相対論的熱力学

相対論の効果を考慮した熱力学を簡単に見ます。といっても、単にローレンツ変換に対して熱力学的な量がどのように変換されるのかを見るだけです。特殊相対論、熱力学、流体の基本的なことは知っているものとして話を進めていきます。ここでは熱力学的に平衡な場合で考えていきます。
自然単位系を使わずに、光速は c としていきます。これのせいで、エネルギー・運動量テンソルの次元が質量密度なのかエネルギー密度なのか区別されて少しわずらわしくなっています。
わざわざ熱力学の相対論的な話をしなくても、有限温度の場の理論はやっていけますが、温度は見ている系によって変化するんじゃないのかとか、共変性とかが気になる人は見ておいてください。
ここでの話はかなり古い時期のものなので、最近のもとして、arXiv:0801.2639v1 [gr-qc] なんかも見ておくといいです (特に温度の詳細を知りたい人は)。

これから最初に見ていく話は実際には使いません。実際に使うのは後半に出てくる話ですが、どういった考えによって相対論を熱力学に加えるのかの例として示すために載せています。
熱力学で必要となる基本的な変数は、内部エネルギー E、仕事 W、圧力 P、体積 V、熱量 Q、エントロピー S、温度 T です。これらに対してローレンツ変換がどのように作用するのか調べます。そのために、観測者の系 A_0 に対して速度 u で動いている熱力学的な系 A を考えます。添え字に 0 がついているのは系 A_0、添え字のついていないものは系 A でのものだとします。

- 体積 V
  体積は通常のローレンツ変換なので、ローレンツ収縮の式によって

$$V = V_0\sqrt{1-(u^2/c^2)}$$

  となります。

- 圧力 P
  圧力は単位面積あたりの力なので、力 F に対するローレンツ変換を変更すればいいです。x 軸方向に速度 u で動いてるときの力 F は

$$F_x = F_x^0$$

$$F_y = F_y^0\sqrt{1-(u^2/c^2)}$$

$$F_z = F_z^0\sqrt{1-(u^2/c^2)}$$

  と変換されます。このとき、x 軸に垂直な面はローレンツ変換の影響を受けないので、x 軸に関する圧力は変更されません。そして、残ってる y 軸もしくは z 軸に垂直な面はローレンツ収縮を起こします。そうすると、明らかに y 軸、z 軸に対しての圧力ではうまいこと余計な因子が消えてくれるので、圧力は変換の影響を受けません。よって、ローレンツ変換に対する圧力は

$$P = P_0$$

  となって、A_0, A 系で同じになります。

- エネルギー
  エネルギーに移りますが、流体の知識を使います (内部エネルギーは単にエネルギーと言っていきます)。完全流体でのエネルギー・運動量テンソルは

$$T^{\mu\nu} = \rho u^\mu u^\nu + \frac{P}{c^2}(u^\mu u^\nu - g^{\mu\nu})$$

u^μ は流体の 4 元速度で、ρ はそのときの流体の質量密度です (一般相対性理論の「エネルギー・運動量テンソル」参照)。$T^{\mu\nu}$ は質量密度の次元に取っています。運動量密度は T^{0i} なので

$$T^{0i} = \rho u^0 u^i + \frac{P}{c^2} u^0 u^i$$

4 元速度 u^μ は $u^\mu = (1, u^i) = (1, \boldsymbol{u})$ なので、三次元運動量密度 $\boldsymbol{g}$ は

$$\boldsymbol{g} = \rho \boldsymbol{u} + \frac{P}{c^2} \boldsymbol{u}$$

第二項は流体に対する圧力 P による仕事の項です。質量密度は、エネルギー密度 $/c^2$ だということ ($E = mc^2$ の関係より) を考えれば、全 3 次元運動量 $\boldsymbol{G}$ は、エネルギー E を使って

$$\boldsymbol{G} = \frac{E}{c^2}\boldsymbol{u} + \frac{PV}{c^2}\boldsymbol{u} = \frac{E + PV}{c^2}\boldsymbol{u} \tag{1}$$

ここから系 A_0 でのエネルギー E_0 との関係を導いていきます。

$\boldsymbol{G}$ は運動量なので時間で微分すれば力になることから

$$\boldsymbol{F} = \frac{d}{dt}(\frac{E + PV}{c^2}\boldsymbol{u}) \tag{2}$$

となります。また、エネルギーの変化は、熱力学から、圧力 P がする仕事 (エネルギーを減らす) と、外力 $\boldsymbol{F}$ によってされる仕事 (エネルギーを増やす) の和だと考えれます。よって、全微分形で

$$dE = \boldsymbol{F} \cdot d\boldsymbol{x} - PdV \tag{3}$$

と書けるので、時間変化による関係として

$$\frac{dE}{dt} = \boldsymbol{F} \cdot \boldsymbol{u} - P\frac{dV}{dt}$$

となっています。これに (2) を入れて

$$\begin{aligned}
\frac{dE}{dt} &= \frac{d}{dt}(\frac{E + PV}{c^2}\boldsymbol{u}) \cdot \boldsymbol{u} - P\frac{dV}{dt} \\
&= \frac{1}{c^2}(\frac{dE}{dt}\boldsymbol{u} + E\frac{d\boldsymbol{u}}{dt} + P\frac{dV}{dt}\boldsymbol{u} + PV\frac{d\boldsymbol{u}}{dt}) \cdot \boldsymbol{u} - P\frac{dV}{dt} \\
&= \frac{1}{c^2}(u^2\frac{d}{dt}(E + PV) + (E + PV)\boldsymbol{u} \cdot \frac{d\boldsymbol{u}}{dt}) - P\frac{dV}{dt}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}(E + PV) - \frac{u^2}{c^2}\frac{d}{dt}(E + PV) &= \frac{E + PV}{c^2}\boldsymbol{u} \cdot \frac{d\boldsymbol{u}}{dt} \\
\big(1 - \frac{u^2}{c^2}\big)\frac{d}{dt}(E + PV) &= \frac{E + PV}{c^2}\boldsymbol{u} \cdot \frac{d\boldsymbol{u}}{dt} \\
\big(1 - \frac{u^2}{c^2}\big)\frac{d}{dt}(E + PV) &= \frac{E + PV}{c^2}u\frac{du}{dt}
\end{aligned}$$

これを積分すれば

$$
\begin{aligned}
\left(1-\frac{u^2}{c^2}\right)\frac{dX}{dt} &= \frac{X}{c^2}u\frac{du}{dt} \quad (X=E+PV) \\
\frac{1}{X}\frac{dX}{dt} &= \frac{1}{2}\left(1-\frac{u^2}{c^2}\right)^{-1}\frac{1}{c^2}\frac{du^2}{dt} \\
\frac{d}{dt}\log X &= -\frac{1}{2}\frac{d}{dt}\log\left(1-\frac{u^2}{c^2}\right) \\
\log X &= -\frac{1}{2}\log\left(1-\frac{u^2}{c^2}\right)+C \\
X &= C\left(1-\frac{u^2}{c^2}\right)^{-1/2} \\
E+PV &= \frac{C}{\sqrt{1-u^2/c^2}}
\end{aligned}
$$

C は積分定数です。積分定数は流体の速度 u が 0 のとき、A_0 系になるという

$$
E+PV=E_0+P_0V_0 \quad (u=0)
$$

この条件から

$$
C=E_0+P_0V_0
$$

となります。そして、$P=P_0$ と体積のローレンツ収縮を踏まえることで

$$
E+PV = \frac{E_0+P_0V_0}{\sqrt{1-u^2/c^2}} \tag{4}
$$

$$
\begin{aligned}
E &= \frac{E_0+P_0V_0}{\sqrt{1-u^2/c^2}} - P_0V_0\sqrt{1-u^2/c^2} \\
&= \frac{E_0+P_0V_0-P_0V_0(1-u^2/c^2)}{\sqrt{1-u^2/c^2}} \\
&= \frac{E_0+P_0V_0u^2/c^2}{\sqrt{1-u^2/c^2}} \qquad (5)
\end{aligned}
$$

というエネルギーに対するローレンツ変換の式が求まります。

- 仕事 W
  単純に考えれば仕事は圧力と体積によって

$$
dW=PdV
$$

のようになっています (右辺の符号が気に入らなければ逆にしてください)。しかし、流体の状態が速度一定になるように変化していると考えると、これに外力が加わります。これは相対性理論での運動量とエネルギーの関係から、エネルギーが変化すれば運動量も変化してしまうためです。そのため、流体の状態変化によるエネルギーの変化によって速度が変わるのを抑えるために外力が働き、それが仕事になります。(3) において、今は速度一定で運動量が変化することから、外力の項が全運動量の変化分になって

$$dW = PdV - \boldsymbol{u}\cdot d\boldsymbol{G}$$

と書けます。(1)、(4) を使うことで

$$\begin{aligned}
dW &= PdV - \frac{u^2}{c^2}d(E+PV) \\
&= \sqrt{1-u^2/c^2}P_0dV_0 - \frac{u^2}{c^2}\frac{1}{\sqrt{1-u^2/c^2}}d(E_0+P_0V_0)
\end{aligned}$$

そして、A_0 系での仕事 dW_0 は P_0dV_0 なので

$$\begin{aligned}
dW &= \sqrt{1-u^2/c^2}dW_0 - \frac{u^2}{c^2}\frac{1}{\sqrt{1-u^2/c^2}}d(E_0+P_0V_0) \\
&= \sqrt{1-u^2/c^2}dW_0 - \frac{u^2}{c^2}\frac{dE_0+d(P_0V_0)}{\sqrt{1-u^2/c^2}} \qquad (6)
\end{aligned}$$

これが仕事のローレンツ変換になります。

- 熱量 Q

  熱量は仕事とエネルギーから

$$dQ = dE + dW$$

で定義されます (熱力学の第一法則)。速度が一定だとすれば、(5) と (6) を入れることで

$$\begin{aligned}
dQ &= \frac{d(E_0+P_0V_0u^2/c^2)}{\sqrt{1-u^2/c^2}} + \sqrt{1-u^2/c^2}dW_0 - \frac{u^2}{c^2}\frac{dE_0+d(P_0V_0)}{\sqrt{1-u^2/c^2}} \\
&= \frac{dE_0}{\sqrt{1-u^2/c^2}} + \frac{u^2}{c^2}\frac{d(P_0V_0)}{\sqrt{1-u^2/c^2}} + \sqrt{1-u^2/c^2}dW_0 - \frac{u^2}{c^2}\frac{dE_0+d(P_0V_0)}{\sqrt{1-u^2/c^2}} \\
&= \frac{dE_0}{\sqrt{1-u^2/c^2}} - \frac{u^2}{c^2}\frac{dE_0}{\sqrt{1-u^2/c^2}} + \sqrt{1-u^2/c^2}dW_0 \\
&= \sqrt{1-u^2/c^2}(dE_0+dW_0)
\end{aligned}$$

となって、A_0 系での dQ_0 も $dQ_0 = dE_0 + dW_0$ となっているべきなので

$$dQ = \sqrt{1-u^2/c^2}\,dQ_0 \tag{7}$$

という変換が求まります。これは仕事と違って dQ と dQ_0 だけの形なので

$$Q = \sqrt{1-u^2/c^2}\,Q_0$$

とすることができます。

- エントロピー S

  エントロピーは、速度に対する可逆的、断熱的な変化に対して不変だと設定します。このエントロピーに対する設定は熱力学の考え方からすれば間違ってはいないものです。そうすると、速度 u へのローレンツ変換は可逆的、断熱的に行えてしまうので、エントロピーは変化しなくなります。よってエントロピーは

  $$S = S_0$$

  となります。

- 温度 T

  温度はエントロピーとの関係

  $$\Delta S \geq \int \frac{dQ}{T} \tag{8}$$

  から考えます (熱力学の第二法則)。これは A_0 系でも同様に成り立っているべきで

  $$\Delta S_0 \geq \int \frac{dQ_0}{T_0}$$

  そうすると、dQ のローレンツ変換 (7) と $S = S_0$ を考えれば、(8) は

  $$\Delta S_0 \geq \int \frac{\sqrt{1-u^2/c^2}\,dQ_0}{T}$$

  という形になるので、温度 T は

  $$T = \sqrt{1-u^2/c^2}\,T_0$$

  という変換を受けることになります。

これで基本的な熱力学的な量のローレンツ変換の式が求められたので、全部をまとめておきます

体積 : $V = V_0\sqrt{1-(u^2/c^2)}$

圧力 : $P = P_0$

エネルギー : $E = \dfrac{E_0 + P_0V_0u^2/c^2}{\sqrt{1-u^2/c^2}}$

仕事 : $dW = \sqrt{1-u^2/c^2}dW_0 - \dfrac{u^2}{c^2}\dfrac{dE_0 + d(P_0V_0)}{\sqrt{1-u^2/c^2}}$

熱量 : $Q = \sqrt{1-u^2/c^2}Q_0$

エントロピー : $S = S_0$

温度 : $T = \sqrt{1-u^2/c^2}T_0$

ローレンツ変換の仕方をいろいろと見てきましたが、温度がローレンツ不変でないと非常に扱いづらいので、もっと便利な形式を示しておきます。というより、温度のローレンツ変換関連がゴチャゴチャしているせいです。ここで示した変換は初期の温度に対するローレンツ変換で (アインシュタインやプランクによる)、その次に

$$T = \frac{1}{\sqrt{1-u^2/c^2}}T_0$$

のように変換されるという話が出てきました。さらにその後に、温度はローレンツ変換に対して十分不変だという話が出てきました。で、現在はここで止まっています。明確にこれが正しいと全ての人に認められているものは今のところないようです。しかし、ここでは温度はローレンツ不変な量とみなせるという理論 (Kampen、Israel による) を信じることにします。そうしないと、相対論的な量子論を必要とする領域からすれば面倒だからです。

詳細は省きますが、流体の 4 元ベクトルの導入によって、静止系の温度が十分ローレンツ不変な量として扱えることが分かっています (微小量を無視する)。これはエントロピー、圧力、粒子数なんかも同様です。一応 4 元速度の変換の形だけを示しておくと、座標系の変換に対して

$$u'^\mu = u^\mu(1+\epsilon^2)^{1/2} + \epsilon^\mu$$

となっています。ϵ は十分小さな量です。このために他の熱力学的な量も ϵ^2 程度の影響しか受けなくなるので、ほぼ変換に対して不変だと考えてしまえます。この形式での熱力学的な式を導いておきます。

流体の時間的 (time like) な 4 元速度 $u^\mu(u^\mu u_\mu = 1)$、静止系でのエントロピー密度 S_0、圧力 P_0、エネルギー密度 ρ_0、温度 T_0、粒子数密度 n_0 による定式化を行います。これらの量はすべてローレンツ不変な量とできるので、これ以降添え字の 0 は外していきます (エネルギー密度なら c^2 が出てこないので、質量密度から変えます)。エントロピーフラックス S^μ を 4 元速度 u^μ によって

$$S^\mu = Su^\mu$$

粒子密度 n による保存カレント J^μ を

$$J^\mu = nu^\mu$$

そして、エネルギー・運動量テンソル (質量密度の次元でなくエネルギー密度の次元が必要なので、上の定義に c^2 をかけたものを使います)

$$T^{\mu\nu} = \rho u^\mu u^\nu + P(u^\mu u^\nu - g^{\mu\nu})$$

を考えます。熱力学の第一法則のエントロピーを使った表現は

$$dE = TdS + \mu dn$$

のようになっているので (μ は化学ポテンシャル)、これをエネルギー・運動量テンソルによる表現 (エネルギー・運動量テンソルによる保存則) に変えれば

$$\beta_\nu dT^{\mu\nu} = dS^\mu + \alpha dJ^\mu \tag{9}$$

のように書けます。β_ν は時間的な 4 元ベクトル、α はローレンツ不変なスカラーです。β_ν は

$$\beta_\nu = \frac{u_\nu}{T}$$

とします。そうすると (9) の左辺は

$$\begin{aligned}
&\frac{u_\nu}{T} d\big(\rho u^\mu u^\nu + P(u^\mu u^\nu - g^{\mu\nu})\big) \\
&= \frac{u_\nu}{T}\big(u^\mu u^\nu d\rho + \rho u^\nu du^\mu + \rho u^\mu du^\nu + dP(u^\mu u^\nu - g^{\mu\nu}) + Pu^\nu du^\mu + Pu^\mu du^\nu\big) \\
&= \frac{1}{T}\big(u^\mu d\rho + \rho du^\mu + \rho u^\mu u_\nu du^\nu + dP(u^\mu - u^\mu) + Pdu^\mu + Pu^\mu u_\nu du^\nu\big) \\
&= \frac{1}{T}\big(u^\mu d\rho + \rho du^\mu + \rho u^\mu u_\nu du^\nu + Pdu^\mu + Pu^\mu u_\nu du^\nu\big)
\end{aligned}$$

$u^\mu u_\nu = 1$ から、u^μ と du^μ は直交しているので

$$\frac{1}{T}(u^\mu d\rho + \rho du^\mu + Pdu^\mu)$$

(9) の右辺は

$$dS^\mu + \alpha dJ^\mu = u^\mu dS + Sdu^\mu + \alpha u^\mu dn + \alpha n du^\mu$$

u^μ、du^μ の項をそれぞれ取り出すと

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{T} d\rho = dS + \alpha dn \quad (u^\mu) \\
&\rho + P = TS + T\alpha n \quad (du^\mu)
\end{aligned}$$

これがローレンツ不変な量で書かれた熱力学の第一法則の変形版です。化学ポテンシャル μ が $T\alpha$ に対応すると考えれば、(du^μ) の式はギブス・デュエムの関係になります。

この定式化を使うことで、任意の系で有限温度系を扱うことができます。共変性を気にしなければ、4 元速度を静止系に取って計算してしまうのが一番単純です。ここで言ってきた流体は統計力学では熱浴に対応するので、4 元速度は熱浴の速度とみなせます。そうすることで、熱浴の静止系での温度 T がローレンツ不変な量となり、統計力学と同じような手順を踏むことで量子化を行えます。

先の話になりますが、有限温度の場の理論には、虚時間法 (虚時間を使った方法) と実時間法 (実時間を使った方法) の二つがあります。虚時間法を使う限り共変的な形式はほぼ捨てなくてはいけません。それに対して実時間法は共変性を保ったまま計算をしていくのに適しています。その代わりに 4 元速度が式の中に入ってくることになりますが。