

2 量子論の形成

20 世紀の初頭に輻射 (電磁波) のエネルギー密度、低温での固体の比熱、原子の安定性、等の問題で (統計力学を含む) 古典力学の体系が破綻し、量子力学が形成されていきます。ここではこうした破綻の例と新しい概念による解決の例を問題を解くことにより経験してみましょう。また、このために統計力学の基礎知識少し必要になるので、先取りしてまとめておきます。

[2.A] エネルギーの量子化

- (1) **Planck のエネルギー量子仮説 (1900)**… ν という振動数を有する輻射 (光) のエネルギーは、 $h\nu$ という量の整数倍 $E = nh\nu (n = 0, 1, 2, \dots)$ の値だけしかとることができない。
- (2) **Einstein の比熱理論**… 輻射と同様に結晶の格子振動についても、 ν という振動数を有する振動のエネルギーはとびとびの値 $E = nh\nu (n = 0, 1, 2, \dots)$ しかとることができない。

[2.B] 光の粒子性: Einstein の光量子仮説 (1905) 振動数 ν の光は $h\nu$ のエネルギーを持つ粒子 (光子) の集団のようにふるまう。すなわち、光子のエネルギーと運動量は

$$E = h\nu, \quad p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

(λ は光の波長) として与えられる。

(光電効果 (1905) を説明し、Compton 効果 (1923) として実証される。)

[2.C] 物質の波動性: de Broglie の物質波 (1923)… 光のもつ波動-粒子の 2 重性は、電子のようなミクロな粒子に対しても成り立つ。すなわち、運動量 p をもつ粒子は、

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

という波長をもつ波としてふるまう。

例題 (古典統計力学)

古典統計力学的によれば、温度 T において、ある微小位相空間体積 $d\mathbf{x}d\mathbf{p}$ 内に粒子が存在する確率は $\exp(-E/k_B T)d\mathbf{x}d\mathbf{p}$ に比例する。このことを利用して自由粒子と振動子の原子当りのエネルギー平均値、及び比熱を求めてみよう。

- (1) 1 次元自由粒子 $E = p^2/2m$ について、1 粒子当りのエネルギーの平均値、及び比熱を求めよう。1 粒子当りのエネルギーの平均値は、

$$\bar{E} = \frac{\int E \exp(-E/k_B T) d\mathbf{x}d\mathbf{p}}{\int \exp(-E/k_B T) d\mathbf{x}d\mathbf{p}} = \boxed{\text{ア}}$$

($\sum \text{値} \times \text{確率} / \sum \text{確率}$) となる。(体積は与えられているとする。)

これを温度 T で微分して比熱は $C_V = \boxed{\text{イ}}$ となる。

3 次元の場合も同様に $\bar{E} = \boxed{\text{ウ}}$, $C_V = \boxed{\text{エ}}$ となる。

よって、自由粒子の場合、自由度 (原子数 $\times$ 次元数) 当りの平均エネルギーは $\boxed{\text{オ}}$ となることが分かる。

- (2) 単原子固体の各原子が格子点のまわりに調和振動を行なっているとき、原子当りのエネルギーの平均値を求めよう。このとき、1 原子のエネルギーは

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

と与えられるので、先程と同様にして

$$\bar{E} = \boxed{\text{カ}}, \quad C_V = \boxed{\text{キ}}$$

となる。1 mol の物質における比熱 (mol 比熱) では、 $C_V = \boxed{\text{ク}}$ となる。Dulong-Petit の法則 $C_V = 3R$ と比較すると、 $R = \boxed{\text{ケ}}$ であることが分かる。(アボガドロ数を N_0 とする。)

よって、振動子の場合、自由度 (振動子数 $\times$ 次元数) 当りの平均エネルギーは $\boxed{\text{コ}}$ となることが分かる。

[2.1] (エネルギーの量子化: Planck の公式)

振動数が $\nu \sim \nu + d\nu$ の間にある電磁波の単位体積当りの固有振動の数は

$$z(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (2.1)$$

と与えられる。電磁波 (あるいは光) の満ちた真空のエネルギー密度は、古典統計力学の結果を用いると、 $\int U(\nu, T) d\nu = \int k_B T z(\nu) d\nu$ となるので発散している。

この問題を Planck のエネルギー量子の考え方に基づいて再考する。すなわち、振動数 ν の振動子のとり得るエネルギーが $E = nh\nu$ のみであるとの仮定の基で、振動子当りのエネルギーを再評価し、これを利用して真空のエネルギー密度を求める。

- (1) 温度 T で熱平衡にある場合、エネルギー E の状態にある確率は $\exp(-E/k_B T)$ に比例する (Canonical 分布)。このとき、振動数 ν の振動子をもつエネルギーの平均値 $\bar{E}(\nu, T)$ を求めよ。
- (2) この結果を用いて、輻射のエネルギー密度分布

$$U(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} \quad (\text{Planck の公式})$$

を導け。

- (3) 上記 $U(\nu, T)$ の $h\nu/kT \ll 1$ (高温極限)、 $h\nu/kT \gg 1$ (低温極限)、における近似式を求めよ。
- (4) 温度 T が一定の場合、上記 $U(\nu, T)$ の概形をグラフにかけ。
- (5) 全エネルギー密度 $u(T) = \int_0^\infty U(\nu, T) d\nu$ を求め、 T^4 に比例している事を確かめよ。(Stefan-Boltzmann の法則)
ただし、関係式 $\int_0^\infty \frac{x^3}{\exp x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$ を用いてよい。

[2.2] (光の粒子性: 光電効果)

金属の表面に光を照射して電子が放射される効果を光電効果という。光電効果については次のようなことが知られており、光の粒子性の根拠となった。

- (1) 照射する光の振動数がある臨界値 ν_0 以下の場合には電子が飛び出さない。
- (2) 飛び出す電子の運動エネルギーの最大値は照射する光の振動数 ν のみにより決まっており、次のように与えられる。

$$E_{max} = h\nu - W \quad (W = h\nu_0)$$

- (3) 飛び出す電子の数は当てた光の強さに比例する。

ある金属に光をあてて光電効果による電子を放出させるためには、光の波長が $3140 \text{ \AA}$ 以下でなければならないという。この金属から電子を1個取り出すのに必要な最小エネルギー W を求めよ。また、この金属に波長が $1970 \text{ \AA}$ の光をあてたときに出て来る電子の最大運動エネルギーはいくらか? (また、 $\hbar c = 1.97 \text{ keV} \cdot \text{\AA}$ とせよ。有効数字は2桁程度で良い。)

[2.3] (光の粒子性: Compton 効果)

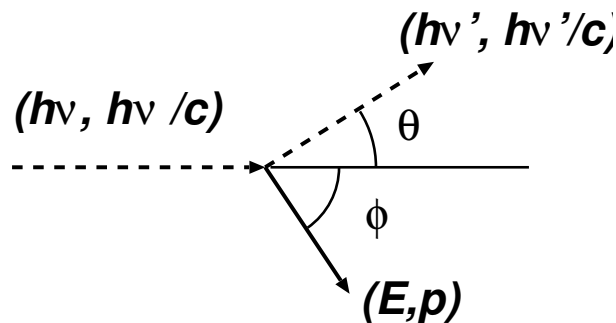
光は波であるが、一方運動量 $k = h\nu/c = h/\lambda$ 、エネルギー $\epsilon = ck = h\nu$ の粒子ともみなせる。(h はプランク定数、 ν は振動数、 c は光速である。) 振動数 ν の光と静止している電子との衝突を光を粒子とみなすことにより以下の問に答えよ。ただし、電子の運動量 (p) とエネルギー (E) の間には $E = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2}$ (m は電子の質量) という関係があるとせよ。(相対論による。相対論的力学でも全運動量と全エネルギーの保存により散乱が記述される。)

(1) 角度 θ で光が散乱されたとき、波長のずれが、

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos\theta)$$

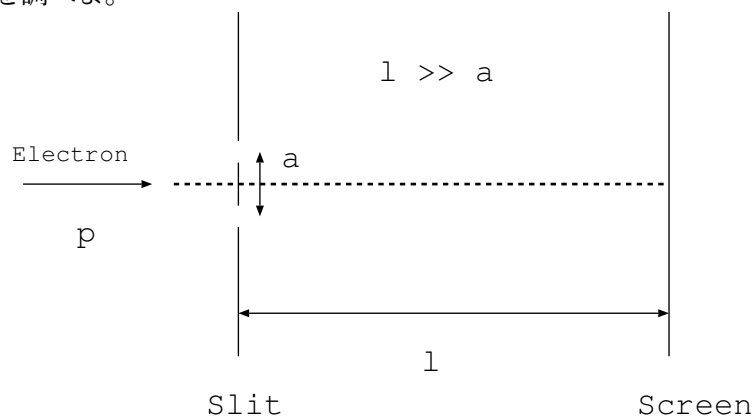
となることを示せ。

(2) 前問の場合に反跳された電子の運動エネルギーを求めよ。



[2.4] (物質の波動性: de Broglie の物質波)

下図のように2つの穴の開いたついたてに垂直に電子線が入射したとする。電子の運動量を p として、de Broglie 波長をもつ波の干渉を考え、ついたてから l 離れた所での干渉の模様を調べよ。



[2.5] (物質の波動性: de Broglie 波長)

次のものの de Broglie 波長 $\lambda = h/p$ を求めよ。

(1) エネルギーが $E = 10 \text{ keV}$ の電子

- (2) 速さが $v = 3 \times 10^9$ cm/sec の電子
- (3) エネルギーが 50 keV の陽子
- (4) 温度 333 K で熱平衡にある陽子
(エネルギーは $3k_B T/2$ とせよ。)

ただし、この間では

$$\begin{aligned}\hbar c &\equiv hc/2\pi = 2 \text{ keV}\cdot\text{\AA} \\ mc^2 &= 500 \text{ keV (電子の質量)} \\ Mc^2 &= 1 \times 10^6 \text{ keV (陽子の質量)} \\ \pi &= 3 \\ c &= 3 \times 10^{10} \text{ cm/sec (光速)} \\ k_B &= 1 \times 10^{-7} \text{ keV/K (ボルツマン定数)}\end{aligned}$$

としてよい。

[2.6] (黒体輻射について*)

振動数が $\nu \sim \nu + d\nu$ の間にある単位体積当りの電磁波の固有振動の数 (式 (2.1)) を導出し、古典統計力学では輻射 (電磁波) のエネルギー密度が発散している事を確かめてみよう。

- (1) 一次元の一辺の長さ L の空間で、周期境界条件が課されているとする。この波の振幅を

$$\phi(x) = \exp(ik_x x), (0 \leq x \leq L)$$

とにおいて、波数 $k_x \sim k_x + dk_x$ の間にある状態数 $Z(k_x)dk_x$ を求めよ。(L は十分大きいとする。)

- (2) 一辺の長さ L の立方体内では、波数ベクトル $\mathbf{k}$ 近傍の固有振動数は

$$Z(k_x)Z(k_y)Z(k_z)dk_xdk_ydk_z$$

と表せる。これをもちいて、波数 (ベクトルの大きさ) が $k \sim k + dk$ の間にある状態数 $Z(k)dk$ を求めよ。

- (3) 電磁波 (あるいは光) においては振動数 $\nu = ck/2\pi$ と表せる。(c は光速) 電磁波の横波振動の自由度 (=2) を考慮して、振動数が $\nu \sim \nu + d\nu$ の間にある単位体積当りの電磁波の固有振動の数が、 $z(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu$ (式 (2.1)) となることを示せ。
- (4) このような固有振動の数ををもつ系は、振動子の集合とみなす事が出来るであろう。古典統計力学の結果 (温度 T において各々の振動子のもつ平均的なエネルギーが $k_B T$) を用いて、全体のエネルギー密度

$$\int U(\nu, T) d\nu = \int k_B T z(\nu) d\nu$$

が発散していることを示せ。

[2.7] (結晶の比熱: Einstein-Debye の比熱理論*)

温度 T において N 個の原子を含む結晶がある場合 (3次元振動子が N 個ある場合)、古典的に考えればその比熱は常に $3Nk_B$ (Dulong-Petit の法則) であるが、実験的には低温領域では、比熱は T^3 に比例する。このことを Planck のエネルギー量子の考え方をを用いて説明してみよう。

- (1) Eq.(2.1) により、固有振動の数密度は得られている。ただし、電磁波の場合は横波のみであるのに比べて、物質の弾性波は縦波を含み、その自由度は3である。このことと、波の伝搬速度 c_s を用いて、体積 V 内の固有振動の数密度 $Z(\nu)$ を求めよ。(ただし、横波と縦波の伝搬速度は等しいものとする。)
- (2) 体積 V 内の原子の数を N とすれば、系全体の自由度は $3N$ であるから、振動数には次の条件を満たす上限値が存在する。

$$3N = \int_0^{\nu_D} Z(\nu) d\nu$$

これより、

$$Z(\nu) = \frac{9N\nu^2}{\nu_D^3}, \quad \nu_D = \left(\frac{3Nc_s^3}{4\pi V} \right)^{1/3},$$

となる事を示せ。

(ν_D はデバイ振動数と呼ばれる。この様な上限が存在する事は、原子間距離以下の波長を持つ波が無い事に対応する。)

- (3) 問題 [2.1] で求めた $\bar{E}(\nu, T)$ を用いて、温度 T でのエネルギー

$$E(T) = \int_0^{\nu_D} \bar{E}(\nu, T) Z(\nu) d\nu$$

を求めよ。結果は次のようになる。

$$E(T) = 3Nk_B T D\left(\frac{\Theta}{T}\right) \quad (\Theta \equiv \frac{h\nu_D}{k_B}), \quad (2.2)$$

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{t^3}{e^t - 1} dt. \quad (2.3)$$

- (4) この結果を用いて、結晶の mol 比熱を求めよ。特に、低温領域では比熱が T^3 に比例する事を示せ。

補足: 先にあげた物理定数は正確には次のような値である。

Planck 定数	h	$= 6.626 \times 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{sec}$
光速	c	$= 2.998 \times 10^{10} \text{ cm/sec}$
	$\hbar c$	$= 197 \text{ MeV}\cdot\text{fm} = 1.97 \text{ keV}\cdot\text{\AA}$
電子の質量	m	$= 9.109 \times 10^{-28} \text{ g}$
	mc^2	$= 0.511 \text{ MeV} = 511 \text{ keV}$
電子の電荷	e	$= 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
電子の質量	M	$= 1.673 \times 10^{-24} \text{ g}$
	Mc^2	$= 938.3 \text{ MeV}$
Boltzmann 定数	k_B	$= 1.381 \times 10^{-16} \text{ erg/K}$
		$= 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$
Avogadro 数	N_0	$= 6.022 \times 10^{23} / \text{mol}$

$$\begin{aligned} 1 \text{ \AA} &= 1 \times 10^{-10} \text{ m} = 1 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ 1 \text{ fm} &= 1 \times 10^{-15} \text{ m} = 1 \times 10^{-13} \text{ cm} \\ 1 \text{ J} &= 1 \text{ CV} = 1 \text{ Kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2 = 1 \times 10^7 \text{ erg} \end{aligned}$$

(補足ノート) 統計力学3分間コース

前期量子論に統計力学についての基礎的な理解が必要なので、まとめのノートをつけます。

1. (等重率の原理)

温度 T の熱浴に接している系が、ある位相空間の点 (p, q) に存在する確率は、

$$\exp(-\beta H(p, q)) \quad (\beta = 1/k_B T)$$

(Boltzmann の重率) に比例する。

2. (Partition Function (分配関数))

分配関数を

$$\mathcal{Z}(\beta) = \int \prod_{i=1}^N \frac{d\mathbf{p}_i d\mathbf{q}_i}{(2\pi\hbar)^3} \exp(-\beta H(p, q))$$

と定義すると、ある温度が与えられた時の系のエネルギーの期待値は

$$\bar{E}(\beta) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log(\mathcal{Z}(\beta))$$

により求められる。(N は粒子数)

(なぜ、 $2\pi\hbar$ などが出てくるかは、後の統計力学、量子力学の講義、演習などを参照せよ。また、粒子の入れ換えが可能な場合には、 $N!$ で割る必要がある。)

3. (エネルギーの等分配則)

3次元体積 V に N 個の自由粒子があるとする。このとき、Hamiltonian は、

$$H(p, q) = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \quad \text{と与えられるので、分配関数は、}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(\beta) &= \prod_i \int \frac{d\mathbf{p}_i d\mathbf{q}_i}{(2\pi\hbar)^3} \exp(-\frac{\beta \mathbf{p}_i^2}{2m}) \\ &= \prod_i \int \frac{d\mathbf{q}_i}{(2\pi\hbar)^3} \int dp_{ix} \exp(-\frac{\beta p_{ix}^2}{2m}) \int dp_{iy} \exp(-\frac{\beta p_{iy}^2}{2m}) \int dp_{iz} \exp(-\frac{\beta p_{iz}^2}{2m}) \\ &= \left(\frac{V (2\pi m/\beta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \right)^N \end{aligned}$$

と計算できる。(Gauss 積分 $\int dx \exp(-ax^2) = \sqrt{\pi/a}$ を利用。) これより、

$$\log(\mathcal{Z}(\beta)) = -\frac{3N}{2} \log \beta + (\text{温度に依存しない項})$$

となるので、エネルギーの期待値は次のように計算できる。

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log(\mathcal{Z}(\beta)) = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3Nk_B T}{2}$$

量子力学レポート問題 2.

[R2.1] 黒体輻射の問題を光が「粒子」として考えなおしてみよう。ここで、次の積分公式は用いてよい。

$$\Gamma(n+1) = \int_0^\infty e^{-t} t^n dt = n! , \quad \int_0^\infty \frac{x^3}{\exp x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$$

(1) 問題 [2.6] において、固有振動の数が

$$d\Gamma_{wave} = V z(\nu) d\nu = gV \frac{4\pi\nu^2}{c^3} d\nu \quad (2.4)$$

であることが示された。ここで g は横波振動の自由度 ($g = 2$) である。一方で光を「粒子」と見た場合には位相空間微小体積は

$$d\Gamma_{particle} = g \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \quad (2.5)$$

と与えられる。

Einstein の光量子論に基づいて、これらが一致することを示せ。

($\mathbf{p}$ と $\mathbf{k}$ の関係、および波数 $k = |\mathbf{k}|$ と振動数 ν の関係を用い、空間・運動量立体角については積分して考えよ。体積は V で与えられているとする。)

(2) さて上の問題で与えられたものを $d\Gamma (= d\Gamma_{wave} = d\Gamma_{particle})$ とする。光子の古典統計力学によれば、粒子が微小位相空間体積 $d\mathbf{r} d\mathbf{p}$ に存在する確率は $\exp(-E_p/k_B T)$ に比例するので、全エネルギー密度、光子数密度は

$$u_{cl}(T) = \int_0^\infty U_{cl}(\nu, T) d\nu = \frac{a}{V} \int d\Gamma E_p e^{-E_p/k_B T} \quad (2.6)$$

$$n_{cl}(T) = \frac{a}{V} \int d\Gamma e^{-E_p/k_B T} \quad (2.7)$$

となる。(a は比例係数、 E_p は光子のエネルギー、 $E(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = E_p = cp_0$ 。)

古典的光子におけるエネルギー密度分布 $U_{cl}(\nu, T)$ を求めよ。

(3) 光を光子の集まりと考えると、Planck のエネルギー量子とは光子そのものである。この場合には、光子が 0 個、1 個、2 個 … の状態が存在するため、エネルギー密度の表式 (2.6) を次のように変更する必要がある。

$$\begin{aligned} u_q(T) &= \int_0^\infty U_q(\nu, T) d\nu \\ &= \frac{a}{V} \int d\Gamma \frac{E_p e^{-E_p/k_B T} + 2E_p e^{-2E_p/k_B T} + \dots}{1 + e^{-E_p/k_B T} + e^{-2E_p/k_B T} + \dots} \end{aligned} \quad (2.8)$$

エネルギー E_p が $k_B T$ に比べて大きいときには被積分関数が古典的な表式 (2.6) と一致することに注意せよ。

量子論的光子におけるエネルギー密度分布 $U_q(\nu, T)$ を求めよ。

余裕があれば、これが Planck の公式と一致するとして a を求め、さらに全エネルギー密度 $u(T)$ が温度の 4 乗に比例すること

$$u(T) = bT^4$$

を示し、比例係数 b を求めよ。