

2024年11月10日（日）

修正 2025年 8 月 5 日（火）

黒体放射から光子へ

富永 昭

目 次

1. 火男	3
2. 熱放射	5
2.1 フラウンホーファー線と炎色反応	5
2.2 黒体とキルヒホッフの放射法則	6
3. 気体分子運動論からマクスウェル分布へ	9
3.1 気体分子運動論	9
3.2 マクスウェル分布	10
4. 示量性状態量としてのエントロピー	16
4.1 孤立系のエントロピー増大則	16
4.2 孤立系のボルツマンの関係式	16
5. 平衡状態の熱力学	24
6. ボルツマンの1884年論文	26
6.1 シュテファン・ボルツマンの法則	26
6.2 黒体放射のスペクトル密度	28
7. ヴィーン	30
7.1 ヴィーンの変位則	30
7.2 ヴィーンのスペクトル分布	35
8. プランク	39
8.1 光の波動性と粒子性	39
8.2 プランクの放射論	40
8.3 レイリー卿の見解	43
8.4 プランクの放射式	44
8.5 エネルギー量子仮説	45
9. アインシュタイン	49
9.1 光電効果：光量子仮説	50
9.2 固体の比熱	51
9.3 ボーアの原子模型	53
9.4 基本概念としての光子（フォトン）	54
10. 素粒子	62

1. 火男

火を使う生物は人類だけでしょう。加熱処理することで食用に適する食材が増えただけでなく、食の安全性も高まったでしょう。

メソポタミアなどの日干し煉瓦は火を使うことで焼成煉瓦となり、煉瓦建築が進歩した。メソポタミアと中国では石器時代の次に青銅器時代がある。青銅器時代は金属冶金の始まりです。溶融炉や溶融金属を入れる器の製作にも焼成煉瓦が役立ったでしょう。

日本では石器時代の次が縄文式時代でした。土器は胎土を整形してから、乾燥し、加熱処理したものです。縄文式土器と弥生式土器は土師器（はじき）です。

土師器は、野焼きもしくは小さな焼成坑を地面に掘って焼成する。焼成坑は密閉性が低いので酸素の供給がなされて酸化焰焼成になるだけでなく焼成温度が800~900℃です。胎土に含まれていた鉄が酸化鉄となって赤みを帯びる。焼成温度が高くなるにつれて赤みが強くなる。

さらに焼成温度を上げるには放射熱の流出を妨げる必要がある。古墳時代から土師器に混ざって出現する須恵器は、土師器よりも硬い。須恵器の焼成には窠窯（あなかま）と呼ばれる地下式あるいは半地下式の登り窯を使う。窠窯では1100℃以上の高い焼成温度が可能だけでなく、還元焰焼成となるので、須恵器の色は青灰色です。登り窯は後の反射炉の原型です。

窯（あるいは炉）と（薪から木炭や石炭へ）燃料の進歩は鉄器時代をもたらした。18世紀末にイギリスで始まった産業革命では、蒸気機関が石炭や鉄鉱石の採掘に貢献しただけでなく、掘り出した石炭は鉄鉱石から鉄を取り出す熔鉱炉の熱源として使われ、この鉄鋼が蒸気機関の構造材料になった。1889年に竣工したエッフェル塔は建築の構造材料としての鉄鋼の象徴だった。

里神楽に登場するひょっとこの面のすぼめて曲げたような口は竈（かまど）の火を火吹き竹で吹く火男の口を想起させるので、ひょっとこは火男がなまったとの説がある。この意味で、ひょっとこは竈の神です。

さらに、ひょっとこの面には左右の目の大きさが極端に異なる物が多い。窠窯に始まる窯（あるいは炉）の温度管理の手段は炉壁に開けた小さな孔を透して見える窯（あるいは炉）の内壁の色でした。長時間にわたり炉の内壁を観察し続けた火男は目を痛め、失明したことでしょう。失明して一つ目になった火男は炉の温度管理技術者の職業病の表現で

しょう。鍛冶・製鉄の神である「天目一箇神」（あめのまひとつのかみ）の「目一箇」は「一つ目」を意味するので、ひょっとこは鍛冶・製鉄の神だという説がある。ギリシャ神話のキュクロプスは卓越した鍛冶技術を持つ単眼の巨人です。

2. 熱放射

熱エネルギーが伝わる方法の一つに放射伝熱がある。寒い冬でも、太陽光を浴びると暖かく感じるし、快晴の夜は放射冷却で冷える。

全ての物体はその温度に対応した熱放射を放射する。放射強度は物体の温度に依存する。温度の異なる物体の間では、差し引き、高温物体から低温物体へ放射伝熱があるので、放射強度は物体の温度の増加関数です。物体は熱放射を放射するだけでなく他の物体からの熱放射を吸収する。物体による熱放射の吸収率と放射率は、いずれも、熱放射の周波数と物体の温度とに依存するが、「同一温度かつ同一周波数では物体による吸収率と放射率とは等しい」。

可視光線のスペクトルについてはニュートン (Isaac Newton、1642-1727年) のプリズム分光以来いくつかの断片的な研究がある。ハーシェル (Frederick W. Herschel、1738-1822年) による赤外線の見つけ出し (1800年) とリッター (Johann W. Ritter、1776-1810年) による紫外線の見つけ出し (1801年) は、可視光以外の光の存在を示したという意味で、熱放射スペクトルの先駆的研究です。

2.1 フラウンホーファー線と炎色反応

フラウンホーファー (Joseph von Fraunhofer、1787-1826年) は大気を透過してきた太陽光スペクトルに約700本の暗線を報告した (1814年) 。この暗線はフラウンホーファー線と呼ばれている。フラウンホーファー線の存在は太陽光という背景放射を認識させた。

アルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素を含む試料を炎で熱すると各元素に固有の炎色が観測できる。これが炎色反応です。炎色のスペクトルには試料に含まれる元素固有の輝線が含まれている。炎色反応は花火の色でなじみ深い。花火を楽しむのは夜です。炎色反応の輝線を観測するには暗い背景が必要です。

フラウンホーファー線と炎色反応の輝線とは特別な関係がある。フラウンホーファー線の暗線を炎色反応の輝線と対応させることで、大気中の微量元素が特定出来る。炎色反応では例えばナトリウムイオンは黄色の放射をよく放射する。白色光を背景放射としてナトリウムイオンを含む炎を観測すると、黄色が暗線として観測される。ナトリウムイオンは背景放射に含まれる黄色の放射をよく吸収する。

2.2 黒体とキルヒホッフの放射法則

ブンゼン (Robert W. Bunsen、1811-1899年) とともに炎色反応の分光学的研究を行っていたキルヒホッフ (Gustav R. Kirchhoff、1824-87年) は、暗線であるフラウンホーファー線と輝線である炎色反応の背景放射に注目し、黒体や白体の概念を提唱した。

透過が無視できるほど分厚い物体に入射した光線はその一部分が吸収され残りが反射される：吸収率と反射率との和は1です。通常の物体は、吸収率 (=放射率) は1以下の正であり、灰色体と呼ばれる。灰色体のうちで、振動数に依らず、吸収率 (=放射率) が1に等しい仮想的物体を黒体と呼ぶ。黒体の反射率は0です。振動数に依らず、吸収率 (=放射率) が0に等しく完全乱反射する仮想的物体が白体です。白体の反射率は1です。

内壁が黒体 (あるいは灰色体) で出来ている黒体空洞と内壁が白体で出来ている白体空洞とを想定する。黒体空洞を満たす空洞放射は黒体放射です。白体空洞でも、その内部に小さい黒体 (あるいは灰色体) が入っている場合には、黒体放射で満たされる。黒体空洞と白体空洞とが小さな孔で連結したダンベル状の空洞では、白体空洞の内部も黒体放射で満たされる。

黒体放射の源は黒体 (あるいは灰色体) です。黒体 (あるいは灰色体) が空洞内に存在しない白体空洞の空洞放射は黒体放射とは異なる可能性がある。黒体放射の単位体積当たりのエネルギー (以後エネルギー密度と略記) は黒体 (あるいは灰色体) の温度 T のみに依存するが、白体は吸収・放射しないので白体の温度は無意味です。

フラウンホーファー線や炎色反応の背景放射は黒体放射の例です。室温の壁に囲まれた実験室には温度300K程度の黒体放射が存在する。ブンゼンバーナー炎の中のイオンの温度は1300K程度でしょう。炎色反応では300K程度の黒体放射を背景放射として1300K程度のイオンが放射する輝線スペクトルが観測される。フラウンホーファー線は数千度の太陽からの黒体放射を背景放射として室温程度のイオンが吸収する暗線が観測される。

黒体放射を観測することは黒体が放射する放射エネルギーを検出することです。キルヒホッフはキルヒホッフの放射法則「黒体放射の単位体積当たりのエネルギー (以後エネルギー密度と略記) は、空洞の体積 V に依らず、黒体の温度 T だけに依存する」を提唱した (1859年)。さらに、翌1860年論文では、キルヒホッフの放射法則を熱力学第一法則の顕れとした。

光には粒子的側面と波動的側面との両面がある。幾何光学で重要な光線という言葉は光の粒子性を示している。ニュートンリングや二重スリットによる干渉効果は光の波動性を示している。

光速は粒子的描像に基づく光速と波動的描像に基づく光速とがある。真空中では二つの光速は等しいとされている。粒子的描像に基づく光速測定は18世紀初頭から19世紀中頃まで続いた。

波にはその伝搬速度と波長と振動数との間に分散関係という名の特別の関係がある。波長は干渉現象を使うと測定できる。波動的描像に基づく光速と粒子的描像に基づく光速と同じなら波動的描像に基づく光の振動数も推定できる。

黒体放射のスペクトル分布という発想は光の波動性に基づく発想です。

こうして、黒体放射の研究は黒体空洞のエネルギー密度の温度依存性とスペクトル分布とに絞られた。

キルヒホッフの放射法則（1859年）以前に、クラウジウス（Rudolf J. E. Clausius、1822-88年）は熱力学第二法則をクラウジウスの不等式として定式化した（1854年）。クラウジウスの不等式はエントロピー流増大則です。

非平衡状態を含む熱力学議論では、質量保存則だけでなく、移動量（エネルギー流密度やエントロピー流密度）と生成量（エネルギー生成とエントロピー生成）と単位体積当たりの示量性状態量とが重要です。

非平衡状態を含む熱力学の第一法則と第二法則とはいずれも生成量に関わる経験則です。熱力学第一法則はエネルギー生成の値がゼロであることを主張する経験則であり、熱力学第二法則はエントロピー生成が正またはゼロであることを主張する経験則です。

非平衡定常状態の熱力学では移動量と生成量とが重要です。非平衡定常状態では示量性状態量が時刻に依らないが、移動量とエントロピー生成が有限だからです。

平衡状態の熱力学では示量性状態量の間の関係だけを議論する。平衡状態では移動量も生成量もその値がゼロの定常状態だからです。

キルヒホッフの放射法則（1859年）から35年間の物理学の発展は目覚ましい。クラウジウスやマクスウェル（James C. Maxwell、1831-79年）による気体分子運動論が進展してマクスウェル分布（1864年）が発表された。このことについては「3. 気体分子運動論かマクスウェル分布へ」で述べる。

マクスウェル分布（1864年）の翌年にはクラウジウスにより示量性状態量としてのエントロピーの導入（1865年）が行われ、孤立系のエントロピー増大則も報告された。ボルツマン（Ludwig E. Boltzmann、1844-1906年）によるマクスウェル分布の確率論的解釈（1872年）とエントロピーと孤立系のエントロピー増大則の確率論的解釈（1877年）とはその後の統計力学の基本となった。このことについては「4. 示量性状態量としてのエントロピー」で述べる。

マクスウェルの電磁気学の完成（1865年）とポインティングによる電磁気学の力学化の完成（1884年）なども重要です。

エネルギー密度の温度依存性についてはシュテファンの経験則（1879年）を電磁気学と平衡状態の熱力学を駆使したボルツマンの理論が提出されて、シュテファン・ボルツマンの法則（1884年）となった。シュテファン・ボルツマンの法則については「6. ボルツマンの1884年論文」で述べる。

黒体放射のスペクトル分布の研究が進み始めたのは、19世紀末のことです。ウィーンの変位則（1893年）を発表したウィーンは根拠薄弱なウィーンのスぺクトル分布（1896年）を提案した。このスペクトル分布は後の実験結果と合わない。このことについては「7. ウィーン」で述べる。

プランク（Max K. E. L. Planck、1858-1947年）は共鳴子を導入してスペクトル分布を研究したが、その結果（1899~1900年）はウィーンのスぺクトル分布と同じだった。レイリー卿（John W. Strutt, 3rd Baron Rayleigh、1842-1919年）は古典統計力学の立場からウィーンのスぺクトル分布を批判した。

まともなスペクトル分布は、プランクが最新の実験データを表現する最も簡単な実験式として発表したプランクの放射式（1900年）です。この放射式は、エネルギー量子を仮定しKomplexionを使って議論することで初めて導出された（1900-01年）ので、量子統計力学の出発点となった。プランクの放射式については「8. プランク」で述べる。

「9. アインシュタイン」はエネルギー量子を一般化して光子へと辿りつく過程を述べる。「10. 素粒子」は付録です。

3. 気体分子運動論からマクスウェル分布へ

17世紀に質点の運動を記述することから始まった力学は、剛体の運動を記述する剛体の力学を経由して、18世紀には連続体の力学へと変化した。連続体の力学には弾性体の変形を扱う力学と仮想的理想流体の運動を扱う流体力学とがある。つまり、力学は粒子的描像から連続体的描像へと発展した。

力学には温度概念が欠けているが、弾性体論の弾性定数は温度に依存する。19世紀には流体力学の対象は仮想的完全流体から現実の流体に変化した。現実の流体の性質は温度にも依存する。連続体的描像へと発展した力学にとっては温度は扱いにくい概念です。

19世紀の熱力学では温度概念が重要です。粒子的描像が貧弱で連続体的描像が強い熱力学は巨視的現象論の一つとされている。

3.1 気体分子運動論

質点の力学が質点系の力学となることで剛体の力学となった。物体は物質粒子から構成されているとする粒子論者は物体の性質を物質粒子の運動として理解しようとする。粒子的描像に基づいて気体の性質を力学的に説明しようとするのが気体分子運動論です。気体分子運動論では、容器の中の気体を気体分子の集まりと見做し、全体としては静止している気体でも、個々の気体分子は無秩序な運動をしていると考える。

初期の気体分子運動論では、気体分子を質点とし、気体分子の速度分布が考慮されていない。気体分子の運動量の大きさ（従って速さ）の平均に着目することでボイルの法則（1662年）を理解し、理想気体の状態方程式を理解するために、気体分子の運動エネルギーの平均は温度 T に比例すると仮定した。言い換えると、気体分子運動論に温度概念を持ち込むために気体分子の運動エネルギーという力学概念を使って温度 T を定義した。気体分子運動論にとっては、気体分子の運動エネルギーの平均が重要です。

熱力学第二法則の確立後に、クラウジウス（Rudolf. J. E. Clausius, 1822-88年）は気体分子運動論の研究に向かった。

気体分子運動論におけるクラウジウスの功績は二つある。クラウジウスは、気体の比熱比が単原子分子と多原子分子とでは異なることを理解するために、気体分子は、質点ではなくて、「大きさと内部自由度（振動や自転など）」を持つとした（1857年）。これがクラウジウスの最初の功績です。さらに、気体の圧力から推定される気体分子の速さが拡

散速度から推定される気体分子の速さに比べて桁違いに大きいことに着目したクラウジウスは、気体分子間の衝突を考慮して平均自由行程という概念を導入した（1858年）。これがクラウジウスの二つ目の功績です。

気体分子運動論では気体を閉じ込めている容器の大きさが平均自由行程に比べて充分大きい場合を議論する。平均自由行程は気体の粘性係数や熱伝導度を議論するのに役立った。平均自由行程を気体分子の速さの平均で割ったモノが平均自由時間です。

後に「流体力学的議論の代表的長さは平均自由行程よりも充分長くなければならない」と主張したクヌーセン（Martin H. C. Knudsen、1871-1949年）が指摘したように、代表的長さが平均自由行程と同程度か平均自由行程よりも短い場合には、流体力学ではなくて、気体分子運動論を使う必要がある。気体分子運動論の応用としてクヌーセン真空計という絶対圧力計を作った。余談ですが、後の魔法瓶で馴染みの真空断熱は真空槽の厚さを、残留気体の平均自由行程よりも充分短くすることにより実現される。

大きさのある気体分子間の衝突を考慮すると、衝突により気体分子の速さも運動方向も様々になる。多数の気体分子の中で速さが v と $v + dv$ の間にある気体分子の占める割合を

$$f(v)dv$$

とすると

$$\int_0^{\infty} f(v)dv = 1$$

です。この $f(v)$ が気体分子の速度分布関数です。平均自由時間に比べて充分長い時間が経過すると気体分子の速度分布が定常になる。この定常状態が平衡状態であり、平衡状態では一様・定常な温度が存在する。

3.2 マクスウェル分布

マクスウェル（James C. Maxwell、1831-79年）は、電磁気現象に関わる第一論文”On Faraday’s lines of force”（1856年）で、ファラデー（Michael Faraday、1791-1867年）から学んだ電磁場の力線概念に数式表現を与えた。第二論文”On Physical Lines of Force”（1861年3月）で静電磁気現象の理論とし、動電磁気現象については第三論文”A dynamical theory of the electromagnetic field”を学会で発表し（1864年12月28日）、翌1865年に論文として出版した。動電磁気現象の理論である第3論文で電磁波を提唱し、伝播速度から「光は電磁波である」と述べた。ヘルツ（Heinrich R. Hertz、1857-

1894年)の実験(1887年)で電磁波が実証され、光の波動性が確立された。ヘルツは1887年に光電効果も発見している。

電磁気学は電磁場を連続体のように扱うが、電磁気学には温度概念が無い。この意味で電磁気学は力学の系統に属する。

マクスウェルは、電磁気学の建設中に、気体分子運動論の研究を行った。電磁気学の第一論文と第二論文との間に気体分子運動論のマクスウェル分布を口頭発表(1859年9月21日)した。キルヒホッフの放射法則と気体分子運動論のマクスウェル分布とは、奇しくも、同じ1859年に誕生した。

この口頭発表を印刷物にしたのが1860年論文¹です。この論文は第一部「完全弾性球の衝突について」と第二部「二種類あるいはそれ以上の種類の運動粒子間での相互の拡散過程について」と第三部「任意の形の完全弾性体の衝突について」の3部構成です。1860年論文は長いけれども理路整然とした美しい論文です。

この1860年論文を紹介しよう。クラウジウスの見解を完全に受け容れたマクスウェルは、気体分子を、大きさのある、完全弾性球とみなした。気体分子の自転運動を考慮していないのでこの完全弾性球は玉突きの玉のように表面がつるつるの剛体球です。

気体分子は弾性衝突の前後で(進行方向を含めた)速度が変わり、気体分子の速度分布が変化する。気体分子間の弾性衝突では気体分子の運動エネルギーの総和は不変です。気体分子間の弾性衝突が繰り返されると、最終的に速度分布が定常になる。

総数 N 個の気体分子のうちで速さが v と $v + dv$ との間にある気体分子の個数を $n(v)dv$ 個とし、両者の比

$$\frac{n(v)dv}{N}$$

に着目する。マクスウェルに依れば

$$\frac{n(v)dv}{N} = f_M(v)dv$$

ただし、

$$f_M(v)dv \equiv \frac{4}{\alpha\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{\alpha^2} \exp\left(-\frac{v^2}{\alpha^2}\right) dv \quad (3.1)$$

¹ J> C. Maxwell : *Illustration of the Dynamical Theory of Gases*, Philosophical Magazine for January and July (1860)

です。(3.1)が定常状態での速度分布であり、後にマクスウェル分布と呼ばれるようになった。添え字 M はMaxwellに因む。速さの次元をもつ $\alpha > 0$ は個々の気体分子の速さ v によらない。(3.1)の右辺の係数

$$\frac{4}{a\sqrt{\pi}}$$

は、定積分

$$\int_0^\infty f_M(v)dv = 1$$

を満足するように、選ばれている。(3.1)の導出については後に述べる。

見やすくするために、無次元化速さ

$$\Omega_v \equiv \frac{v}{\alpha} \geq 0$$

を導入すると、マクスウェル分布(3.1)は

$$f_M(v)dv \equiv \frac{4}{\sqrt{\pi}} F_M(\Omega_v) d\Omega_v \quad (3.2)$$

ただし

$$F_M(\Omega_v) \equiv \Omega_v^2 \exp(-\Omega_v^2) \quad (3.3)$$

です。

$F_M(\Omega_v)$ は、 $\Omega_v \ll 1$ では Ω_v の増加関数ですが、 $\Omega_v \gg 1$ では Ω_v の減少関数です。 $\Omega_v = 1$ で極大値 $\exp(-1)$ をとる。従って、定数 α は $F_M(\Omega_v)$ が極大となる速さを意味する。

質量 m の気体分子の運動エネルギー

$$\epsilon_v \equiv \frac{1}{2} m v^2$$

に着目すると、

$$\Omega_v^2 = \frac{v^2}{\alpha^2} = \frac{\epsilon_v}{\frac{m}{2}\alpha^2}$$

なので、 $(m/2)\alpha^2$ は $f_M(v)$ が極大となる運動エネルギーを意味する。

速さ v の平均と v^2 の平均とは、それぞれ、

$$\langle v \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \alpha \quad \text{と} \quad \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \alpha^2$$

です。

理想気体の状態方程式を粒子的描像で理解する際には、気体分子の運動エネルギーの平均

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{4} m \alpha^2$$

は温度 T に比例するとした。 $(m/2)\alpha^2$ は $f_M(v)$ が極大となる運動エネルギーを意味することを考慮して

$$\Omega_v^2 = \frac{v^2}{\alpha^2} = \frac{\epsilon_v}{k_B T}$$

とする。比例定数 k_B は後のボルツマン定数です。

無次元化したマクスウェル分布(3.3)によれば、 Ω_v^2 の平均 $\langle \Omega_v^2 \rangle$ は1程度です。同じことですが、 ϵ_v の平均 $\langle \epsilon_v \rangle$ は、気体分子の質量 m によらず、 $k_B T$ 程度です。このことは後にエネルギー等分配則と呼ばれるようになった。

気体分子の総数を N とする。気体分子を速さが v と $v + dv$ の間にある気体分子の数は

$$n_v dv = N f_M(v) dv$$

です。気体分子を速さが v と $v + dv$ の間にある気体分子の運動エネルギーは $\epsilon_v n_v dv$ ですが、その平均 $\langle \epsilon_v \rangle n_v dv$ は $k_B T n_v dv$ 程度です。このこともエネルギー等分配則の顕れです。気体分子全体の運動エネルギーは

$$k_B T \int_0^\infty n_v dv$$

です。

第二部では、マクスウェル分布を使って気体の粘性係数を議論した。単位体積当たりの気体分子の個数 n を使うと、気体の密度は $\rho \equiv mn$ です。気体分子を半径 r の剛体球とすると平均自由行程は

$$\lambda \propto \frac{1}{\pi r^2 n}$$

です。 πr^2 は気体分子の衝突断面積です。比例係数は1程度の無次元量ですが詳細な理論モデルに依存する。気体の粘性係数 η は

$$\eta \propto \rho \langle v \rangle \lambda \propto m \frac{\langle v \rangle}{\pi r^2}$$

です。マクスウェル分布によれば $\langle v \rangle \propto \sqrt{T}$ なので、気体の粘性係数 η は $\sqrt{T}$ に比例する。この結果は当時の常識「気体の粘性係数 η は温度に依らない」に反したが、気体の粘性係数の温度依存性が実験で確かめられると、マクスウェル分布の信頼性が高まった。

気体分子の直径 $2r$ は、推定方法や気体の種類にも依存するが、 $3 \times 10^{-10} \text{m} = 3 \text{オングストローム}$ 程度です。気体分子の大きさの程度まで明らかになったことは、気体分子のイメージを強固にした。

この1860年論文で気体分子運動論はほぼ完成した。例えばS. Chapmanの1916年論文やD. Enskogの1917年論文などのように、気体分子同士の衝突に関わる詳細な議論の相違により少しずつ結果が異なるが、マクスウェルの1860年論文と大同小異です。

マクスウェルの1866年論文²では、分子の衝突数の算定から改めてマクスウェル分布を導いただけではない。温度 T のマクスウェル分布では、質量 m の異なる気体分子の運動エネルギーでもその平均値が等しいことも示した。異種の分子が混在している気体では、すべての分子が種類に依らずに同じ平均運動エネルギーをもつ。このこともエネルギー等分配則と呼ばれている。

エネルギー等分配則は後の古典統計力学の基本法則です。この意味でもマクスウェル分布は古典統計力学に大きな影響を及ぼしたことになる。

最後に、マクスウェルによるマクスウェル分布の導出を紹介しよう。

気体分子を質量 m の完全弾性球と見做す。気体分子間の衝突は同じ質量の完全弾性球の二体衝突とする。なぜなら、3体衝突などの確率は二体衝突に比べて遥かに小さいからです。二体の重心系に固定した座標で記述する。衝突に関わる二つの気体分子の速さは、エネルギー保存則により、衝突前の速さも衝突後の速さも等しい。つまり二つの気体分子AとBの速さは衝突前も衝突後も変わらない。

気体分子の速度のベクトル表示(v_x v_y v_z)に対応する v_x - v_y - v_z の張る3次元の速度空間を想定すると、各気体分子の状態はこの速度空間上の点で表現できる。気体分子の総数を N とする。速度(v_x v_y v_z)の x 成分 v_x が v_x と $v_x + dv_x$ の間にある気体分子の数を $Nf(v_x)dv_x$ とすると、速度が(v_x v_y v_z)と($v_x + dv_x$ $v_y + dv_y$ $v_z + dv_z$)の間にある気体分子の数は $Nf(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_xdv_ydv_z$ です。つまり、速度空間の単位体積当たりの気体分子の数は $Nf(v_x)f(v_y)f(v_z)$ です。

速さ

$$v \equiv \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

が v と $v + dv$ との間にある気体分子に着目する。このような気体分子の数 $n_v dv$ は

$$n_v dv = Nf(v_x)f(v_y)f(v_z)4\pi v^2 dv$$

です。なぜなら、速さが v と $v + dv$ との間にある気体分子が存在可能な領域は速度空間の原点を中心とする半径 v の球面と半径 $v + dv$ の球面とに挟まれた体積 $4\pi v^2 dv$ の領域だからです。速さが v と $v + dv$ との間にある気体分子の数は、速度空間の単位体積当たりでは、

$$n_v = Nf(v_x)f(v_y)f(v_z)$$

です。

² J. C. Maxwell, : *On the Dynamical Theory of Gases*, Philosophical Transaction vol. CLVII (1866)

この右辺の $f(v_x)f(v_y)f(v_z)$ は、 $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ のみの関数です。平衡状態では気体分子の速度分布は等方だからです。このことから、 C と α を v によらぬ正の定数として、

$$f(v_x) = C \exp\left(-\frac{v_x^2}{\alpha^2}\right)$$

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z) = C^3 \exp\left(-\frac{v^2}{\alpha^2}\right)$$

となる。負号は $f(v)$ が v の減少関数であることを示している。仮に $f(v_x)$ が v_x の増加関数とすると $f(v_x)$ が1を越えてしまうことがあるからです。

定積分

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{v_x^2}{\alpha^2}\right) dv_x = \alpha\sqrt{\pi}$$

を使うと

$$C = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}$$

となるので

$$C^3 = \frac{1}{\alpha^3\pi\sqrt{\pi}}$$

です。

また、速さが v と $v + dv$ との間にある気体分子の数 $n_v dv$ は

$$NC^3 \exp\left(-\frac{v^2}{\alpha^2}\right) 4\pi v^2 dv = N \frac{4}{\alpha\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{\alpha^2} \exp\left(-\frac{v^2}{\alpha^2}\right) dv$$

です。これを、(3.1)と比べると

$$f_M(v) = C^3 \exp\left(-\frac{v^2}{\alpha^2}\right) 4\pi v^2$$

です。この右辺の $4\pi v^2$ は速度空間の半径 v の球面の表面積です。

4. 示量性状態量としてのエントロピー

4.1 孤立系のエントロピー増大則

クラウジウスは気体分子運動論から熱力学の研究に戻り、示量性状態量としてのエントロピーを導入した（1865年）。示量性状態量としてのエントロピーはその後の平衡状態の熱力学的議論で重要な役割を果たした。1865年論文では孤立系のエントロピー増大則「孤立系のエントロピーは増大して平衡状態で最大になる」も示した。この法則は、エントロピー増大則を意味するクラウジウスの不等式（1854年）として定式化した熱力学第二法則を孤立系に適用した結果です。

熱力学第二法則は「エントロピー生成は正またはゼロ」であることを主張する経験則です。孤立系のエントロピー増大則はエントロピー増大則と略記されることが多いが、孤立系であることを忘れると過ちを犯す。

示量性状態量としてのエントロピーとマクスウェル電磁気学の第三論文とが同じ1865年に誕生したことは興味深い。

4.2 孤立系のボルツマンの関係式

粒子論「物体は分子や原子などの物体粒子から構成される」を支持していたボルツマン (Ludwig E. Boltzmann, 1844-1906年) は、「熱力学第二法則の力学的意義」というタイトルの1866年論文³で、温度概念の再検討の後に、温度概念と示量性状態量としてのエントロピー概念を気体分子の運動エネルギーと結びつけた。この論文タイトルに含まれている「熱力学第二法則」は、「孤立系のエントロピー増大則」を意味する。こうして22歳のボルツマンは統計力学の開拓者となった。

ボルツマンの初期の研究は、平衡状態の熱力学を力学的に理解することです。ボルツマンは、マクスウェルの気体分子運動論とは異なり、ボルツマンの議論はその対象を気体に限定していない。例えば、室温付近の固体の比熱に関わるデュロン・プティの法則（1819年）をエネルギー等分配則で説明したのもボルツマン（1871年）です。しかし、伝導電子の存在が想定される金属の比熱も誘電体の比熱と大差ないことは謎のまま残された。

³ L. Boltzmann, Wiener Berichte, 53, pp.195-220 (1866)

ボルツマンは、「気体分子間の熱平衡についてのさらに進んだ研究」というタイトルの1872年論文⁴で、気体分子の力学的状態を確率論的に議論し、マクスウェル分布の安定性と唯一性を明確に示し、気体の拡散係数と粘性係数と熱伝導度についても確率論的な議論を行っている。このために、気体分子運動論のマクスウェルの速度分布を統計力学ではマクスウェル・ボルツマン分布と呼ぶことがある。

ボルツマンはこの1872年論文で「熱力学の粒子論的理解の問題は確率論の問題である」との認識を示した。気体分子の力学的状態を確率論的に扱ったので、気体分子は質点でも差し支えない。こうして気体分子同士（あるいは気体原子同士）の衝突の詳細に拘らない統計熱力学の始まった。その代償として、個々の気体分子の力学的状態の変化の要因や過程を軽視する傾向が顕著になり、平均自由行程や平均自由時間も忘れがちになった。例えば、真空ガラスや魔法瓶の断熱性能を議論するときだけ、真空断熱層の厚さが平均自由行程にくらべて短いことを思い出す。

ボルツマンの業績を高く評価したマクスウェルは1879年論文⁵で、ボルツマンの主張を整理し、平衡状態では「温度の一樣・定常性」が重要で、平衡状態で成り立つエネルギー等分配則は温度の一樣・定常性の顕れとしている。

ボルツマンは「熱力学第二法則と熱平衡についての諸定理に関する確率論の計算とのあいだの関係について」というタイトルの1877年論文⁶で、孤立系のボルツマンの関係式

$$S = k_B \log W \quad (4.1)$$

を提唱したとされる。ここで、 S は孤立系の示量性状態量としてエントロピーです。(4.1)はとても有名ですが、ボルツマンの1877年論文には出てこない。 S は $\log W$ に比例することが結論されているだけです。

次元がエントロピーと同じである比例係数 k_B は後の統計力学で馴染みのボルツマン定数です。添え字BはBoltzmannに因む。プランク (Max K. E. L. Planck, 1858-1947年) が量子仮説を提案した際に、プランク定数 h とともに、ボルツマン定数 k_B を導入した(1900年)。なお、ウイーン中央墓地にあるボルツマンの墓碑にはボルツマンの関係式が、 $S = k \log W$ として、刻まれている。

⁴ L. Boltzmann, WienerBerichte **63**, pp.275-370 (1872)

⁵ J. C. Maxwell : *On Boltzmann's Theorem on the average distribution of energy in a system of material points* Cambridge Philosophical Society's Transaction vol. XII (1879)

⁶ L. Boltzmann, WienerBerichte **76**, pp.373-435 (1877)

ボルツマンの関係式(4.1)の無次元量 W は「与えられたエネルギーのもとで、原子や分子のような物質粒子が取り得る微視的状态の数」です。この時代には原子構造という概念が存在しないので、微視的状态には原子構造に由来する状態は含まれない。微視的状态とは「原子や分子などの物質粒子の運動量や運動エネルギーなどで区別される状態」です。

微視的状态の数 W が大きい状態は実現される確率が高い。

孤立系の示量性状態量としてのエントロピー(4.1)は、平衡状態のエントロピーとは限らない。孤立系の熱力学第二法則であるエントロピー増大則

$$\frac{dS}{dt} \geq 0$$

は、(4.1)によれば、

$$\frac{dW}{dt} \geq 0$$

を意味する。ここで t は時刻です。平衡状態では等号が成り立つ。孤立系の平衡状態は(4.1)で定義されている S （従って微視的状态の数 W ）が極大の状態です。

微視的状态の数 W は難しい概念です。ボルツマンは気体分子の運動エネルギー

$$\epsilon_v \equiv \frac{1}{2} m v^2$$

が離散的な場合を想定して、微視的状态の数 W を計算する方法を提案した。その後に離散的な場合を連続的な場合に拡張して W を計算しているのは、気体分子のエネルギー状態が、離散的な場合は連続的な場合よりも微視的状态の数 W の計算が容易だからです。

気体分子のエネルギー状態が離散的な場合を想定し、気体分子の持つ運動エネルギーはエネルギー素量 ϵ の整数倍

$$0, \epsilon, 2\epsilon, \dots, P\epsilon$$

に制限されているとする。

運動エネルギー0の気体分子が N_0 個、運動エネルギー ϵ の気体分子が N_1 個、運動エネルギー 2ϵ の気体分子が N_2 個、 $\dots$ 、運動エネルギー $P\epsilon$ の気体分子が N_P 個となるようなエネルギー分布を想定して、このエネルギー分布をボルツマンはKomplexionと名付けた。残念ながら、Komplexionに対応する日本語が見つからない。

孤立系を想定しているので、気体分子の総数

$$N \equiv N_0 + N_1 + N_2 + \dots + N_P$$

と気体分子の運動エネルギーの総和

$$U \equiv (N_1 + 2N_2 + \dots + PN_P) \epsilon$$

とは不変です。特に、 $N_P = N$ の場合には、

$$N_0 = N_1 = N_2 = \cdots = N_{P-1} = 0$$

なので、 $U = PN\epsilon$ となる。つまり、この場合には気体分子一個あたりの平均エネルギーは $U/N = P\epsilon$ です。

総エネルギー U を総数 N 個の気体分子にどのように分配するかを考えると一つの Komplexion (状態分布) に対応する置換 (permutation) の数は

$$W = \frac{N!}{N_0!N_1!N_2!\cdots N_P!} \quad (4.2)$$

です。ここで階乗の定義には $0! = 1$ も含める。

Komplexion毎の置換の数(4.2)は、気体分子の総数 N と気体分子の運動エネルギーの総和 U とに依存する： $W(N, U)$ 。例えば、全ての気体分子のエネルギーが ϵ の場合には $N_1 = N$ なので $W = 1$ です。

Komplexion毎の置換の数は、物理的には、微視的状态の数に等しい。このために、微視的状态の数も $W(N, U)$ です。

孤立系 (N と U とが不変) の示量性状態量としてのエントロピー S はボルツマンの関係式 (4.1)で決まる。孤立系の平衡状態では、微視的状态の数 $W(N, U)$ が最大となる Komplexionの出現確率が最大です。このことは孤立系のエントロピー増大則に対応する。

ボルツマンは一例として $P = 7$ で $N = 7$ かつ $U = 7\epsilon$ の場合を想定してKomplexionと微視的状态の数 W を列挙した (表2.1)。7個の粒子に相当するKomplexionは7個の数字からなる配列です。当時の論文の読者はこの表を見ただけで、Komplexionと置換の数 W の描像を把握出来たのだろうか。

実験式としてのプランクの放射式をエネルギー量子仮説を使って導出したプランク理論では、後に示すように、Komplexionに基づく議論が行われている。

Komplexionと置換の数 W の描像を明瞭にするために、表2.1を詳細に説明する。

1個の粒子が最大エネルギー準位 7ϵ を占めると残り6個はエネルギー順位0を占める。この状態が1行目のKomplexionです。7個の粒子のうちの1個だけがエネルギー準位 7ϵ を占めるKomplexionは7つある。この7は置換の数 $7!/6! = 7$ です。6!の6はエネルギー準位0を占める粒子の個数です。

1個の粒子が最大エネルギー準位 6ϵ を占めると残りの粒子の中で1個だけがエネルギー準位 ϵ に存在する。残りの5個はエネルギー順位0を占める。この状態が2行目のKomplexion

	Komplexion	置換の数 w (微視的状态の数)
1	0 0 0 0 0 0 7	$7!/6! = 7$
2	0 0 0 0 0 1 6	$7!/5! = 42$
3	0 0 0 0 0 2 5	$7!/5! = 42$
4	0 0 0 0 0 3 4	$7!/5! = 42$
5	0 0 0 0 1 1 5	$7!/(4!2!) = 105$
6	0 0 0 0 1 2 4	$7!/4! = 210$
7	0 0 0 0 1 3 3	$7!/(4!2!) = 105$
8	0 0 0 0 2 2 3	$7!/(4!2!) = 105$
9	0 0 0 1 1 1 4	$7!/(3!3!) = 140$
10	0 0 0 1 1 2 3	$7!/(3!2!) = 420$
11	0 0 0 1 2 2 2	$7!/(3!3!) = 140$
12	0 0 1 1 1 1 3	$7!/(2!4!) = 105$
13	0 0 1 1 1 2 2	$7!/(2!3!2!) = 210$
14	0 1 1 1 1 1 2	$7!/5! = 42$
15	1 1 1 1 1 1 1	$7!/7! = 1$

表2.1 Komplexionの例：粒子のエネルギー準位は $0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, 4\epsilon, 5\epsilon, 6\epsilon, 7\epsilon$ の8個に制限されているとする。総粒子数 $N = 7$ のエネルギーの和が $U = 7\epsilon$ となるような分配を表現するKomplexionは15種類ある。第1列は異なるKomplexionの番号です。第3列は第2列のKomplexionで表現される置換の数（微視的状态の数）です。

です。このKomplexionの置換の数は $7!/5! = 42$ です。 $5!$ の5はエネルギー準位0を占める粒子の個数です。

1個の粒子が最大エネルギー準位 5ϵ を占める場合には、2種類のKomplexionが可能です。残りの6個の粒子の中で、1個だけがエネルギー準位 2ϵ を占めるKomplexion（3行目）と2個の粒子がエネルギー準位 ϵ を占めるKomplexion（5行目）とです。3行目のKomplexionの置換の数は $7!/5! = 42$ です。5行目のKomplexionの置換の数は $7!/(4!2!) = 105$ です。 $4!2!$ の4と2とは、それぞれ、エネルギー準位0と ϵ を占める粒子の個数です。

1個の粒子が最大エネルギー準位 4ϵ を占める場合には、3種類のKomplexionが可能です。残りの6個の粒子の中で、1個だけがエネルギー準位 3ϵ を占めるKomplexion（4行目）と1個の粒子がエネルギー準位 2ϵ を占め他の1個の粒子がエネルギー準位 ϵ を占めるKomplexion（6行目）と3個の粒子がエネルギー準位 ϵ を占めるKomplexion（9行目）とです。4行目のKomplexionの置換の数は3行目と同じ $7!/5! = 42$ です。6行目のKomplexionの置換の数は $7!/4! = 210$ です。4!の4はエネルギー準位0を占める粒子の個数です。9行目のKomplexionの置換の数は $7!/(3!3!) = 140$ です。3!の3はエネルギー準位0を占める粒子の個数とエネルギー準位 ϵ 占める粒子の数です。

2個の粒子が最大エネルギー準位 3ϵ を占める場合には、残りの粒子の中で、1個だけがエネルギー準位 ϵ を占めるKomplexion（7行目）です。このKomplexionの置換の数は $7!/(2!4!) = 105$ です。4!の4と2!の2とは、それぞれ、エネルギー準位0の粒子数とエネルギー準位 3ϵ の粒子数です。以後、Komplexionの置換の数の説明を省略する。

1個の粒子だけが最大エネルギー準位 3ϵ を占める場合には3種類のKomplexionが可能です。残りの6粒子の中で、2個がエネルギー準位 2ϵ を占めるKomplexion（8行目）、1個だけがエネルギー準位 2ϵ を占め、2個の粒子がエネルギー準位 ϵ を占めるKomplexion（10行目）、4個の粒子がエネルギー準位 ϵ を占めるKomplexion（12行目）の3種類です。

最大エネルギー準位 2ϵ を3個の粒子が占める場合には1個の粒子がエネルギー準位 ϵ を占める。このKomplexionが11行目のKomplexionです。

最大エネルギー準位 2ϵ を2個の粒子だけが占める場合には3個の粒子がエネルギー準位 ϵ を占める。このKomplexionが13行目のKomplexionです。

最大エネルギー準位 2ϵ を1個の粒子が占める場合には5個の粒子がエネルギー準位 ϵ を占める。このKomplexionが14行目のKomplexionです。

7個全ての粒子がエネルギー準位 ϵ を占めるKomplexionが15行目のKomplexionです。

これで、KomplexionとKomplexion毎の微視的状态の数 W のイメージが得られたらう。

置換の数が最小なのは15番のKomplexionであり、置換の数が最大なのは10番のKomplexionです。15種類のKomplexionのうちで W が最大なのは10番目のKomplexionであり、置換の数は420です。第13番と第14番の置換の数は210です。第9番と第11番の置換の数は140です。第5番と第7番と第8番と第12番の置換の数は105です。

置換の数の合計は1716です。置換の数は、物理的には、微視的状态の数です。この孤立系は平衡状態では10番のKomplexionが示量性状態量としてのエントロピーが最大の状態であり、実現される確率が高い。この例のように粒子数 N とエネルギー準位数 $P+1$ とが小さい簡単なモデルでも、ボルツマンの関係式(4.1)と孤立系のエントロピー増大則との関係が明白です。

剛体球と見做した気体分子同士の弾性衝突が平均自由時間に比べて充分長い時間繰り返されると速度分布が一様・定常になる。このことも孤立系のエントロピー増大則の表れです。

繰り返しになるが、Komplexion毎の微視的状态の数 W はKomplexion毎の置換の数に等しい：

$$W = \frac{N!}{N_0!N_1!N_2!\cdots N_P!} \quad (4.2)$$

これを計算するには総粒子数 N とKomplexion毎の各エネルギー準位を占める粒子数

$$N_1, N_2, \cdots, N_P$$

とが判れば良い。

統計力学の対象では N や P が 10^{20} 程度の大きな数です。このために、差分と微分の区別は不要となり、Komplexion毎の温度 T の逆数は

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_N = k_B \left(\frac{\partial \log W}{\partial U} \right)_N \quad (4.3)$$

で定義する。平衡状態では、温度が一様なので、Komplexion毎の温度はKomplexionに依存しない。

既に述べたように、ボルツマン定数 k_B はマクスウェル分布（1859年）と関わりがある。無次元化したマクスウェル分布は

$$F_M(\Omega_v) \equiv \Omega_v^2 \exp(-\Omega_v^2) \quad (3.3)$$

であり、気体の（内部）エネルギーとエントロピーは定積分

$$\int_0^\infty F_M(\Omega_v) d\Omega_v \quad (4.4)$$

に比例する。添え字 M はMaxwellに因む。(3.3)によれば、 $F_M(\Omega_v)$ は $\Omega_v = 1$ で極大となる。

$\Omega_v \ll 1$ では、 $\exp(-\Omega_v) \simeq 1 - \Omega_v \sim 1$ なので $F_M(\Omega_v) \simeq \Omega_v$ です。 $\Omega_v \sim 1$ では速さ v のガウス分布で近似出来る。このガウス分布の幅は $k_B T > 0$ に比例する。

微視的状态の数 W の計算例には気体分子のエネルギーが登場するが気体分子の運動量は登場しない。このために、ボルツマンの関係式(4.1)だけを金科玉条とする理論では物質粒子の運動エネルギーに着目するので物質粒子の運動量を忘れる傾向があることに注意しよう。

複数の粒子が一つのエネルギー準位を占めることは古典的理想気体や古典統計力学のように粒子間相互作用が無視できる場合には問題無いが、量子統計力学では問題がある。このことについては「9.4 基本概念としての光子（フォトン）」で触れる。

5. 平衡状態の熱力学

平衡状態の熱力学は主にギブズ (Josiah W. Gibbs, 1839-1903年) が1873~78年の間に建設した。ボルツマンの関係式が提唱された1877年は平衡状態の熱力学は建設途上でした。ここにもボルツマンの先見性が見て取れる。平衡状態の熱力学は粒子論的イメージが貧弱で連続体的イメージが強い。

平衡状態の熱力学では、状態量の間関係を議論する。周知のように単位質量あたりの (内部) エネルギーの変化 dU は (示量性状態量としての) エントロピー変化 dS と体積変化 dV を使って、

$$dU = TdS - pdV \quad (5.1)$$

ただし

$$T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{と、} \quad p \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

とは、それぞれ、温度と圧力です。 $U-V-S$ の張る3次元空間内の平衡曲面 $S(U, V)$ を想定すると、平衡状態を特徴付ける温度 T と圧力 p は平衡曲面 $S(U, V)$ 上の接平面の傾きです。このために平衡状態の熱力学は数学的には微分幾何学で記述される。

体積 V の黒体空洞が温度 T の黒体放射で満たされている平衡状態を想定する。これを熱力学的に議論するには、(内部) エネルギー U やエントロピー S は単位質量あたりの量の代わりに単位体積当たりの量とする。黒体放射は質量ゼロだからです。

黒体放射のエネルギーは UV 、エントロピーは SV なので、(5.1)は

$$dU = TdS - \frac{p}{V}dV$$

となる。従って、空洞の体積が不変な定積変化 ($dV = 0$) では、

$$dU = TdS \quad (5.2)$$

かつ

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad (5.3)$$

です。(5.3)は

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_N = k_B \left(\frac{\partial \log W}{\partial U} \right)_N \quad (4.3)$$

に対応している。

また、体積 V の白体空洞に黒体放射が閉じ込められている場合の体積変化 (dV) は断熱変化 ($dS = 0$) なので

$$dU = -\frac{p}{V}dV \quad (5.4)$$

です。

黒体放射の単位体積当たりのエンタルピーは

$$H \equiv U + p \quad (5.5)$$

です。黒体放射のエネルギーは UV 、エントロピーは SV なので、黒体放射のエンタルピーは

$$HV \equiv UV + pV$$

だからです。

6. ボルツマンの1884年論文

黒体放射に戻る。「黒体放射の単位体積当たりのエネルギーは温度だけに依存する」とのキルヒホッフの放射法則（1859年）によれば、黒体放射は熱力学の対象です。しかし、黒体放射のエネルギーの温度依存性は未知のままでした。

シュテファン（Joseph Stefan、1835-93年）は、実験により、シュテファンの経験則「黒体放射は黒体の温度 T の4乗に比例する」を発表した（1879年）。シュテファンの経験則を使って、太陽の表面温度を約6000Kと見積もったのもシュテファンです。

なお、黒体放射が黒体温度 T の4乗に比例することは、少なくとも290°C~1560°Cの温度領域で、確実な実験事実となった（O. Lummer and Pringsheimの1897年論文）。

6.1 シュテファン・ボルツマンの法則

マクスウェルの弟子ポインティング（John H. Poynting、1852-1914年）は、電磁エネルギー流密度を意味するポインティングベクトル

$$\mathbf{E} \times \mathbf{H}$$

を導入して、マクスウェルの電磁気学の力学化に成功した（1884年）。ここで $\mathbf{E}$ は電場であり $\mathbf{H}$ は磁場です。電磁波では、電場も磁場も時刻に依存するので、電磁エネルギー流密度はポインティングベクトル $\mathbf{E} \times \mathbf{H}$ の時間平均 $\langle \mathbf{E} \times \mathbf{H} \rangle_t$ です。

電磁波はエネルギーと運動量とを運ぶ。電磁波のエネルギー流密度（あるいは強度）と運動量密度とは、いずれも、 $\langle \mathbf{E} \times \mathbf{H} \rangle_t$ に等しい。電磁波のエネルギー密度

$$\frac{1}{2} \langle \mathbf{E} \mathbf{D} + \mathbf{H} \mathbf{B} \rangle_t$$

と電磁波の進行速度 $\mathbf{c}$ とを使うと、電磁波の強度すなわちエネルギー流密度は

$$\mathbf{c} \frac{1}{2} \langle \mathbf{E} \mathbf{D} + \mathbf{H} \mathbf{B} \rangle_t = \langle \mathbf{E} \times \mathbf{H} \rangle_t$$

です。電磁波の運動量流密度も $\langle \mathbf{E} \times \mathbf{H} \rangle_t$ に等しいので、電磁波の運動量密度は、光速の大きさ $c \equiv |\mathbf{c}|$ を使うと。

$$\frac{1}{c} \langle \mathbf{E} \times \mathbf{H} \rangle_t = \frac{\mathbf{c}}{c} \frac{1}{2} \langle \mathbf{E} \mathbf{D} + \mathbf{H} \mathbf{B} \rangle_t$$

です。

従って、電磁波のエネルギー密度

$$\frac{1}{2} \langle \mathbf{E} \mathbf{D} + \mathbf{H} \mathbf{B} \rangle_t = \frac{1}{c} \langle \mathbf{E} \times \mathbf{H} \rangle_t$$

と運動量密度

$$\frac{c}{2} \langle \mathbf{E} \mathbf{D} + \mathbf{H} \mathbf{B} \rangle_t = \frac{1}{c} \langle \mathbf{E} \times \mathbf{H} \rangle_t$$

とは大きさが等しい。同じことですが、運動量密度はエネルギー密度の c/c 倍です。

ポインティングによる電磁気学の力学化（1884年）はシュテファンの経験則（1879年）の5年後のことでした。シュテファンの弟子ボルツマンは、平衡状態の熱力学と電磁気学という当時の最先端現象論を使って、黒体放射を議論した。ボルツマンの1884年論文⁷のタイトルは「電磁的な光の理論から熱放射の温度依存性に関わるシュテファンの法則を導出すること」です。この論文では、ボルツマンは統計力学を使っていない。ボルツマンの1884年論文を紹介する。

黒体放射には熱力学的側面とともに電磁気学的側面もある。このことは、光を電磁波と認識した結果です。マクスウェルの電磁気学によれば光は電磁波です。電磁気学の力学化を完成させたポインティングによれば、等方的空洞輻射の圧力 $p > 0$ は単位体積あたりのエネルギー U に比例し、比例係数は $1/3$ です：

$$p = \frac{1}{3} U > 0 \quad (6.1)$$

3は3次元空間の3です。空洞輻射の圧力 p は等方的なので、圧力 p に寄与するのはエネルギー U の $1/3$ だけです。(6.1)は電磁気学の結果です。

キルヒホッフの放射法則「黒体放射の単位体積あたりのエネルギー U は、黒体温度 T だけに依存する」を使う。(6.1)によれば、黒体輻射の圧力 p も黒体温度 T だけに依存する。従って、黒体放射の単位体積あたりのエンタルピー

$$H \equiv U + p \quad (5.5)$$

も黒体温度 T だけに依存する。

$$H \equiv U + p = \frac{4}{3} U$$

が温度だけの関数なので、単位体積あたりのエントロピーは

$$S = \frac{4}{3} \frac{U}{T} \quad (6.2)$$

となる。

次に、黒体空洞の体積 V が不変な場合

$$dU = T dS \quad (5.2)$$

の両辺を U で割ると

$$\frac{dU}{U} = \frac{T}{U} dS$$

⁷ L. Boltzmann, Wiedemann Annalen **22** pp.291-294 (1884)

となる。この右辺に(6.2)を使って T/U を消去すると

$$\frac{dU}{U} = \frac{4}{3} \frac{dS}{S}$$

すなわち

$$3 \frac{dU}{U} = 4 \frac{dS}{S}$$

となる。これは

$$U^3 \propto S^4$$

を意味する。(6.2)を考慮すると、

$$U \propto T^4 \quad \text{かつ} \quad S \propto T^3$$

となり、シュテファンの経験則（1879年）そのものです。ボルツマンの1884年論文は美事です。

「黒体放射が黒体温度 T の4乗に比例する」とのシュテファンの経験則（1879年）はこ
のようにボルツマンにより導出された（1884年）ので、シュテファンの経験則はシュテ
ファン・ボルツマンの法則と呼ばれるようになった。シュテファン・ボルツマンの法則は
光の波動性と熱力学という連続体的描像の結果であり、粒子的描像が含まれていないこと
にも注意して欲しい。

6.2 黒体放射のスペクトル密度

シュテファン・ボルツマンの法則（1884年）後の研究は黒体放射のスペクトル分布の研究に絞られた。

ボルツマンの1884年論文は、シュテファンの経験則（1879年）を導出しただけではなく、黒体放射のスペクトル分布についても述べている。

様々な角周波数 ω の電磁波からなる黒体放射のエネルギー密度 U を形式的に

$$U = \int_0^\infty u(\omega) d\omega \quad (6.3)$$

とする。 $u(\omega)$ は黒体放射のエネルギーのスペクトル密度です。 ω の次元は[時間]の逆数なので、 $u(\omega)$ の次元は[エネルギー][時間]です。

黒体放射を特徴づける角周波数 ω_B を想定する。添え字 B はBoltzmannに因む。 ω を ω_B で規格化した無次元周波数

$$\Omega \equiv \frac{\omega}{\omega_B} \quad (6.4)$$

を使う。

$$\omega = \Omega \omega_B$$

に注意すると

$$u(\omega)d\omega = u(\omega_B\Omega)\omega_B d\Omega$$

です。 $u(\omega_B\Omega)$ を ω_B だけの関数 $g(\omega_B)$ と規格化周波数 Ω だけの無次元関数 $F(\Omega)$ との積

$$u(\omega_B\Omega) = g(\omega_B)F(\Omega)$$

とすると、

$$U = \omega_B g(\omega_B) \int_0^\infty F(\Omega) d\Omega \quad (6.5)$$

です。この右辺の定積分は無次元量なので、物理的に意味のあるエネルギースペクトル密度は無次元関数 $F(\Omega)$ です。キルヒホッフの放射法則により、 $\omega_B g(\omega_B)$ は温度だけに依存する。 $g(\omega_B)$ と $u(\omega)$ とは次元が同じです。

(6.5)によれば、黒体放射のエネルギー U と $\omega_B g(\omega_B)$ とは温度依存性が同じです。温度 T と角周波数 ω_B とはいずれも黒体放射を特徴付けるので、 ω_B と黒体の温度 T とは関わりがある。シュテファン・ボルツマンの法則 ($U \propto T^4$) によれば、

$$\omega_B g(\omega_B) \propto T^4 \quad (6.6)$$

です。(6.6)を考慮すると、(6.5)は「黒体放射のエネルギーは無次元周波数 $\Omega \equiv \omega/\omega_B$ 毎に T^4 に比例する」。このことはボルツマンの1884年論文で最後に簡潔に述べられている。

また、 $\omega_B \propto k_B T$ の場合には、シュテファン・ボルツマンの法則(6.6)は

$$g(\omega_B) \propto (k_B T)^3 \propto \omega_B^3 \quad (6.7)$$

を意味する。

7. ヴィーン

ヴィーン (Wilhelm C. W. O. F. F. Wien、1864-1928年) は黒体放射のスペクトル分布に関わる論文を発表した。1893年2月16日の口頭発表、1894年論文、1896年論文の3本です。

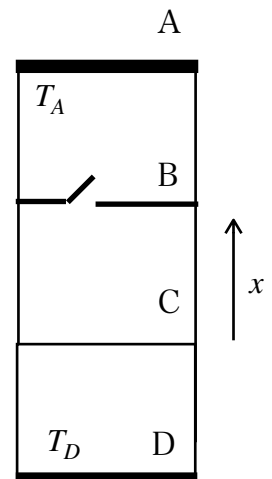
7.1 ヴィーンの変位則

ヴィーンは、黒体放射に関わる思考実験を行うとともに、音波で発見されていたドップラー効果 (1842年) を光に適用して口頭発表した (1893年2月16日)。この論文のタイトルは「黒体放射と熱力学第二法則との新しい関係」です。この論文タイトルに含まれる「熱力学第二法則」は白体空洞に閉じ込められた黒体放射の断熱可逆変化を意味する。

ヴィーンの思考実験の特徴は二つです。まず第一に、ボルツマンの議論では言及されていなかった黒体概念や白体概念を明確に意識して使っている。放射を吸収することも放出する事も無い白体は放射を完全乱反射する物体です。放射を吸収・放出する黒体は温度が重要ですが、放射を吸収・放出しない白体の温度は無意味です。第二の特徴は放射を完全乱反射する白体での反射にドップラー効果を考慮したことです。

ヴィーンの思考実験を、1893年論文に従って、簡潔に紹介する。

可動ピストンBと隔壁Cとを含む円筒を想定する。円筒の天井Aは温度 T_A の黒体で作られている。円筒の底Dは温度 $T_D < T_A$ の黒体で作られている、円筒の側壁と隔壁Cと可動ピストンBとは白体で作られている。可動ピストンBには白体製の弁がついている。円筒の断面積は単位面積に等しい。円筒内は真空であって、残留気体が存在しない。これが思考実験で使った実験装置です。



ピストンBの弁が開いた状態では、隔壁Cを境界として黒体放射の温度が異なる。隔壁Cと天井Aの間では T_A で、隔壁Cと底Dの間では T_D です。

次にピストンBの弁を閉じる。この状態でピストンBを、光速に比べてゆっくり、下方に移動させる。ピストンBと天井Aとの間の黒体放射は、等温可逆的に体積変化し、その温度は T_A に保たれる。ピストンBと隔壁Cとの間に閉じ込められた黒体放射は、断熱可逆的に体積変化し、その温度が変化する。

ピストンBと隔壁Cとの間の白体空洞に閉じ込められた黒体放射の断熱可逆的な体積変化に伴う温度変化を熱力学的に議論する。ピストンBと隔壁Cからの距離を x とすると、円筒の断面積を単位面積としたので、ピストンBと隔壁Cとの間の体積は x です。体積変化が断熱可逆的なので、ピストンBと隔壁Cとの間の黒体放射の単位体積当たりのエントロピー（以後はエントロピー密度と略記） S は x に反比例する：

$$\frac{dS}{S} = -\frac{dx}{x} \quad (7.1)$$

つまり、黒体放射のエントロピー密度 S は、断熱可逆膨張（ $dx > 0$ ）では減少し、断熱可逆圧縮（ $dx < 0$ ）では増大する。

黒体放射のエネルギー密度 U を導入すると、

$$S = \frac{4}{3} \frac{U}{T} \quad (6.2)$$

でした。シュテファン・ボルツマンの法則 $U \propto T^4$ によれば、

$$S \propto T^3$$

すなわち

$$\frac{dS}{S} = 3 \frac{dT}{T} \quad (7.2)$$

です。

断熱可逆変化(7.1)とシュテファン・ボルツマンの法則(7.2)とから dS/S を消去すると

$$\frac{dT}{T} = -\frac{1}{3} \frac{dx}{x} \quad (7.3)$$

です。つまり、黒体放射の温度は、断熱可逆膨張では下がり、断熱可逆圧縮では上昇する。

黒体放射は様々な角周波数 ω の光を含むので、黒体放射のエネルギー密度 U を角周波数 ω 毎に分ける。ピストンBと隔壁Cとの間に閉じ込められた黒体放射の形式的スペクトル分布関数 $f(\omega)$ はピストンBの移動につれて変化する。ピストンBが静止している（ $v = 0$ ）の場合には

$$U = \int_0^\infty u(\omega) d\omega \quad (6.3)$$

です。エネルギー密度 U は温度 T だけの関数なので、エネルギーのスペクトル密度 $u(\omega)$ も温度 T の関数です。ピストンBがゆっくり運動している場合には

$$U' = \int_0^\infty u(\omega') d\omega' \quad (7.4)$$

とする。角周波数 ω と ω' とは（隔壁Cに固定されている）静止座標系で観測した角周波数です。

ドップラー効果を考慮しよう。速度

$$v \equiv \frac{dx}{dt}$$

で動いているピストンBに、1回だけ垂直に入射して垂直に反射された光を考察する。角周波数 ω の光は、ドップラー効果により、角周波数

$$\omega_1 \simeq \left[\frac{1}{1+v/c} \right]^2 \omega \simeq \frac{1}{1+\epsilon} \omega \simeq (1-\epsilon)\omega \quad (7.5)$$

の光となる。これは $\epsilon \equiv 2v/c$ について1次までの近似です。この2は入射時のドップラー効果と反射時のドップラー効果という2回のドップラー効果の表れです。

(7.5)によれば

$$\frac{\omega_1 - \omega}{\omega} \simeq -\epsilon$$

です。従って、

$$\frac{u(\omega_1) - u(\omega)}{u(\omega)} \simeq -\epsilon$$

すなわち

$$u(\omega_1) = u((1-\epsilon)\omega) \simeq (1-\epsilon)u(\omega) \quad (7.6)$$

です。これも $\epsilon \equiv 2v/c$ について1次までの近似です。

動いているピストンBに斜めに入射する光を考慮する。黒体放射の等方性により、垂直方向に進む成分は黒体放射の三分の一だけです。残り三分の二はピストンBが静止している場合と同じです。ここでも三は3次元空間の3です。白体の完全乱反射性により、白体空洞に閉じ込められた放射でも等方性が確保される。白体による乱反射が繰り返された結果、黒体放射が一様等方になる。黒体放射の一様等方性は、白体の完全乱反射性の表れです。

こういうわけで、ピストンBによる1回反射後のエネルギースペクトル密度 $u_1(\omega')$ は、斜め入射する光を含めると、

$$u_1(\omega') = \frac{2}{3}u(\omega) + \frac{1}{3}u(\omega_1)$$

です。ここで(7.6)を使うと

$$u_1(\omega') \simeq u(\omega) - \frac{\epsilon}{3}u(\omega) \quad (7.7)$$

となる

ピストンBによる n 回反射後には

$$u_n(\omega') = \frac{2}{3}u(\omega) - \frac{1}{3}u(\omega_n)$$

です。ここでも $|\epsilon| \ll 1$ を使うと、

$$\omega_n \simeq (1 - \epsilon)^n \omega \simeq (1 - n\epsilon)\omega$$

なので、 $|n\epsilon| \ll 1$ の場合には

$$u_n(\omega') = u(\omega) - \frac{n\epsilon}{3}u(\omega)$$

です。これは(7.7)を含む。

反射回数 n を見積もろう。時間間隔 τ の間に光が二つのピストン間 x を n 往復するとすると、

$$2nx = c\tau$$

であり、速度 v で移動するピストンBは時間間隔 τ の間に

$$dx = v\tau$$

だけ移動する。両者から

$$n = \frac{dx}{2x} \frac{c}{v}$$

です。

この n を使うと

$$n\epsilon = \frac{dx}{x}$$

なので、

$$\omega_n \simeq \left(1 - \frac{dx}{x}\right)\omega$$

となり、 ω_n は n に依らない！つまり、ピストンBが dx だけ断熱可逆的に上昇することにより、空洞輻射の角周波数 ω は

$$\omega' \simeq \left(1 - \frac{dx}{x}\right)\omega \quad (7.8)$$

になる。(7.8)は、黒体放射のピストンBに垂直方向に進む成分だけに着目した結果です。

黒体放射の他の方向に進む成分を含めると

$$u_n(\omega') = \frac{2}{3}u(\omega) + \frac{1}{3}u(\omega_n) = \left(1 - \frac{1}{3}\frac{dx}{x}\right)u(\omega)$$

も n に依らない。従って、ピストンBが速さ v で $-dx$ だけ上昇すると、

$$u(\omega') = \left(1 - \frac{1}{3}\frac{dx}{x}\right)u(\omega) \quad (7.9)$$

となる。

(7.9)を変形すると

$$\frac{u(\omega') - u(\omega)}{u(\omega)} = -\frac{1}{3} \frac{dx}{x}$$

です。ピストンBが dx だけ移動すると、黒体放射の角周波数 ω が

$$d\omega = -\frac{1}{3} \frac{dx}{x} \omega$$

だけ増加することを意味する。同じことだが、

$$\frac{d\omega}{\omega} = -\frac{1}{3} \frac{dx}{x} \quad (7.10)$$

です。

従って、

$$U' = \left(1 - \frac{1}{3} \frac{dx}{x}\right) U \quad (7.11)$$

です。これは

$$U' = \int_0^\infty u(\omega') d\omega' \quad (7.4)$$

の右辺に(7.9)を使うことで得られる。ピストンBが dx だけ移動することによるエネルギー密度の変化分 $dU = U' - U$ を使って(7.11)を書き換えると

$$xdU = -\frac{1}{3} U dx$$

となり、さらに、電磁気学の結果である

$$p = \frac{1}{3} U > 0 \quad (6.1)$$

を使うと、ピストンBが dx だけ移動すると

$$xdU = -p dx$$

です。これは(5.4)と同じです。この左辺は隔壁CとピストンBの間の黒体放射のエネルギー変化であり、右辺はピストンBが $-dx$ だけ上昇する際に隔壁CとピストンBの間の黒体放射に行った仕事を表している。

この1893年論文は黒体放射の断熱可逆的な体積変化に伴う温度変化をドップラー効果を使って議論しただけです。

最後に、

$$\frac{d\omega}{\omega} = -\frac{1}{3} \frac{dx}{x} \quad (7.10)$$

に

$$\frac{dT}{T} = -\frac{1}{3} \frac{dx}{x} \quad (7.3)$$

を使うと、

$$\frac{d\omega}{\omega} = \frac{dT}{T}$$

すなわち、

$$\omega \propto T$$

となる。

従って、「黒体放射のスペクトル密度 $u(\omega)$ は ω/T の関数」です。このことは後に、ヴィーンの変位則と呼ばれるようになった。

7.2 ヴィーンのスเปクトル分布

熱力学的平衡状態にある黒体放射は等方的で温度が一樣です。ヴィーンは1894年論文で空洞輻射のエントロピー密度を議論した。この際に、黒体と熱力学的平衡状態にある空洞放射を黒体放射とみなした。従って、空洞から漏れ出てくる放射を火男が観測した空洞放射も炉壁の形状や材料などに依存しない黒体放射です。

これまで、黒体に依存する黒体放射は実験の対象となり難かった。黒体は過度に理想化された概念と見做されていたのです。しかも、ヴィーンの変位則により黒体放射のスペクトル分布が観測対象となった。このことは1894年論文の最大の功績です。

黒体放射のスペクトル分布も温度のみに依存する。「3.2. 黒体放射のスペクトル密度」を思いだそう。黒体放射のエネルギー密度は

$$U = \int_0^\infty u(\omega) d\omega \quad (6.3)$$

です。角振動が ω と $\omega + d\omega$ の間にある黒体放射のエネルギー密度は $u(\omega)d\omega$ です。

黒体放射を特徴付ける温度 T とかかわりのある角周波数 $\omega_B(T) > 0$ で無次元化した、無次元周波数

$$\Omega \equiv \frac{\omega}{\omega_B} > 0 \quad (6.4)$$

を使い、 $d\omega = \omega_B d\Omega$ に注意すると、(6.3)は

$$U = \omega_B g(\omega_B) \int_0^\infty F(\Omega) d\Omega \quad (6.5)$$

となる。物理的に意味のあるスペクトル分布関数は無次元化した分布関数 $F(\Omega)$ です。

ヴィーンの変位則により、無次元化周波数 Ω は ω/T の関数でなければならない。このためには

$$\Omega \propto \frac{\omega}{T} > 0$$

が必要です。同じことですが

$$\omega_B \propto T \quad (7.12)$$

です。

シュテファン・ボルツマンの法則によれば

$$\omega_B g(\omega_B) \propto T^4 \quad (6.6)$$

です。これに(7.12)を考慮すると、

$$g(\omega_B) \propto T^3 \propto \omega_B^3 \quad (6.7)$$

です。

こういうわけで、黒体放射のエネルギー密度は

$$U \propto T^4 \int_0^\infty F(\Omega) d\Omega \propto T g(\omega_B) \int_0^\infty F(\Omega) d\Omega$$

であり、黒体放射のエントロピー密度は

$$S \equiv \frac{U}{T} \propto T^3 \int_0^\infty F(\Omega) d\Omega \propto g(\omega_B) \int_0^\infty F(\Omega) d\Omega$$

です。

ヴィーンは、同じ1894年論文で、平衡状態にある黒体放射のスペクトル分布は一つのピークをもち、異なる温度のスペクトル曲線は交差することが無いことも示した。しかし、スペクトル分布 $F(\Omega)$ の関数形が定まらない。

「スペクトル分布 $F(\Omega)$ の関数形を決めることは熱力学的議論だけでは不可能」と判断したヴィーンは、40年前の気体分子運動論のマクスウェル分布（1859年）を援用して、ヴィーンのスペクトル分布 $u_W(\omega)$ を提案した（1896年）。添え字WはWienに因む。

ヴィーンの1896年論文を簡単に紹介しよう。

気体分子運動論のマクスウェル分布では

$$F_M(\Omega_v) d\Omega_v \equiv \Omega_v^2 \exp(-\Omega_v^2) d\Omega_v \quad (3.3)$$

だった。ここで、

$$\Omega_v^2 \equiv \frac{\epsilon_v}{k_B T}$$

は気体分子の運動エネルギー $\epsilon_v \equiv (1/2) m v^2$ を $k_B T$ で無次元化した無次元エネルギーです。

ヴィーンは黒体放射に対して、(3.3)を形式的に真似して、

$$F_W(\Omega) d\Omega = \Omega^3 \exp(-\Omega^2) d\Omega \quad (7.13)$$

と仮定した。ここで、マクスウェル分布には無い Ω^3 の3はシュテファンの法則(6.7)を満足するように選んだ。そうすると

$$u_W(\omega) d\omega \propto \omega^3 \exp\left(-\frac{\omega}{\omega_B}\right) d\omega \quad (7.14)$$

です。(7.13)あるいは(7.14)がヴィーンのスペクトル分布です。添え字WはWienに因む。

気体分子運動論のマクスウェル分布は古典統計力学のマクスウェル・ボルツマン分布なので、ヴィーンのスเปクトル分布は古典統計力学を形式的に援用したことになる。

ヴィーンの変位則(7.12)に注意すると、(7.14)はヴィーンの1894年論文の結果と定性的に一致する。(7.14)の右辺

$$\omega^3 \exp\left(-\frac{\omega}{\omega_B}\right) = \left[\omega \exp\left(-\frac{\omega}{3\omega_B}\right)\right]^3$$

は、角周波数 ω と温度 T との関数です。温度 T を固定すると、角周波数 ω の関数であり、 $\omega = 3\omega_B$ で極大となる。低周波数側 ($\omega \ll 3\omega_B$) の漸近曲線は ω^3 です。また、角周波数 ω を固定すると、温度 T の増加関数であり、高温の極限 ($\Omega \simeq 0$) では ω^3 に近づく。

しかし、無次元化周波数

$$\Omega \equiv \frac{\omega}{\omega_B} > 0 \quad (6.4)$$

と気体分子運動論の無次元化エネルギー

$$\Omega_v \equiv \frac{\epsilon_v}{k_B T}$$

とを関連させる根拠が見当たらない。根拠が不明瞭な理論はまともな理論ではないので、ヴィーンのスเปクトル分布(7.14)を支持する専門家は少なかった。

スเปクトル密度 $u(\omega)$ を実測したF. Paschen (1897年) やF. Paschen and H. Waner (1899年) は、(7.13)の近似的妥当性を明らかにした。高周波数領域 ($\omega > 3\omega_B$) では

$$u(\omega) \simeq u_W(\omega)$$

だったからです。

低周波数領域 ($\omega < 3\omega_B$) では光検出器の感度が低いので検出器の温度を下げてノイズを減らす必要がある。扱いやすい液体窒素が作られたのは1883年です。低温液体を保持するためのデュワー瓶が試作されたのは1892年です。水素の液化は1895年です。このような低温技術の進歩に支えられて観測周波数領域の下限が低くなり、周波数が低いほどヴィーンのスเปクトル分布 $u_W(\omega)$ と観測結果 $u(\omega)$ との乖離がはっきりした。O. Lummer and E. Pringsheim (1899年) などによれば、高周波数領域 ($\omega > 3\omega_B$) では妥当だが、低周波数領域 ($\omega < 3\omega_B$) では

$$u(\omega) > u_W(\omega)$$

です。

ヴィーンのスペクトル分布(7.14)は、明らかに、修正を要する!

19世紀末の古典統計力学は未完成です。ヴィーンのスペクトル分布（1896年）は当時の統計力学を刺激した。

平衡状態の古典統計力学を完成させたのはギブズ（Josiah W. **Gibbs**, 1839-1903年）とされる。ギブズは1889年に執筆を始めた統計力学の教科書で古典統計力学の定式化を行い、イエール大学出版局から出版された（1902年）。その翌年にギブズは鬼籍に入った。

観測結果にあわないヴィーンのスペクトル分布は、後に古典統計力学とも矛盾することが明らかになり、後にエネルギー量子仮説を生み出すとともに、量子統計力学の誕生に寄与した。このことが評価されて、ヴィーンはノーベル物理学賞を受賞した（1911年）。

8. プランク

8.1 光の波動性と粒子性

気体分子運動論では、気体分子の速度(v_x v_y v_z)は運動する気体分子の運動方向と速さ

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} > 0$$

とを表現している。質量 m の気体分子の運動量の大きさは mv です。運動量の大きさ mv の気体分子が速さ v で運動しているので、気体分子の運動エネルギーは $(1/2)mv^2$ です。

マクスウェルの速度分布では、容器壁が気体分子を鏡面反射する場合にも気体分子間の弾性衝突により気体分子の進行方向と速さ v の変化が可能になるように、大きさが有限の気体分子を想定した。気体分子の平均自由時間に比べて充分長い時間が経過すると速度分布が不変になるだろう。この状態が平衡状態であり、平衡状態での速度分布がマクスウェルの速度分布です。

マクスウェルの速度分布のボルツマンによる確率論的解釈は古典統計力学の誕生と発展に寄与した。複雑多様な速度分布の中からエントロピーが最大の状態が熱力学的平衡状態だとするボルツマンの解釈を受け容れると、複雑多様な速度分布の発生要因は不明なまま遺されている。ボルツマンの解釈は物質粒子同士の衝突の詳細に関わらないからです。

光には波動性と粒子性とがある。

ヘルツの実験（1887年）により、光は電磁場の横波であることが明らかになるとともに、光の波動性が強調されるようになった。偏光も横波で理解出来る。

光の波動性に着目すると、角周波数 ω と波数 k との間に分散関係

$$\omega = ck \tag{8.1}$$

がある。ここで c は真空中の光速です。波長に反比例する波数 k は波数ベクトル(k_x k_y k_z)の大きさです：

$$k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} > 0$$

です。波数ベクトル(k_x k_y k_z)の向きは光の進行方向です。

光の粒子性に着目する。幾何光学で使われる光線は光の進行方向を表す直線です。仮想的な光粒子は光線に沿って光速 c で進行する。仮想的な光粒子の運動量の大きさを $\hbar k$ とする。 $\hbar$ は後のプランク定数です。運動量の大きさ $\hbar k$ の仮想的な光粒子が光速 c で運動していると、質点の力学からの類推で仮想的な光粒子の運動エネルギーは $(1/2)c\hbar k$ です。光には偏光が知

られている。偏光を左円偏光など右円偏光などと表現するように、偏光を考慮すると、運動量の大きさ $\hbar k$ の仮想的な光粒子には二つの自由度がある。二つの自由度をまとめて、仮想的な光粒子のエネルギーを $(1/2)c\hbar k$ の二倍の $\hbar ck$ とする。光速 c が大きいので、仮想的な光粒子の運動量の大きさ $\hbar k$ はエネルギーの大きさ $\hbar\omega$ の割に小さい。こういうわけで、仮想的な光粒子のエネルギーを

$$\epsilon_k \equiv \hbar ck$$

とし、分散関係(8.1)を使うと仮想的な光粒子のエネルギーは

$$\epsilon_\omega = \hbar\omega \quad (8.2)$$

となる。仮想的な光粒子のエネルギーの値はどちらの表現でも良い：

$$\epsilon_k = \epsilon_\omega$$

仮想的な光粒子の「粒子」という言葉は点のイメージを伴うが、仮想的な光粒子の位置という概念には波動性の概念である波長 $1/k = c/\omega$ 程度の不確定性がある。角周波数 ω が大きければ大きいほど仮想的な光粒子の位置の不確定性 $1/k = c/\omega$ が小さくなる。

8.2 プランクの放射論

プランクは1895年頃から黒体放射の研究を始めた。黒体放射は様々な角周波数 ω の光からなる。光線の向きも様々です。光が光を吸収・放出・散乱することはなさそうなので、黒体放射を可能にするには、光を吸収するだけで無く、光を様々な方向に放射する黒体のようなモノが必要です。

この黒体のようなモノとして、プランクは、多数の互いに独立な電気双極子を想定し、共鳴角周波数 ω だけで特徴付けられている一つ一つの電気双極子を共鳴子と命名した。黒体放射の角周波数に対応する共鳴子を想定した。共鳴子が吸収する光と共鳴子が放出する光とでは、角周波数 ω が共通だが、波数ベクトル (k_x, k_y, k_z) の向きが異なる。

プランクの共鳴子はイメージが不明瞭です。共鳴子が静止しているとの記述が見当たらない。しかし、プランクは共鳴子の運動速度に言及していない。運動しているならドップラー効果を考慮する必要があるが、ドップラー効果に言及していない。従って、プランクの共鳴子は静止しているに相違ない。共鳴子が静止しているとするなら共鳴子は何処に存在しているのか？プランクは共鳴子の存在位置に言及していない。空洞内部に存在するのなら、共鳴子は真空の性質を表す。黒体表面に存在しているのなら、共鳴子は黒体の性質を表

現する。プランクの放射論で想定されている共鳴子は恐らく黒体表面近くの波長程度の領域に存在しているに相違ない。

19世紀末には無線通信の研究が盛んになった。その代表が無線電信を開発したマルコーニ (Guglielmo G. M. Marconi、1874-1937年) です。無線通信に必須の送信アンテナと受信アンテナの研究が行われた。送信アンテナと受信アンテナとを電磁波でつなぐことで無線通信が成り立つ。アンテナの大きさは通信に使う電磁波の周波数に対応して変える。なお、無線通信の発展に貢献したマルコーニはノーベル物理学賞を受賞した (1909年)。

19世紀末にプランクが想定した光線は、おそらく、送信アンテナとして動作する共鳴子から始まり受信アンテナとして動作する共鳴子で終わる線分でしょう。この線分は壁で鏡面反射すると折れ曲がる。光線は両端の共鳴子に依存する、両端の共鳴子は共鳴周波数 ω が同じです。

プランクは、光の波動性に着目して、角周波数 ω の光線分布を議論した。光線は光の進行方向を表現しているので、黒体放射の光線分布は気体分子運動論の速度分布に対応する。気体分子運動論では気体分子の大きさのために、気体分子の弾性衝突で、気体分子の多様な速度分布が可能となる。プランクの放射論では、共鳴子と名付けた電気双極子が黒体の役割を果たすので、角周波数 ω の多様な光線分布が可能になる。共鳴角周波数 ω の共鳴子が光の吸収・放出を繰り返すことにより、空洞の体積が一定不変でも、 ω 毎の光線分布が定常状態に近づく。

プランクの放射論では多数ある共鳴子を共鳴角周波数 ω で分けした。共鳴角周波数 ω の共鳴子のエネルギーの平均を $\epsilon_\omega \equiv \hbar\omega$ とし、共鳴角周波数 ω の共鳴子集合のエントロピー s_ω をエネルギー u_ω の関数として議論した。 ω 毎の光線分布の定積変化では、 ω 毎の共鳴子のエネルギー u_ω とエントロピー s_ω が変化する。

s_ω と u_ω とから共鳴角周波数 ω の共鳴子集合の温度を T_ω とした。 ω 毎の光線分布の微小変化に対応する u_ω と s_ω の微小変化を、それぞれ、 du_ω と ds_ω とし、 ω 毎の温度 T_ω を

$$\frac{1}{T_\omega} = \frac{ds_\omega}{du_\omega}$$

と定義する。これは

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad (5.3)$$

をヒントとした T_ω の定義です。

平衡状態では T_ω は ω に依らない。平衡状態の温度の一様性と定常性により、 T_ω は共鳴角周波数 ω の共鳴子集合の温度であるとともに黒体放射の温度です。

周期 $1/\omega$ に比べて十分に長い時間が経過すると角周波数 ω 毎の光線分布が安定になるだろう。黒体放射のスペクトル分布は、ヴィーンの変位則にり、 ω/T の関数です。

プランクの放射論の結果は、幸か不幸か、ヴィーンのスペクトル分布（1896年）と同じだった。

プランクの放射論に関する初期の論文（1899年11月に受理された1900年論文⁸と1900年5月に受理された論文⁹）では、ボルツマンにならってKomplexionを使った議論が展開されている。Komplexionを使った議論に慣れていない私にとっては読み進むことが困難です。

プランクの放射論を気体分子運動論の視点から解説してみよう。

気体分子運動論では気体分子の速度(v_x v_y v_z)に対応する $v_x - v_y - v_z$ の張る3次元速度空間を想定した。この速度空間の原点から一点(v_x v_y v_z)に向けた線分の方法は気体分子の進行方向を表し、線分の長さは気体分子の速さ

$$v \equiv \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

に等しい。このために運動エネルギー $(1/2)mv^2$ 一定の気体分子は v 一定の球面上にあり、この球面の面積は $4\pi v^2$ です。

光の波動性に着目して、波数ベクトル(k_x, k_y, k_z)に対応する $k_x - k_y - k_z$ の張る3次元波数空間を想定する。この波数空間の原点から一点(k_x, k_y, k_z)に向けた線分の方法は光の進行方向を表し、線分の長さは波数

$$k \equiv \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$$

に等しい。真空中の光速 c は波数 k によらないので $\omega = ck$ 一定の光は k 一定の球面上にあり、この球面の面積は $4\pi k^2$ です。

波数が k と $k + dk$ の間にある仮想的な光粒子の数を $N_k dk$ とすると、気体分子運動論との類推によれば、温度 T の平衡状態では

$$N_k dk = A \exp\left(-\frac{\epsilon_k}{k_B T}\right) 4\pi k^2 dk$$

です。波数 k によらない定数 A は温度 T に依存する。

⁸ M. Planck, Ann.d, Phys. 1. pp.69-122 (1900)

⁹ M. Planck, Ann.d, Phys. 1. pp.719-737 (1900)

定数Aの温度依存性を調べよう。黒体放射の全エネルギーは

$$U \equiv \int_0^\infty N_k \epsilon_k dk = A \int_0^\infty \epsilon_k \exp\left(-\frac{\epsilon_k}{k_B T}\right) 4\pi k^2 dk$$

です。 $\omega = ck$ と $\epsilon_k = \epsilon_\omega$ とを使うと

$$U = A \int_0^\infty \hbar \omega \exp\left(-\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) 4\pi \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 d\left(\frac{\omega}{c}\right) \quad (8.3)$$

となる。ここで

$$4\pi k^2 = 4\pi \left(\frac{\omega}{c}\right)^2$$

は波数空間で k 一定の球面の表面積です。(8.67)の右辺の

$$\exp\left(-\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right)$$

は、共鳴角周波数 ω の共鳴子集合に統計力学的議論を適用した結果です。

(8.3)の右辺の被積分関数はヴィーンのスペクトル分布

$$u_W(\omega) d\omega \propto \omega^3 \exp\left(-\frac{\omega}{\omega_B}\right) d\omega \quad (7.14)$$

を意味する。なお、(8.67)がヴィーンの放射則（1893年）を満足するには

$$A \propto \frac{1}{T^3}$$

が必要です。

こうして、光の波動性と粒子性とを考慮するとヴィーンのスペクトル分布に行き着いた。この仮想的な光粒子に依存した議論はヴィーンのスペクトル分布(7.14)を導出することに成功したことになる。しかし、「7.2 ヴィーンのスペクトル分布」で述べたように、ヴィーンのスペクトル分布(7.14)は測定結果とは合わない。

ヴィーンのスペクトル分布は低周波数領域 ($\omega < 3\omega_B$) では観測結果と合わないが高周波数領域 ($\omega > 3\omega_B$) では観測結果と一致する。ヴィーンのスペクトル分布

$$F_W(\Omega) d\Omega = \Omega^3 \exp(-\Omega^2) d\Omega \quad (7.13)$$

は「当たらずとも遠からじ」でした。

8.3 レイリー卿の見解

レイリー卿 (John W. Strutt, 3rd Baron Rayleigh, 1842-1919年) は「完全放射の法則についての注意」というタイトルの論文¹⁰で、エネルギー等分配則によれば、充分低周波数ではヴィーンのスペクトル分布は成り立たない可能性があることを指摘した。この論文のタイトルに含まれる「完全放射」は黒体放射を意味する。

¹⁰ J. W. Strutt : *Remarks upon the Law of Complete Radiation*, Philosophical Magazine **49** pp.539-540 (1900)

この頃には古典統計力学は未完成だけれど、疑いようのない法則と信じられていたエネルギー等分配則を使って、ヴィーンのスペクトル分布を批判した。

共鳴装置の典型として箏の弦を考えると箏の弦は基本周波数だけで無く、その高調波にも共鳴する。したがって、プランクの共鳴子も共鳴角周波数 ω の整数倍の高調波に共鳴しても良いだろう。レイリー卿はヴィーンのスペクトル分布

$$F_W(\Omega)d\Omega = \Omega^3 \exp(-\Omega^2) d\Omega \quad (7.13)$$

あるいは

$$u_W(\omega)d\omega \propto \omega^3 \exp\left(-\frac{\omega}{\omega_B}\right) d\omega \quad (7.14)$$

の右辺の ω^3 は、充分低周波数では、 ω^2 となる可能性を指摘した。 $\hbar\omega \ll k_B T$ となるような低周波数近似（あるいは高温近似）では古典統計力学が良い近似となることが期待されるからです。

レイリーの1900年論文は「実験家の手により真実が明らかになることを望む」で終わっている。ここに、「中途半端な理論よりも確かな実験を尊重する」レイリー卿の高い見識が見て取れる。

よく考えても判らないことは自然現象にお伺いを立てるしかない。真摯にお伺いを立てれば自然現象はかすかな声でヒントを教えてくれる。このヒントを聴き取るのが実験の醍醐味です。

8.4 プランクの放射式

当時の観測結果を検討したプランクは、ヴィーンのスペクトル分布(7.13)の修正案として、

$$F_P(\Omega) = \Omega^3 \frac{1}{\exp(\Omega) - 1} \quad (8.4)$$

を提案した（1900年10月19日の例会での飛び入り講演）。この講演のタイトルは「ヴィーンのスペクトル式の一つの改良について」です。(8.4)は、後にプランクの放射式と呼ばれるようになった。添え字 P は提唱者Planckに因む。理論家プランクの名を冠するプランクの放射式は、理論式では無く、むしろ実験式として提唱されたことに注意しよう。

プランクの放射式(8.4)は高周波数側（あるいは低温近似）ではヴィーンのスペクトル分布であり、低周波数側（あるいは高温近似）ではレイリー卿の指摘通りです。このことを示すのは容易です。(8.4)を変形すると

$$F_P(\Omega) = \Omega^3 \frac{\exp(-\Omega)}{1 - \exp(-\Omega)} \quad (8.5)$$

です。これは $\Omega \simeq 2.8$ で極大値~1.4をとる。高周波数近似（あるいは低温近似）が成り立つ $\Omega \gg 2.8$ では

$$\exp(-\Omega) \ll 1$$

なので、

$$F_P(\Omega) \simeq \Omega^3 \exp(-\Omega)$$

となり、ヴィーンのスペクトル分布(7.13)と区別がつかない。しかし、低周波数近似（あるいは高温近似）が成り立つ $\Omega \ll 2.8$ では、

$$\exp(-\Omega) \simeq 1 - \Omega$$

なので、

$$F(\Omega) \simeq \Omega^2$$

です。レーリー卿の指摘通りです。

このために「ヴィーンのスペクトル分布とレーリー卿の指摘とを繋ぐ補間式としてプランクの放射式が提唱された」とする解説があるが、ただの後付け話です。

8.5 エネルギー量子仮説

ヴィーンのスペクトル分布に表れた

$$\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)$$

を実験式

$$\frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}$$

に変更する必要性が明白になったので、プランクの放射式(8.4)を導出可能な理論を探し始めた。先陣を切ったのは提唱者プランク自身によるわずか26日後の1900年12月14日の口頭発表です。この口頭発表のタイトルは「正常スペクトルにおけるエネルギー分布の法則の理論」です。この口頭発表をさらに詳細に述べた論文¹¹のタイトルは「正常スペクトル中のエネルギー分布の法則について」です。タイトル中の「正常スペクトル (Normalspectrum)」は(8.4)を意味する。プランクも、レイリーと同様に、黒体放射という言葉を避けているように見えるが、この時代の風潮だろうか？

¹¹ M. Planck, Ann.d, Phys. 4. pp553-563 (1901)

プランクの1901年論文を紹介する。

プランクは、ここでも、多数の共鳴子の統計力学的分布に着目し、多数の共鳴子を共鳴角周波数 ω 毎に区分けした。

共鳴角周波数 ω の共鳴子 N_ω 個からなる集合を想定したプランクは、その平衡状態を議論した。共鳴子一個あたりの平均エネルギーと平均エントロピーとを、それぞれ、 $\langle u_\omega \rangle$ と $\langle s_\omega \rangle$ とする。この集合の総エネルギーと総エントロピーとは、それぞれ、

$$U_\omega = N_\omega \langle u_\omega \rangle \quad \text{と} \quad S_\omega = N_\omega \langle s_\omega \rangle$$

とです。同じことですが

$$\langle u_\omega \rangle = \frac{U_\omega}{N_\omega} \quad \text{と} \quad \langle s_\omega \rangle = \frac{S_\omega}{N_\omega}$$

です。

プランクの共鳴子は電気双極子なので、レイリーが想定した高調波は受け入れ難い。高調波の代わりにエネルギー素量

$$\epsilon_\omega \equiv \hbar\omega \quad (8.2)$$

を仮定し、共鳴角周波数 ω の共鳴子の取り得るエネルギーはエネルギー素量の整数倍と仮定した。共鳴角周波数 ω の共鳴子の取り得るエネルギーは、1共鳴子あたり、

$$0, \epsilon_\omega, 2\epsilon_\omega, 3\epsilon_\omega, \dots, P_\omega \epsilon_\omega$$

の $P_\omega + 1$ 個のどれかです。エネルギー素量の仮定が新理論の新しいところであり、後に、エネルギー量子仮説と呼ばれるようになった。

共鳴角周波数 ω の共鳴子 N_ω 個の総エントロピー S_ω をボルツマンの関係式

$$S_\omega = k_B \log W_\omega \quad (8.6)$$

を使って議論する。 $N_\omega = U_\omega / \langle u_\omega \rangle$ 個の共鳴子に総エネルギー U を分配する場合の微視的状态の数 W_ω を求めるにあたり、数式表現を見やすくするために添え字 ω を省略する。

総数 N 個の気体分子に運動エネルギーの総量 U を配分することを考えたボルツマンに倣って、総数 N 個の共鳴子に総量 U のエネルギーを配分するKomplexionを考える。 N 個の共鳴子にエネルギー U を配分すると、1共鳴子あたりの平均エネルギーは

$$\langle u \rangle \equiv \frac{U}{N}$$

です。一つの共鳴子だけがエネルギー $P\epsilon$ を配分され、他の共鳴子にはエネルギーが配分されない場合が可能です。この場合の総エネルギーは

$$U = P\epsilon$$

なので、両者から U を消去すると

$$\frac{P}{N} = \frac{\langle u \rangle}{\epsilon} \quad (8.7)$$

です。

N も P も非常に大きい自然数とすると、微視的状态の数は

$$W = \frac{N!}{0!1!2!\cdots P!} = \frac{(N+P-1)!}{(N-1)!P!} \simeq \frac{(N+P)^{N+P}}{N^N P^P}$$

です。最後の近似では、 N や P が非常に大きい場合のスターリングの近似式

$$N! \simeq N^N$$

を使った。

この W を使うと $\log W$ が求まる。良い近似で

$$\log W = (N+P)\log(N+P) - N \log N - P \log P$$

です。この右辺を書き換えると

$$\log W = N \log \frac{N+P}{N} + P \log \frac{N+P}{N} - P \log \frac{P}{N}$$

です。さらに書き換えると

$$\log W = N \left[\left(1 + \frac{P}{N} \right) \log \left(1 + \frac{P}{N} \right) - \frac{P}{N} \log \frac{P}{N} \right]$$

となる。

ここで

$$\frac{P}{N} = \frac{\langle u \rangle}{\epsilon} \quad (8.7)$$

を使うと

$$\log W = N \left[\left(1 + \frac{\langle u \rangle}{\epsilon} \right) \log \left(1 + \frac{\langle u \rangle}{\epsilon} \right) - \frac{\langle u \rangle}{\epsilon} \log \frac{\langle u \rangle}{\epsilon} \right]$$

となる。

ボルツマンの関係式

$$S_\omega = k_B \log W_\omega \quad (8.6)$$

を使うと

$$S = k_B N \left[\left(1 + \frac{\langle u \rangle}{\epsilon} \right) \log \left(1 + \frac{\langle u \rangle}{\epsilon} \right) - \frac{\langle u \rangle}{\epsilon} \log \frac{\langle u \rangle}{\epsilon} \right]$$

すなわち、共鳴角周波数 ω の共鳴子1個あたりの平均エントロピーは

$$\langle s \rangle = k_B \left[\left(1 + \frac{\langle u \rangle}{\epsilon} \right) \log \left(1 + \frac{\langle u \rangle}{\epsilon} \right) - \frac{\langle u \rangle}{\epsilon} \log \frac{\langle u \rangle}{\epsilon} \right]$$

です。つまり、 $\langle s \rangle$ は $\langle u \rangle$ の関数です。

これを $\langle u \rangle$ で微分すると

$$\frac{d\langle s \rangle}{d\langle u \rangle} = \frac{k_B}{\epsilon} \log \left(1 + \frac{\epsilon}{\langle u \rangle} \right)$$

となる。この左辺は T_ω^{-1} に等しいので、

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{\epsilon} \log \left(1 + \frac{\epsilon}{\langle u \rangle} \right)$$

すなわち

$$\exp \left(\frac{\epsilon}{k_B T} \right) = 1 + \frac{\epsilon}{\langle u \rangle}$$

です。同じことですが

$$\langle u \rangle = \frac{\epsilon}{\exp \left(\frac{\epsilon}{k_B T} \right) - 1}$$

です。

添え字 ω を元に戻すと

$$\langle u_\omega \rangle = \frac{\epsilon_\omega}{\exp \left(\frac{\epsilon_\omega}{k_B T_\omega} \right) - 1} = \epsilon_\omega \frac{\exp \left(-\frac{\epsilon_\omega}{k_B T_\omega} \right)}{1 - \exp \left(-\frac{\epsilon_\omega}{k_B T_\omega} \right)}$$

です。平衡状態では T_ω は ω によらない放射の温度 T に等しい。

最後に

$$\epsilon_\omega \equiv \hbar \omega \quad (8.2)$$

を使うと

$$\langle u_\omega \rangle = \frac{\hbar \omega}{\exp \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) - 1} \quad (8.8)$$

すなわち

$$\langle u_\omega \rangle = \hbar \omega \frac{\exp \left(-\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)}{1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)} \quad (8.9)$$

となる。これが、共鳴角周波数 ω の共鳴子の一個あたりのエネルギーの平均です。(8.9)の分母は、量子仮説以前には1だけだったことを思い出して欲しい。

こうして、プランクの放射式(8.4)の導出に成功した。

このエネルギー量子仮説に注目したアインシュタインにより後に光量子仮説が誕生し、量子統計力学の誕生と建設に貢献した。

9. アインシュタイン

ケルビン卿トムソン (William Thomson, 1st Baron Kelvin, 1824-1907年) は「熱と光の力学的理論を覆う19世紀の暗雲」"Nineteenth Century Clouds over the Dynamical Theory of Heat and Light" と題した講演 (1900年) でマイケルソン・モーリーの実験 (1887年) や黒体放射にエネルギー等分配則を適用することの是非については納得出来る説明が無いことを指摘した。

ギブズによる古典統計力学の定式化が1902年に完成すると、ジーンズ (James H. Jeans, 1877-1946年) は、古典統計力学に基づいて可能な限り厳密に、黒体放射を議論した (1905年)。ジーンズ論文¹²のタイトル「物質とエーテルの間のエネルギーの配分について」に含まれる「エーテル」という言葉には1905年当時の雰囲気漂っている。黒体放射は炉壁と熱平衡にある電磁波であり、電磁波の全てのモードに対してエネルギー等分配則が成り立つとしている。得られた結果は

$$u(\omega)d\omega \propto \omega^2 k_B T d\omega$$

となり、レーリー卿の指摘通りだった。このために、ジーンズの1905年論文の結果はレイリー・ジーンズの放射式と呼ばれるようになった。この放射式は実験式としてのプランクの放射式(8.4)とは明らかに異なる。エネルギー等分配則を基本法則とする古典統計力学では黒体放射は記述できないことが明らかになった。

1905年はアインシュタイン (Albert Einstein, 1879-1955年) の奇跡の年と呼ばれている。3月生まれのアインシュタインは26歳になったばかりの3月17日に光電効果などを説明する理論「光の発生と変換に関する発見的見地について」¹³を提出し、5月11日にブラウン運動を説明する理論「熱の分子論から要求される静止液体中の懸濁粒子の運動について」を提出し、6月30日に論文「運動物体の電気力学について」を提出してマイケルソン・モーリーの実験に顕れた光速の問題を、座標変換の一つであるローレンツ変換で解釈し、9月27日に発表された論文「物体の慣性はそのエネルギーの大きさに依存するか」ではニュートン以来の力学もローレンツ変換に従うように拡張した特殊相対論を作り上げ

¹² J.H.Jeans, *On the Partition of Energy between Matter and Aether*, Philosophical Magazines 10 pp.91-98 (1905)

¹³ A.Einstein, *Annalen der Phys.* 17 pp.132-148 (1905)

た。その帰結として、エネルギー E と静止質量 m の等価性 ($E = mc^2$) を示した。ここでも c は光速です。

プランクのエネルギー量子仮説を発展させて光電効果を説明し、液体にも分子論を適用して統計力学的揺らぎが重要なブラウン運動を説明し、液体についても分子論が成り立つことの証拠とした。いずれも量子統計力学の始まりでした。

奇跡の年のアインシュタインはケルビン卿トムソンの講演（1900年）に応えたのです。

奇跡の年に量子統計力学と相対論という新しい物理学が始まった。ボルツマンが自死したのは奇跡の年の翌年（1906年）です。ケルビン卿トムソンも1907年暮れに鬼籍に入った。1908年からブラウン運動の詳細な実験に取り組み、アインシュタインの理論を確認したペラン（J. B. Perrin、1870-1942年）は1926年にノーベル物理学賞を受賞した。

9.1 光電効果：光量子仮説

レントゲン（Wilhelm C. Röntgen、1845-1923年）は1895年に金属板に電子線を照射するとX線を放出することを報告した（1895年）。X線は可視光線に比べると遥かに角周波数が高い光ですが、当時は正体不明だったのでX線と命名された。レントゲンはX線の発見でノーベル物理学賞を受賞した（1901年）。

逆に、物質に光を照射すると、光のエネルギーが電子に与えられ、電子（光電子）が物質表面から放出される。この現象を外部光電効果、または単に光電効果と言う。光電効果の実験的研究は19世紀初めから始まり、1888年から始めたレーナルト（Philipp E. A. von Lenard、1862-1947年）による研究¹⁴では、光電効果を生じさせる光の角周波数 ω には下限があり、下限以下では光の強さによらないことが明らかになった。レーナルトは陰極線の研究でノーベル物理学賞を受賞した（1905年）。

アインシュタインは、レーナルトの実験結果を説明するために、プランクのエネルギー量子仮説を発展させた。1905年3月17日に提出されたアインシュタインの論文は、難解なプランク論文の良い解説でもある。黒体放射に関するヴィーンのスペクトル分布やプランクの放射式についての明快な解説と蛍光（光から光への変換）について光のエネルギー量子仮説を使い、最後に光電効果をもエネルギー量子仮説を使って説明した。つまりアインシュタインは、光から光への変換（蛍光）だけでなく、光線と陰極線（電子線）との変換

¹⁴ P. Lenard, Ann.der Phys. 8 (1902)

にもエネルギー量子仮説を使った。このことはエネルギー量子仮説の適用範囲の拡大を意味する。こうして光子（フォトン）の量子論が始まった。

黒体放射の研究は、プランクのエネルギー量子仮説を経由して、アインシュタインによる光子（フォトン）概念に辿り着いた。

光子という粒子には質量も大きさも位置もないがエネルギー $\hbar\omega$ と運動量 $\hbar\mathbf{k}$ とを伴う。ここで ω は角周波数であり、 $\mathbf{k}$ は波数ベクトルです。波長は光子を特徴付ける長さです。

9.2 固体の比熱

室温近くの固体の比熱にはデュロン・プティの法則（1819年）がある。古典統計力学のエネルギー等分配則によれば固体の比熱は温度に依らない。しかし、低温での実験に依れば、固体の比熱は温度が下がるにつれて小さくなる。

ギブズ以降の熱力学で重要なのはネルンスト（Walther Hermann ernst、1864-1941年）の熱定理（1906年）と呼ばれた熱力学第三法則です。ネルンストの熱定理によれば、エントロピー S を温度 T でマクローリン展開すると、 T に比例する項は存在しない：

$$S = S_0 + \frac{1}{2} \frac{d^2 S}{dT^2} T^2 + \frac{1}{3} \frac{d^3 S}{dT^3} T^3 + \dots$$

同じことですが

$$\frac{dS}{dT} = 0$$

です、つまり、充分低温では、温度 T の2乗や3乗に比例する比熱はネルンストの熱定理を満足するが、温度 T に比例する比熱は存在しない。

アインシュタインは1907年に発表した「輻射に関するプランクの理論と比熱の理論」¹⁵でもエネルギー量子仮説を使った。 N 個の原子から構成された固体を想定する。最も簡単な模型として、それぞれの原子は独立に平衡状態での位置を中心として振動運動しているとする。つまり、 N 個の原子を $3N$ 個の調和振動子とする。この3は3次元空間の3です。振動の角周波数を ω とする。

ここで、アインシュタインはエネルギー量子仮説の適用範囲を光以外への拡大した。プランクのエネルギー量子仮説を援用して、角周波数 ω の調和振動子1個あたりの振動エネルギーは、

$$\langle u_\omega \rangle = \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (8.8)$$

¹⁵ A. Einstein, Annalen der Phys. **22** pp180-190 (1907)

と仮定した。一般の振動子集団のエネルギー分布を決定する基本的関係式として(8.8)を認識し始めたアインシュタインは、(8.8)をプランク分布と呼んだ。

プランク分布(8.8)を温度 T で微分すると、角周波数 ω の調和振動子 1 個あたりの定積比熱は

$$\frac{d\langle u_\omega \rangle}{dT} = k_B \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right]^2} \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)$$

です。これの $3N$ 倍が固体の比熱です。従って、固体の比熱は、充分高温 ($k_B T \gg \hbar\omega$) では $3Nk_B$ すなわちデュロン・プティの法則と同じですが、充分低温 ($k_B T \ll \hbar\omega$) では

$$3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) < 3Nk_B$$

となる。

アインシュタイン比熱は、低温で固体の比熱が小さくなることを初めて説明することに成功した理論であり、量子化エネルギーを必要とする証拠の一つとされた。

しかし、アインシュタイン比熱は温度が下がるにつれて実験結果とのズレが大きくなった。アインシュタイン比熱を修正したのはデバイ (Peter J. W. Debye, 1884-1966年) です。固体中の原子は隣り合う原子とつながっているので、デバイが想定したのは、原子の独立な振動運動ではなく、原子を格子点とする 3 次元格子の振動です。この格子振動の角振動数は様々です。角周波数 ω の格子振動のエネルギーは量子化されていて、音響子 (フォノン) のエネルギーを $\hbar\omega$ とする。エネルギー量子仮説の適用範囲を格子振動へと拡張したデバイは角周波数 ω の音響子 (フォノン) の平均エネルギーをプランク分布(8.8)とした (1912年)。

音響子 (フォノン) という粒子には質量も大きさも位置もないがエネルギー $\hbar\omega$ と運動量 $\hbar\mathbf{k}$ とを伴う。ここで ω は角周波数であり、 $\mathbf{k}$ は波数ベクトルです。格子振動の波長は音響子 (フォノン) を特徴付ける長さです。

3 次元格子の振動モードの計算は少し複雑ですが、このデバイ比熱の温度依存性はアインシュタイン比熱に似ている。10K以下でアインシュタイン比熱との相違が顕著になる。デバイ比熱はアインシュタイン比熱に比べて実験とのずれが遥かに小さい。

低温で T^3 に比例するデバイ比熱は3次元格子によるフォノン比熱とも呼ばれている。2次元格子では T^2 に比例する比熱が可能でしょう。

9.3 ボーアの原子模型

さしあたり、物質の最小単位を素粒子と呼ぶこととする。ゲイ＝リュサック（Joseph L. Gay-Lussac、1778-1850年）により19世紀初めに発見された気体反応の法則を通して気体を構成する素粒子として、原子や分子が認識された。20世紀初頭までは原子（直径 10^{-10}m 程度）が素粒子だった。

「原子物理学の父」ラザフォード（Ernest Rutherford、1871-1973年）は原子構造を実験的に研究した（ラザフォード散乱）。原子の正電荷と質量は、原子全体に分布しているのでは無くて、非常に小さい原子核（直径 10^{-15}m 程度）に集中していることに気づき、長岡半太郎（1865-1950年）の「土星モデル」（1903年）を参考として原子の「惑星モデル」を提唱した（1911年）。ラザフォードの「惑星モデル」では電子は電磁波を放出して原子核に落ち込むので、原子は不安定です。

原子構造を量子論的に研究したボーア（Niels H. D. Bohr、1885-1962年）はラザフォードの惑星モデルの電子に量子条件を課し、電子の離散的エネルギー状態間の遷移として、原子による光の吸収・放出を解釈した（1913年）。1913年はデバイがデバイ比熱を発表した1913年の翌年です。ボーアの原子模型は水素原子の輝線スペクトルを説明することに成功した。X線は原子から放出される光です。ボーアは1922年にノーベル物理学賞を受賞した。

ボーアが提案した量子条件は粒子的描像が強い電子に粒子性と波動性の両面を認めることです。波動性は電子の位置という概念を曖昧にする。ド・ブロイ（Louis Victor de Broglie、1892-1987年）は波動性を物質波で表現した（1924年）。ハイゼンベルク（Werner K. Heisenberg、1901-76年）はハイゼンベルグ表示（1925年）とハイゼンベルグの不確定性原理（1927年）により量子力学は洗練された表現を獲得した。この功績により1932年度ノーベル物理学賞を受賞した。

シュレーディンガー（Erwin R. J. A. Schrödinger、1887-1961年）は物質波をシュレーディンガー方程式（1926年）の形で記述するとともに、シュレーディンガー方程式の解はハイゼンベルグ表示（行列力学）の固有値に対応することを明らかにした。シュレーディンガーは1933年度ノーベル物理学賞を受賞した。

こうして原子構造の量子論が始まった。

9.4 基本概念としての光子（フォトン）

熱力学には、孤立系、閉鎖系、開放系などの概念がある。孤立系では質量もエネルギーも不変です。閉鎖系は、質量は不変だがエネルギーの出入りは許されているので、孤立系に熱浴や仕事浴を加えた系です。熱浴は温度 T で指定され、仕事浴は圧力 p で指定される。開放系は、エネルギーの出入りだけでなく、質量の出入りも許されているので、閉鎖系に物質粒子浴を加えた系です。物質粒子浴はギブズの自由エネルギーで指定される。物質粒子は質量が有限なので、孤立系や閉鎖系では物質粒子の数が不変です。

孤立系では対象となる物質粒子の数だけでなく、物質粒子のエネルギーと光子のエネルギーとの和も不変ですが、光子の質量はゼロなので、光子の数は不変とは限らない。

孤立系が熱力学的平衡状態に到達して温度が定義出来るためには、黒体の役割を果たす多数の物質粒子が必要です。光子だけでは、光子同士の相互作用が無いので、熱力学的平衡状態に到達しない。

孤立系の温度とは物質粒子の集合の温度です。物質粒子の集合が熱力学的平衡状態になるには、物質粒子のエネルギーや運動量に変化可能なことが必要です。この変化は物質粒子が光子を吸収・放出することに起因する。物質粒子の集合と共存する光子の集合の温度は、熱力学的平衡状態では、物質粒子の集合の温度に等しい。

孤立系、閉鎖系、開放系に対応する物質粒子の統計力学用語は、それぞれ、ミクロカノニカル集合、カノニカル集合、グランドカノニカル集合です。

固体の比熱の研究を通して、プランクの放射式

$$F_P(\Omega) = \Omega^3 \frac{\exp(-\Omega)}{1 - \exp(-\Omega)} \quad (8.5)$$

に顕れたプランク分布

$$\langle u_\omega \rangle = \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (8.8)$$

の汎用性に気付いたアインシュタインは、このプランク分布の隠れた意味を追求した。

アインシュタインの光量子論は1917年論文「放射の量子論」¹⁶で一応の決着をみた。

歴史的にはプランク分布を満足するように光子概念が形成されたが、プランクがプランク分布を導出する過程は複雑すぎるし、Komplexionという余計な概念が使われている。

¹⁶ A.Einstein, physikalische Zeitschrift 18 pp.121-128 (1917)

基本概念は他の概念を使って説明される概念では無いので、基本概念としての光子（フォトン）は単純明快でなければならない。つまり、光子概念の本質をついた物理的仮定により、Komplexionを使わずに、プランク分布が導出できるはずだ。

こう考えたアインシュタインは、「1917年論文で、物質粒子に関わる量子統計力学の仮定」と「物質粒子による光子の吸収・放出に関わる統計的仮定」とを使ってプランク分布を導出した。

初めに「物質粒子に関わる量子統計力学の仮定」を紹介しよう。

量子論によれば、原子や分子のような物質粒子のエネルギーは

$$\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n, \dots$$

である離散的な量子状態

$$Z_1, Z_2, \dots, Z_n, \dots$$

だけをとることが出来る。

特定の量子状態 Z_n （エネルギー ϵ_n ）の物質粒子だけを集めた孤立系をミクロカノニカル集合と呼ぶ。ミクロカノニカル集合は、孤立系のエントロピー増大則により、平衡状態の温度 T が定義出来る。

量子状態 Z_n （エネルギー ϵ_n ）の異なる様々なミクロカノニカル集合をあわせた集合はカノニカル集合です。平衡状態ではカノニカル集合を構成するミクロカノニカル集合の温度は量子状態 Z_n に依存しない。このことは温度の一様性の表れです。

カノニカル集合の平衡状態では量子状態 Z_n （エネルギー ϵ_n ）の相対的出現頻度はカノニカル分布

$$W_n = p_n \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{k_B T}\right) \quad (9.1)$$

です。量子状態 Z_n に固有な統計的重みを意味する p_n は温度 T とも無関係です。カノニカル分布(9.1)は量子統計力学の基本仮定です。(9.1)はマクスウェル・ボルツマン分布の一般化表現でもある。量子統計力学の基本仮定(9.1)が「物質粒子に関わる量子統計力学の仮定」です。

次に「物質粒子による光子の吸収・放出に関わる統計的仮定」を紹介しよう。

物質粒子の二つの量子力学的状態 Z_n と Z_m を想定し、その状態のエネルギーを、それぞれ、 ϵ_n と ϵ_m とし、

$$\epsilon_m > \epsilon_n$$

とする。物質粒子は $\epsilon_m - \epsilon_n$ だけの放射エネルギーを吸収して、状態 Z_n から状態 Z_m へ遷移 ($Z_n \rightarrow Z_m$) することが出来る。逆に、 $\epsilon_m - \epsilon_n$ 放射エネルギーを放出して状態 Z_m から状態 Z_n へ転移 ($Z_m \rightarrow Z_n$) することが出来る。

物質粒子による光の吸収・放出の過程は(a)自然放出と(b)吸収と誘導放射の二種類に大別される。

(a)自然放出 例えば、振動している共鳴子は外場とは無関係にエネルギーを自然放出する。X線は原子を構成している電子がエネルギーを自然放出する際の光です。同位元素の中には不安定な物がありその原子核は自然崩壊して安定な元素に転移することが知られている。 γ 線を放出する自然崩壊は γ 崩壊と呼ばれる。 γ 線も光です。

物質粒子の状態が状態 Z_m から状態 Z_n へ遷移する自然放出が時間 dt の間におこる確率を

$$dW = A_m^n dt \quad (A)$$

とする。 A_m^n は、後に、アインシュタインのA係数と呼ばれるようになった。

(b)吸収と誘導放射 例えば、放射場の中にある共鳴子は、共鳴子と振動する場との位相により、放射を吸収・放出することが可能です。物質粒子が外部放射場の中にあると、物質粒子による放射の吸収・放出が外部放射場の影響を受ける場合がある。

外部放射場のエネルギーを

$$\int_0^\infty u(\omega) d\omega$$

と表現したときの $u(\omega)$ を、 ω を省略して、放射のエネルギー密度 u とする。

エネルギー密度 u の外場の中にある物質粒子が $\epsilon_m - \epsilon_n$ だけの放射エネルギーを外場から吸収して、状態 Z_n から状態 Z_m へ遷移する確率は u に比例し

$$dW = B_n^m u dt \quad (B)$$

です。エネルギー密度 u の放射場の中にある物質粒子が $\epsilon_m - \epsilon_n$ だけのエネルギーを放出して、状態 Z_m から状態 Z_n へ遷移する確率は

$$dW = B_m^n u dt \quad (B')$$

です。この場合のエネルギー放出を、自然放出と区別して、誘導放出とよぶ。 B_n^m と B_m^n とは、後に、アインシュタインのB係数と呼ばれるようになった。

仮説(A)と(B)と(B')とが「物質粒子による光子の吸収・放出に関わる統計的仮定」です。

アインシュタインに従って、仮定(9.1)と仮説(A)と(B)と(B')とを使って、プランク分布を導出しよう。

平衡状態では、放射と物質粒子の間のエネルギー交換が行われている際の物質粒子の状態分布が安定です。このためには、放射のエネルギー密度 u は

$$p_n \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{k_B T}\right) B_n^m u = p_m \exp\left(-\frac{\epsilon_m}{k_B T}\right) (A_m^n + B_m^n u) \quad (9.2)$$

を満足することが必要充分です。この左辺は(B)型の要素過程によるエネルギーの吸収であり、右辺はエネルギーの自然放出(A)と誘導放出(B')との和です。

(9.2)の温度依存性を議論しよう。充分高温では、

$$\exp\left(-\frac{\epsilon_n}{k_B T}\right) \simeq 1 - \frac{\epsilon_n}{k_B T} \quad \text{と} \quad \exp\left(-\frac{\epsilon_m}{k_B T}\right) \simeq 1 - \frac{\epsilon_m}{k_B T}$$

とは1で近似出来る。このために、充分高温では、(9.2)は

$$p_n B_n^m u = p_m (A_m^n + B_m^n u)$$

となる。

さらに、放射のエネルギー密度 u が温度 T の増加に伴って際限なく増加すると仮定すると、充分高温では、右辺の $A_m^n + B_m^n u$ は $B_m^n u$ で近似出来る。つまり、放射のエネルギー密度 u が大きくなると、誘導放出が自然放出に比べて圧倒的に大きくなる。こうして、放射のエネルギー密度 u が大きい高温では、(9.2)は

$$p_n B_n^m u = p_m B_m^n u$$

となる。このためには

$$p_n B_n^m = p_m B_m^n \quad (9.3)$$

が必要です。

(9.2)に(9.3)を考慮すると

$$u = \frac{A_m^n}{B_m^n} \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_m - \epsilon_n}{k_B T}\right) - 1} \quad (9.4)$$

となる。ヴィーンの変位則を使うと

$$\epsilon_m - \epsilon_n = \hbar \omega \quad (9.5)$$

となる。

(9.5)を考慮すると、(9.4)はプランク分布(8.8)を意味する。

高温の極限では古典統計力学が成り立つので

$$\frac{A_m^n}{B_m^n} \propto \omega^3$$

です。比例係数についてはRayleighの取り扱いが参考となる。

このように、基本概念としての光子（フォトン）からプランク分布を導出する過程では、低温で顕著となる誘導放出 $B_m^n \neq 0$ が重要な役割を果たしている。誘導放出(B')が無かったら、つまり $B_m^n = 0$ だったら、(9.2)は

$$p_n \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{k_B T}\right) B_n^m u = p_m \exp\left(-\frac{\epsilon_m}{k_B T}\right) A_m^n$$

すなわち

$$u = \frac{p_m}{p_n} \frac{A_m^n}{B_n^m} \exp\left(-\frac{\epsilon_m - \epsilon_n}{k_B T}\right)$$

となる。ヴィーンの変位則を考慮して(9.5)を使うと

$$u = \frac{p_m}{p_n} \frac{A_m^n}{B_n^m} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)$$

となり、古典統計力学の結果と同じです。別の言い方をすると、古典統計力学は量子統計力学の高温近似です。

(9.5)は形式的にはボーアの原子模型による輝線スペクトルの説明でも使われている。しかし、アインシュタインは黒体を構成している原子や分子（あるいは共鳴子）の運動状態を量子化して議論しているのであって、原子構造を議論しているのではない。アインシュタインの議論は、あくまでも原子や分子の運動階層であり、原子構造の階層に踏み込んではいない。

アインシュタインは物質粒子が $\epsilon_m - \epsilon_n = \hbar\omega$ だけの放射エネルギーを吸収・放出すると、大きさ

$$\frac{\epsilon_m - \epsilon_n}{c} = \frac{\hbar\omega}{c} = \hbar k$$

の運動量を吸収・放出することも指摘している。

統計力学は確率論なので、平衡状態でも、揺らぎが本質的です。ここでは割愛するがアインシュタインの1917年論文ではブラウン運動の結果を導出することにも成功した。物質粒子が光子を吸収・放出する際に光子の運動量の大きさ $\hbar k$ を含めた議論をすることで、観測可能な微粒子のブラウン運動が説明できるからです。物質粒子の統計力学で本質的な揺らぎは物質粒子による光子（フォトン）の吸収・放出の顕れです。

このように、物体による光の吸収・放出は光子（フォトン）の吸収・放出であり、エネルギー $\hbar\omega$ だけでなく大きさ $\hbar\omega/c = \hbar k$ の運動量をも吸収・放出する。しかし光子の運

動量が実験で確認されるのはコンプトン（Arthur H. Compton, 1892-1962年）によるコンプトン効果（電子による線の非弾性散乱）の実験（1922年）まで待つ必要があった。

また、1960年代に発明されたメーザー発振器やレーザー発振器の出力光が可干渉性（コヒーレント）なのは、発振機構が誘導放出に由来するからです。さらにQスイッチングレーザーからの強力な光を使う誘導散乱（誘導ブリュアン散乱や誘導ラマン散乱）でも可干渉性の光による誘導放出が本質的です。

平衡状態にある物体を構成している物質粒子は、光子（フォトン）の吸収・放出を通してつながっている。現代では電磁波を使った通信形態の一つであるインターネットを使って多くの人々がつながっている。余談ですが、インフルエンサーの投稿に付和雷同する人々が投稿することで生じるSNSの炎上現象は光子の誘導放出に似ている。

このアインシュタインの1917年論文の翌年にプランクはノーベル物理学賞を受賞した。

アインシュタインは理論物理学への貢献特に光電効果の研究が評価されてノーベル物理学賞を受賞した（1921年）。

アインシュタインの光量子論（1917年）はボーアによる原子構造の量子模型（1913年）とは異なる階層の量子論ですが、いずれも前期量子論と呼ばれている。粒子性と波動性の狭間で苦しんだ当時の物理学者の中には、後にガモフ（George Gamow, 1904-68年）が記したように、一週間毎に粒子論者であったり波動論者であったりして、日曜日に教会で懺悔を繰り返す者がいたのかも知れない。

1924年にボース（Satyendra N. Bose, 1894-1974）から論文「プランクの放射法則と光量子仮説」を受け取ったアインシュタインはドイツ語に翻訳して学会誌に掲載した。ここから誘導放出が可能な光子（フォトン）の統計に関する研究が始まり、アインシュタインの1925年論文でボース・アインシュタイン凝縮が予言された。

同じ1925年にパウリ（Wolfgang E. Pauli, 1900-1958年）はパウリの排他律を発表し、スピン量子数の発見に導いた。パウリは1945年度ノーベル物理学賞を受賞した。

粒子は量子力学では波動関数の対象性によりスピン量子数が整数の粒子（ボース粒子）と半整数（奇数の半分）の粒子（フェルミ粒子）とに分けられる。例えば、物質粒子では

He⁴原子はボース粒子であり、He³原子と電子はフェルミ粒子です。ボース粒子では多数の粒子が一つのエネルギー状態にはいるボース・アインシュタイン凝縮が可能だが、パウリの排他律に従うフェルミ粒子ではエネルギー ϵ の量子状態に入れるのは最大2個に制限される。フェルミ粒子のフェルミはフェルミ (Enrico Fermi、1901-1954年) に因む。

このことは量子統計力学でも重要です。ボース粒子がエネルギー ϵ の量子状態に入る確率は

$$\frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) - 1} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right)} \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right)$$

に比例する。この意味で誘導放射はボース粒子の特徴です。フェルミ粒子がエネルギー ϵ の量子状態に入る粒子数はフェルミ分布

$$\frac{2}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} = \frac{2}{1 + \exp\left(-\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right)} \exp\left(-\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right)$$

です。ここで、 $\mu > 0$ はフェルミ粒子の化学ポテンシャルです。フェルミ粒子が $\epsilon < \mu - k_B T$ の状態に入る粒子数はほぼ2ですが、 $\epsilon > \mu + k_B T$ の状態に入る粒子数はほぼゼロです。 $\epsilon = \mu$ の状態に入る粒子数は1です。 $\mu - k_B T < \epsilon < \mu + k_B T$ の状態に入る粒子数は、

$$1 - \left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right)$$

に近い。通常はフェルミ温度 $T_F > 0$ を使って $\mu = k_B T_F$ とする。 $\epsilon \ll \mu = k_B T_F$ の量子状態はほぼ満席で、 $\mu - k_B T < \epsilon < \mu + k_B T$ の量子状態には空席がある。

多数のフェルミ粒子から構成されている系を想定すると、エネルギー状態毎の指定席を占拠している粒子の割合はほぼ $2 - T/T_F$ であり、エントロピーに寄与できる粒子の割合はほぼ T/T_F だけです。金属中の伝導電子に着目した電子気体のフェルミ温度は数千度と推定されるので、 T/T_F は、室温でも1/10程度で、30Kでは1/100程度です。このように、エントロピーに寄与できる粒子の割合が小さいので電子比熱が小さい。同じことですが、電子比熱が小さいのは伝導電子がフェルミ粒子であることの証拠の一つとされる。

1911年にオンネス (Heike Kamerlingh Onnes、1853-1926年) により超伝導現象が発見された。金属の電子気体モデルによれば、電子比熱は温度 T に比例する。しかし、充分低温では電子気体という描像が崩れる。ネルンストの熱定理によれば比熱を温度 T でマ

クローリン展開すると、充分低温では温度 T に比例する比熱は存在しないからです。超伝導状態は電子気体ではない。

一世を風靡した超伝導状態のBCS理論（1957年）は超伝導状態の理解に成功したかのように見えたが、20世紀末の高温超伝導体発見により、修正を迫られている。超伝導状態を説明するまともな理論は未だに存在しない。

質量ゼロのボース粒子の中には粒子数が保存されないものがある。例えば光子（フォトン）や音響子（フォノン）です。固体の格子振動の量子化である音響子は準粒子と呼ばれる。光子は後の素粒子間の総合作用を媒介する相互作用粒子の仲間です。

10. 素粒子

不安定な原子核の崩壊に伴う放射線には α 線、 β 線、 γ 線がある。ウランから出る放射線に二種類あることに気付いたラザフォードは α 線と β 線とを発見した（1899年）。 α 線は不安定な原子核が α 崩壊するときに飛び出す He^4 原子の原子核の流れです（1908年）。 β 線は不安定な原子核が β 崩壊するときに飛び出す電子の流れです。 β 線は電子の流れなので陰極線の仲間です。ポール・ヴィラールはウランから出る第三番目の放射線を発見した（1900年）。これを γ 線と命名したのもラザフォード（1903年）です。 γ 線は不安定な原子核が γ 崩壊するときに飛び出す光子の流れです（1900年）。ラザフォードは1908年のノーベル化学賞を受賞した。以上はラザフォードの「惑星モデル」（1911年）以前の事です。

チャドウィック（J. Chadwick、1891-1974 年）は中性子を発見した（1932年）。この頃から、電子と陽子と中性子が素粒子とされた。中性子は電氣的に中性です。原子核の構成粒子とされる陽子と中性子はフェルミ粒子です。中性子は15分ほどの寿命で β 崩壊する。

フェルミは原子核から放出された電子は中性子が陽子、電子、ニュートリノに崩壊することにより生成すると解釈するベータ崩壊の理論を提案した（1934年）。ニュートリノはフェルミ粒子です。

湯川秀樹（1907-81年）は原子核を構成する陽子と中性子とを結びつける「核力」は陽子と中性子とが中間子と名付けた未知の素粒子を交換することによるとの理論を発表し（1935年頃）。中間子の質量を電子の200倍程度と見積もった。宇宙線の中に電子の質量の300倍程度の粒子が見つかり、1947年に π 中間子であることが判明した。湯川は1949年にノーベル物理学賞を受賞した。この頃から、中間子も素粒子の仲間に入った。中間子には様々なタイプがある。

1950年代に加速器が次々に新粒子を生み出した。多くの新粒子を全て素粒子とすると素粒子の素の意味がなくなる。新粒子の中のいくつかを素粒子と認め、他の新粒子は素粒子の組み合わせとしたくなる。このことは、八百万の神々を認めながら、神々を整理分類して神々の系譜を作る神話と似ている。

粒子の分類は難しい。ゲルマン（Murray Gell-Mann、1929-2019年）は粒子を対称性に着目して分類する枠組みをつくり、1964年にクオーク模型を提唱した。ゲルマンはク

オーク（quark）を（存在が危ぶまれる）仮説の素粒子としていたが、1969年にクオークが存在する証拠が発見され、ゲルマンはノーベル物理学賞を受賞した（1969年）。初期には3種類のクオークが想定されていたが、1973年には6種類のクオークが予言された。

現在の標準模型を紹介しよう。クオークと呼ばれている6種類の重い粒子とレプトンと呼ばれている6種類の軽い粒子とからなる12種類の粒子を素粒子とする。陽子や中性子を構成しているのはクオークとされ、陽子や中性子は複合素粒子になった。レプトンには電子、 μ 粒子、ニュートリノが含まれる。

標準模型ではクオークとレプトンの間に働く力を担う5個のゲージ粒子が必要とされている。ゲージ粒子には、重力の担い手の重力子、電磁気力の担い手の光子、陽子や中性子の中などでクオークを結合させるグルオン、中性子に β 崩壊を生じさせるWボソンとZボソンが含まれるとされている。重力子は未発見です。5個のゲージ粒子も素粒子なので素粒子の数は17個です。原子核の構成粒子は陽子と中性子とであり、両者を結びつけている相互作用粒子として提唱された中間子も、クオーク模型が主流となった現在では、複合素粒子に分類されている。

標準模型は標準神話かもしれない。ニュートリノの静止質量はゼロとされていたが、後に有限となった。スーパーカミオカンデでの観測（1998年）や太陽ニュートリノの観測（2001年）でニュートリノ振動の可能性が非常に高くなったためです。ニュートリノの静止質量が有限であることは標準模型と矛盾する：現在の標準模型は修正を迫られている。

現在の宇宙はビッグバンから始まり膨張し続けているとする膨張宇宙論を支持している宇宙論研究者が多い。膨張宇宙論で想定していたヒッグス粒子の存在が2012年に報告された。ヒッグス粒子はクオーク（物質粒子）でもレプトン（相互作用粒子）でゲージ粒子でもない。標準模型に含まれないヒッグス粒子は真空の物理の始まりかも知れない。

2024年はAIがノーベル物理学賞の対象となった。物理はその研究対象をさらに広げつつある。