる。誘導放出は，後にレーザーのメカニズムにおいて不可欠の要素になるなど，今日でも応用光学の分野で重要な役割をはたしている。

誘導放出　エネルギー準位 E_0，E_1 の原子の密度をそれぞれ N_0，N_1，光子の密度を n とするとき，基底状態から励起状態に移る遷移確率（衝突頻度に比例）は，n と N_0 に比例し

$$W_{01} = BnN_0 \tag{17}$$

とりあえず，自然放出により励起状態から気まぐれに基底状態に移る遷移確率は，N_1 に比例し

$$W_{10} = AN_1 \tag{18}$$

である。A，B は温度にはよらない定数である。しかしながら放射の量子論に基づいて遷移確率を計算すると，相互作用の対称性により，光子の衝突により逆に励起状態から基底状態に移る遷移確率（誘導放出）が存在しなければならず，正しくは

$$W_{10} = AN_1 + B'nN_1 \tag{19}$$

となる。係数は対称性から $B' = B$ であることが示される。

熱平衡状態では遷移確率の「詳細釣り合い」$W_{01} = W_{10}$ が成り立つとすれば

$$(A + Bn)N_1 = BnN_0 \tag{20}$$

したがって

$$n = \frac{A}{B}\ \frac{N_1}{N_0 - N_1} \tag{21}$$

でなければならない。温度を T とすれば，熱平衡状態では原子の分布については

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{\mathrm{e}^{-E_1/kT}}{\mathrm{e}^{-E_0/kT}} = \mathrm{e}^{-h\nu/kT} \tag{22}$$

が成り立っており，

$$n = \frac{A}{B}\ \frac{1}{\mathrm{e}^{h\nu/kT} - 1} \tag{23}$$

と Planck の振動子の平均値の式になる。これは他の任意の組み合わせのエネルギー準位間にも適用され，A/B は振動数にはよらない。なお，誘導放射がなければ（$B' = 0$），あるいは $h\nu \gg kT$ が成り立つときは

$$n = \frac{A}{B}\ \mathrm{e}^{-h\nu/kT} \tag{24}$$

と，Wien の式になることも明白である。

Planck の理論における架空の「共鳴子」を実在の原子としたことになるが，これから連続スペクトルの Planck 分布をどのように説明するかは難しい。少なくとも Wien の式と Planck の式との対応を示唆している点では興味深い。