１章　量子論の夜明け

１．１　黒体輻射　black body radiation

レーリー - ジーンズの法則

$$d\rho(\nu,T) = \rho_\nu(T)\,d\nu = \frac{8\pi k_B T}{c^3}\nu^2\,d\nu \qquad (1.1)$$

$\rho_\nu(T)\,d\nu$	振動数νと $\nu + d\nu$ 間の輻射エネルギー密度	
k_B	ボルツマン定数	$1.3806505 \cdot 10^{-23}$ **JK**$^{-1}$
T	絶対温度	**K**
c	光速	$2.99792458 \cdot 10^{8}$ **m/s**

エネルギーは各振動子に対して均等に割り当てている、この式は実際の分布を反映できない、低振動数でのみで実際の分布に一致する。

１．２　黒体輻射に対するプランクの分布則

$$d\rho(\nu,T) = \rho_\nu(T)\,d\nu = \frac{8\pi h}{c^3}\frac{\nu^3\,d\nu}{e^{h\nu/k_B T}-1} \qquad (1.2)$$

h	プランク定数	$6.6260693 \cdot 10^{-34}$ **Js**

プランクの分布則を求める

振動子のエネルギーはとびとびの値を持ちボルツマン分布をしている

$$E = nh\nu \qquad n = 0, 1, 2, \cdots \qquad (1.2a)$$

平均エネルギーは

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu\, e^{-nh\nu/k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/k_B T}} = \frac{h\nu\sum_{n=0}^{\infty} n\, e^{nx}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{nx}} \qquad (1.2b)$$

ここでは $x = -h\nu / k_B T$ とおいた。

分子は分母の微分した形であるから

$\frac{d}{dx}\log\left(f(x)\right) = \frac{f'(x)}{f(x)}$ の関係を用いると

$$\bar{E} = h\nu\frac{d}{dx}\log\left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{nx}\right) = h\nu\frac{d}{dx}\log\left(\frac{1}{1-e^x}\right)$$

$$= h\nu\,(1-e^x)\frac{e^x}{(1-e^x)^2} = h\nu\frac{e^x}{1-e^x}$$

$$= h\nu\frac{1}{e^{-x}-1} = h\nu\frac{1}{e^{h\nu/k_B T}-1}$$

$\frac{d}{dx}\log\left(\frac{1}{1-e^x}\right) = \frac{d}{dx}\left\{\log 1 - \log(1-e^x)\right\} = \frac{e^x}{1-e^x}$　とする方が簡単か？

別解

$e^{nx} = e^{xn} = X^n$ とおいて無限等比級数の和を用いる。

分母　$\displaystyle\sum_{n=0}^{\infty} X^n = (1 + X + X^2 + \cdots) = \frac{1}{1 - X}$

分子　$\displaystyle\sum_{n=0}^{\infty} n X^n = X(1 + 2X + 3X^2 + 4X^3 + \cdots)$

$$= X(1 + X + X^2 + \cdots)(1 + X + X^2 + \cdots)$$

$$= X\frac{1}{(1 - X)^2}$$

これより

$$\bar{E} = h\nu \frac{X}{(1 - X)^2}\left(\frac{1}{1 - X}\right)^{-1} = h\nu \frac{X}{1 - X} = h\nu \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

輻射状態密度はレーリー - ジーンズと同じととると

$$\rho_\nu(T)\,d\nu = \frac{8\pi}{c^3}\nu^2 h\nu \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1}\,d\nu = \frac{8\pi h}{c^3}\frac{\nu^3\,d\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

が得られる。

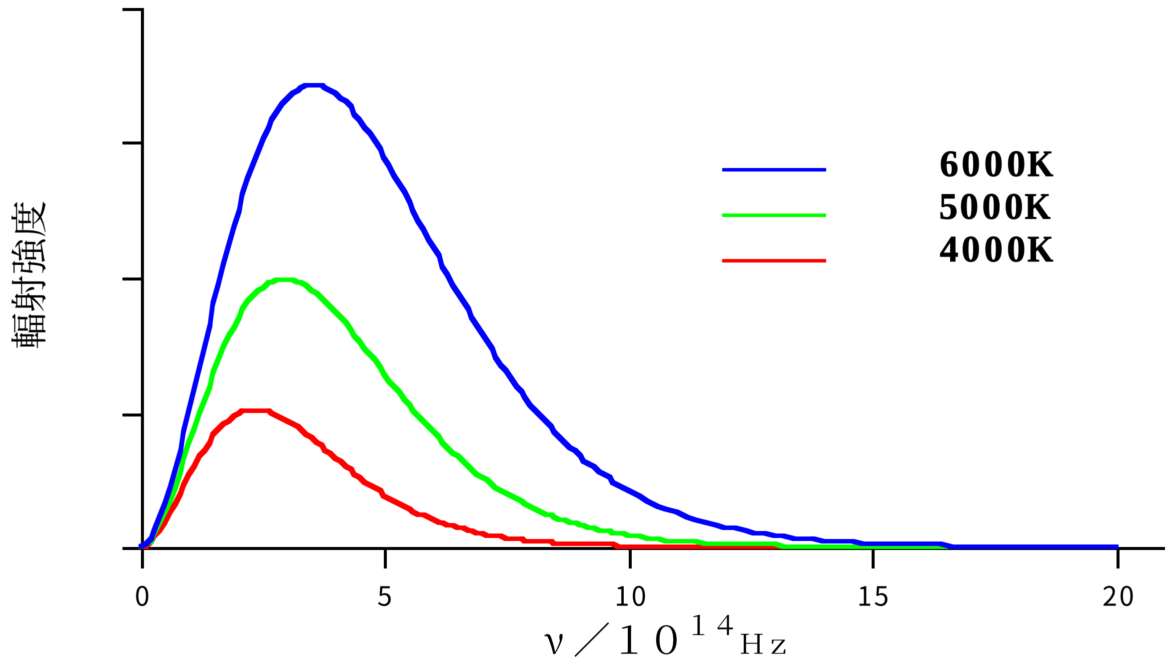


図１．１　黒体輻射強度のスペクトル分布の振動数依存性

プランクの分布則の波長依存性

$\nu = c / \lambda$ を微分して $d\nu = -(c/\lambda^2)\,d\lambda$ これらを（1.2）式に代入してプランクの分布則を波長で表わすと

$$d\rho(\lambda,T) = \rho_\lambda(T)\,d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\frac{d\lambda}{e^{hc/\lambda k_B T}-1} \quad (1.3)$$

を得る。

輻射強度が最大となる波長は、ここで変数 x を指数部に導入して（1.3）式の極値を求める

$$x = hc/\lambda k_B T \quad (1.3a)$$

この微分は次のようになる

$$\frac{dx}{d\lambda} = -hc/\lambda^2 k_B T = -x/\lambda$$

これらの関係を用いて ρ_λ を λ で微分すると

$$\frac{d}{d\lambda}\rho_\lambda(T) = 8\pi hc\left\{\frac{-5}{\lambda^6}\frac{1}{e^x-1} + \frac{1}{\lambda^5}\frac{-e^x\dfrac{dx}{d\lambda}}{\left(e^x-1\right)^2}\right\}$$

$$= 8\pi hc\,\frac{1}{\lambda^6}\frac{1}{e^x-1}\left\{-5+\lambda\frac{-e^x\dfrac{-x}{\lambda}}{e^x-1}\right\} = 0$$

を得る。カッコ内を整理して次の結果を得る。

$$(x-5)e^x + 5 = 0 \;,\quad \times e^{-x}/5 \;\rightarrow\; e^{-x} + x/5 - 1 = 0$$

この式を Newton-Raphson 法を用いて解を求める。解くべき式とその１次微分は次のようになる。

$$f(x) = e^{-x} + x/5 - 1, \quad f'(x) = 0.2 - e^{-x} \quad (1.3b, 1.3c)$$

近似解は次式で表せる。

$$x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)} \quad (1.3d)$$

主発点を５として解いてみる

$x_0 = 5,\; e^{-5} = 0.00674$ を（1.3b , 1.3c, 1.3d）に代入して

$$x_1 = 5 - \frac{0.00674 + 5/5 - 1}{0.2 - 0.00674} \doteq 5 - 0.0349 = 4.9651$$

$$f(x_1) = e^{-4.9651} + 4.9651/5 - 1 = 0.00698 - 0.00698 = 0$$

を得る。（1.3a）式に結果を代入して

$$\lambda_{max}T = \frac{hc}{xk_B} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \times 2.998 \cdot 10^{8}}{4.965 \times 1.381 \cdot 10^{-23}} \qquad (1.5)$$

$$\lambda_{max}T = 2.897 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{m{\cdot}K}$$

が得られた。この結果はウイーンの変位則として知られている経験則に一致する。

ウイーンの変位則

$$\lambda_{max}T = 2.90 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{m{\cdot}K} \qquad (1.4)$$

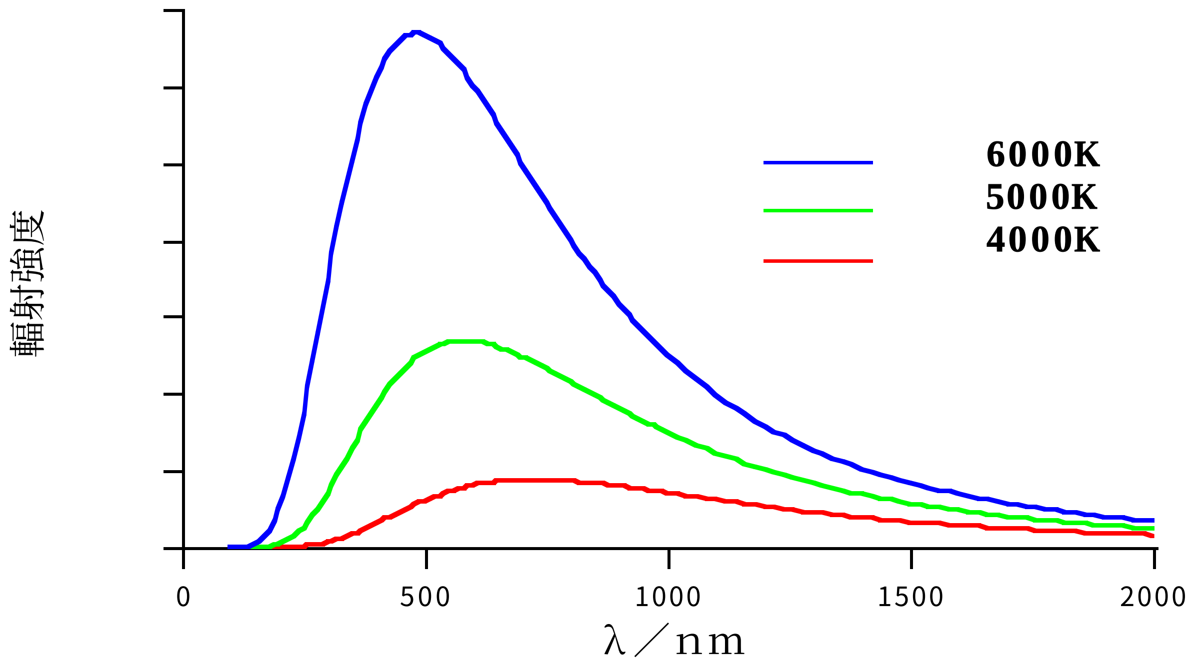


図１．２　黒体輻射強度のスペクトル分布の波長依存性

１．３　光電効果

Einstein 光量子仮説

電磁波照射で放出される光電子の運動エネルギーは入射光のエネルギーから電子を抜き取るのに必要な最小のエネルギーϕを引いた値に等しい

$$KE = \frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \phi \qquad (1.6)$$

ϕ　　仕事関数

$h\nu - \phi \geq 0$ であるので $\nu \geq \phi / h$ であり、電子放出のしきい振動数は

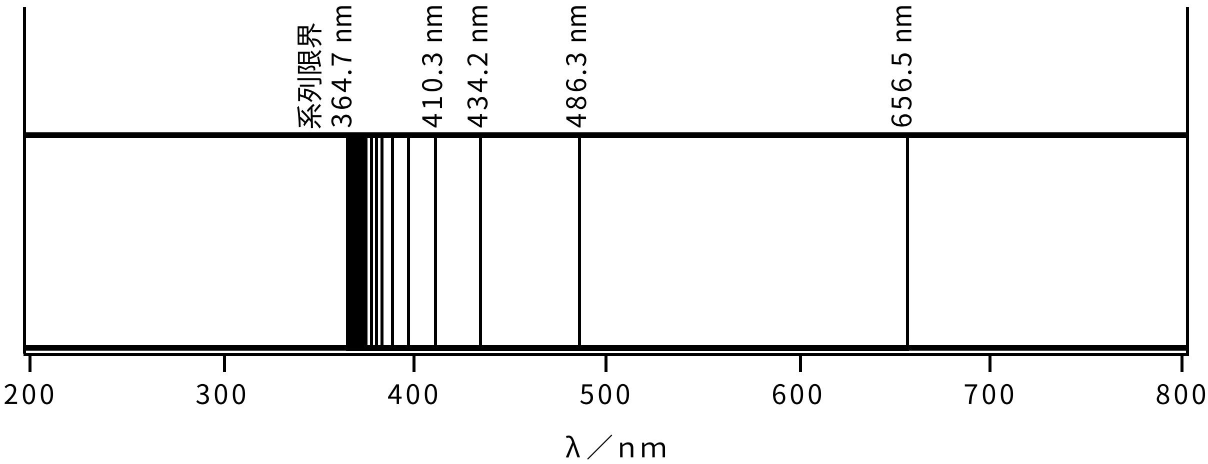
$$\nu_0 = \phi / h \qquad (1.7)$$

となる。

１．４　水素原子のスペクトル

原子　放電により発光　輝線スペクトルを示す

水素原子　可視〜近紫外に一連の発光スペクトルを示す



水素原子の発光スペクトル　バルマー系列（紫外〜可視）

バルマーの解析

$$\nu = 8.2202 \cdot 10^{14}\left(1 - \frac{4}{n^2}\right)\ \mathrm{Hz} \quad n = 3, 4, 5 \cdots$$

分光学では波数が用いられる $\tilde{\nu} = 1 / \lambda = \nu / c$ これは１m当りの波の数を表すが昔から１ｃm当りの波の数がよく使われている。これを用いるとバルマーの式は次のように表せる。

$$\tilde{\nu} = 109680 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)\ \mathrm{cm}^{-1} \quad n = 3, 4, 5 \cdots \qquad (1.9)$$

１．５　リュドベリの式

水素はバルマー系列のほか真空紫外領域（ライマン系列）や赤外領域（パッシェン、ブラケット系列）にも一連の輝線スペクトルを示す。これらのスペクトルはリュドベリによって説明された。

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 109680 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)\ \mathrm{cm}^{-1} \quad n_2 > n_1 \qquad (1.10)$$

これをリュドベリの式といい、この定数部分をリュドベリ定数 R_H という。

1.10 式は次のように書かれる。

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (1.11)$$

n_1 : 1, 2, 3, 4 の順にライマン、バルマー、パッシェン、ブラケット各系列を表す。

$n_2 \longrightarrow \infty$ の時各系列の限界波数を示す。

$$R_H = 109737.315 \cdots \quad \mathrm{cm}^{-1}$$