0.1 Planck の公式

黒体輻射のエネルギー強度に関する公式として Planck の輻射公式がある。統計力学における導出はあるが、量子力学による導出とその物理的な意味について考える。

物体がエネルギーを放出する時、光子を放出する。熱平衡状態にあるというのはこの光子の放出量と吸収量が等しいことである。熱平衡状態にある光子の運動量 k に対する状態数密度を $\bar{n}_\lambda(k)$ として、その式を求める。

光子の吸収過程と放出過程を考える。$\bar{n}(k) \to \bar{n}(k)-1$ の吸収について

$$\begin{aligned}\mathcal{M}_{fi} &= \langle f| \left(-\frac{e}{m}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A}\right)|i\rangle \\ &= \langle \bar{n}(k)-1| \left(-\frac{e}{m}\right)\boldsymbol{p}\cdot\left(\sum_{\lambda',\boldsymbol{k}'}\frac{1}{\sqrt{2\omega_k V}}\boldsymbol{\varepsilon}_{\lambda'}(\boldsymbol{k})c_{\lambda'}(\boldsymbol{k}')e^{-ikx}\right)|\bar{n}_\lambda(k)\rangle \\ &= \langle \bar{n}(k)-1| \left(-\frac{e}{m}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{2\omega_k V}}(\boldsymbol{\varepsilon}_\lambda(\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{p})e^{-ikx}\sqrt{\bar{n}_\lambda(k)}\right)|\bar{n}(k)-1\rangle\end{aligned}$$

これにより、

$$|\mathcal{M}_{fi}|^2 = \frac{e^2}{m^2}\frac{1}{2\omega_k V}(\boldsymbol{\varepsilon}_\lambda(k)\cdot\boldsymbol{p})^2\bar{n}(k)$$

となる。吸収についての単位時間あたりの反応率は、

$$\begin{aligned}dw_{absorption} &= 2\pi\frac{e^2}{m^2}\frac{1}{2\omega_k V}\frac{1}{2}\sum_\lambda(\boldsymbol{\varepsilon}_{\lambda,\boldsymbol{k}}\cdot\boldsymbol{p})^2\bar{n}(k)V\frac{k^2dkd\Omega}{(2\pi)^3} \\ &= \frac{k^2dkd\Omega}{(2\pi)^2}\frac{e^2}{m^2}\frac{1}{4}\sum_\lambda(\boldsymbol{\varepsilon}_{\lambda,\boldsymbol{k}}\cdot\boldsymbol{p})^2\bar{n}(k)\end{aligned}$$

また、放出について

$$dw_{emission} = \frac{k^2dkd\Omega}{(2\pi)^2}\frac{e^2}{m^2}\frac{1}{4}\sum_\lambda(\boldsymbol{\varepsilon}_{\lambda,\boldsymbol{k}}\cdot\boldsymbol{p})^2(\bar{n}(k)+1) \tag{1}$$

となるので、吸収と放出の確率の比率は

$$\frac{dw_{emi}(\bar{n}\to\bar{n}+1)}{dw_{abs}(\bar{n}\to\bar{n}-1)} = \frac{\bar{n}+1}{\bar{n}} \tag{2}$$

と求まる。

2 つの状態の準位を $\mathcal{E}_m, \mathcal{E}_n, (\mathcal{E}_m > \mathcal{E}_n)$ とすると、平衡状態の両者の存在確率は

$$\frac{\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_m}{k_BT}\right)}{\sum_i\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_i}{k_BT}\right)},\quad \frac{\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_n}{k_BT}\right)}{\sum_i\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_i}{k_BT}\right)}$$

となる。このとき、熱平衡状態を表す式は

$$w_{emission}\exp(-\beta\mathcal{E}_m) = w_{absorption}\exp(-\beta\mathcal{E}_n)$$

である。左辺は高いエネルギー状態に対する単位時間あたりの光子の放出数を表し、右辺は低いエネルギー状態に対して吸収が起こる確率を表している。これにより、

$$\begin{aligned}&\frac{w_{emi}}{w_{abs}} = \exp(\beta(\mathcal{E}_m-\mathcal{E}_n)) \\ \Leftrightarrow\ &\frac{\bar{n}+1}{\bar{n}} = \exp\{\beta(\mathcal{E}_m-\mathcal{E}_n)\} = \exp(\beta k)\end{aligned}$$

がもとまる。$\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n$ は光子 1 個分のエネルギーの変化であり、$\Delta\mathcal{E} = \hbar\omega_k$ である。故に、状態数密度は

$$\bar{n}(k) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_k} - 1} \tag{3}$$

が求まる。

角振動数 $\omega \sim \omega + d\omega$ にある状態のエネルギーを求める。放射の全エネルギーは、終状態についての和をとり、

$$\begin{aligned}
E &= \sum_\lambda \int d^3\boldsymbol{n}\hbar\omega\bar{n}(k) \\
&= \sum_\lambda \int d^3\boldsymbol{k}\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \hbar\omega\bar{n}(k) \\
&= 2\int_0^\infty dk k^2 4\pi\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \hbar\omega\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT} - 1} \\
&= \int_0^\infty dk k^2 8\pi\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT} - 1}
\end{aligned}$$

したがって、光子の放射強度 (エネルギー密度) は $\omega = ck$ を用いて

$$\begin{aligned}
U(\omega)d\omega &= dk k^2 8\pi\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT} - 1} \\
&= d\omega\frac{\omega^2}{c^3}8\pi\frac{V}{(2\pi)^3}\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT} - 1} \\
&= \frac{8\pi\hbar V}{c^3}\left(\frac{\omega}{2\pi}\right)^3\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT} - 1}d\omega
\end{aligned}$$

以上より、周波数 $\nu \sim \nu + d\nu$ にある放射強度は

$$\begin{aligned}
U(\nu) &= U(\omega)\frac{d\omega}{d\nu} \\
&= \frac{8\pi\hbar V}{c^3}\nu^3\frac{1}{e^{h\nu/k_BT} - 1}2\pi \\
&= \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}V\frac{1}{e^{h\nu/k_BT} - 1}
\end{aligned}$$

と求められる。したがって、Planck の公式

$$U(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}V\frac{1}{e^{h\nu/k_BT} - 1} \tag{4}$$

が求められた。