

(参考5) 光子気体(電磁波, 光の輻射場)の状態方程式

A. 電磁波の性質から, 圧力 p とエネルギー密度 $u = \frac{U}{V}$ との関係式 $p = \frac{1}{3}u$ が得られる。

1. 光量子について, $\varepsilon = h\nu$ (あるいは古典系の断熱定理から $\frac{\varepsilon}{\nu}$ 一定) $\Rightarrow \frac{\delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\delta\nu}{\nu}$

2. 空洞内に存在する電磁波は定在波である。 3. 空洞の大きさ L と体積 V の関係

$$\nu_s = \frac{c}{2L}s \quad (\text{ただし, } s=1,2,\dots) \Rightarrow \frac{\delta\nu_s}{\nu_s} = -\frac{\delta L}{L} \quad L^3 = V \Rightarrow 3\frac{\delta L}{L} = \frac{\delta V}{V}$$

$$\text{以上より, } \frac{\delta\varepsilon_s}{\varepsilon_s} = -\frac{1}{3}\frac{\delta V}{V}$$

断熱変化 $\Delta U = W$ におけるエネルギー $U = \sum_s \varepsilon_s$ と, 仕事量 $W = -p\delta V$ の関係から,

$$-p\delta V = \sum_s \delta\varepsilon_s = \sum_s \left(-\frac{1}{3}\varepsilon_s \frac{\delta V}{V}\right) = -\frac{1}{3}\frac{\sum_s \varepsilon_s}{V}\delta V = -\frac{1}{3}\frac{U}{V}\delta V = -\frac{1}{3}u\delta V \quad \therefore p = \frac{1}{3}u$$

参考20参照, (文献) 朝永振一郎「量子力学 I」みすず書房 (ISBN:4622025515)

B. 熱放射に関するキルヒホッフの法則から, u は T のみの関数である。 $\therefore du = \frac{du}{dT}dT$

真空中の電磁場の単位体積当たりのエネルギー(エネルギー密度) u は電磁場の強さ

$(\varepsilon_0 E^2 + B^2 / \mu_0) / 2$ に比例する。体積や材質の異なる2つの空洞が熱平衡にあり, 温度が等しいとき, 間に小さな穴を開けて電磁波が出入りできるようにする。もし, エネルギー密度 u が体積や材質に依存したとすると, 電磁場の強さが2つの空洞で異なることになり, 電磁波の出入りにより, 平衡が崩れ, 温度差が自発的に生じることになる。これは, 熱力学第2法則に反する。即ち, エネルギー密度 u は空洞の体積や材質に依らず, 温度 T のみの関数である。

A. B. より,

$$dS = \frac{1}{T}(dU + pdV) = \frac{1}{T}[d(uV) + pdV] = \frac{1}{T}[Vdu + (p+u)dV] = \frac{V}{T}\frac{du}{dT}dT + \frac{4}{3}\frac{u}{T}dV$$

状態量 S の性質 $\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right)_V$ から,

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{V}{T}\frac{du}{dT}\right)\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{4u}{3T}\right)\right)_V \rightarrow \frac{1}{T}\frac{du}{dT} = \frac{4}{3T}\frac{du}{dT} - \frac{4u}{3T^2} \rightarrow \frac{du}{dT} = \frac{4u}{T}$$

$\therefore u = aT^4 \rightarrow$ 放射エネルギーに関する「シュテファン-ボルツマンの法則」へ

$$\text{量子力学より, } a = \frac{8\pi^5 k_B^4}{15c^3 h^3}$$

参考20参照

以上をまとめると, $u = \frac{U}{V} = 3p = aT^4$ $dU = TdS - pdV$

C. 定積熱容量 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 4aT^3V$

$\lim_{T \rightarrow 0K} C_V = 0$ であり, 熱力学第3法則に従う。

D. $dS = \frac{C_V}{T} dT = 4aT^2VdT$ $S = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT = \frac{4}{3}aT^3V$ $\therefore s \equiv \frac{S}{V} = \frac{4}{3}aT^3$

$T = \left(\frac{3}{4a} \frac{S}{V}\right)^{1/3}$ となり, 断熱膨張 (S 一定, V 増加) で, 降温する。

例えば, 宇宙が断熱膨張することで, 輻射場の温度は低下する。

E. 光子気体の可逆カルノーサイクル:

等温過程 (等内部エネルギー密度, 等圧) では,

$$Q_2 = \Delta U + p_2 \Delta V = (u_2 + p_2)(V_B - V_A) = \frac{4}{3}aT_2^4(V_B - V_A) \quad Q_1 = -\frac{4}{3}aT_1^4(V_D - V_C)$$

断熱過程 ($S = \text{一定}$) では,

$$T_2^3V_B = T_1^3V_C \quad T_1^3V_D = T_2^3V_A$$

$$\therefore \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1^4(V_C - V_D)}{T_2^4(V_B - V_A)} = \frac{T_1}{T_2} \frac{T_1^3V_C - T_1^3V_D}{T_2^3(V_B - V_A)} = \frac{T_1}{T_2} \frac{T_2^3V_B - T_2^3V_A}{T_2^3(V_B - V_A)} = \frac{T_1}{T_2} \text{ が成立し,}$$

可逆カルノーサイクルで一般に成り立つ $\eta_r = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ の関係が確認できる。

F. 容器内の光子は, 容器壁で放出・吸収されるので, 光子数は環境により変化する。

光子数密度 N/V が温度のみで決まり, 光子数 N は V に比例して増減する。

理想気体とは異なり, p は T により一意的に決まるので, 状態方程式と温度 T と圧力 $p(T)$ から体積 V (光子数 N) が一意的には決まらないことに対応している。

1) 通常, 光子間相互作用はないが, 温度で光子数密度が決まるため, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = aT^4 \neq 0$ となる。

2) 等温等積下では, 熱力学的平衡条件であるヘルムホルツ自由エネルギー F 最小の極値条件 $(\partial F / \partial N)_{T,V} = 0$ から光子数 N が決まる。

この極値条件は, 化学ポテンシャル $\mu = (\partial F / \partial N)_{T,V} = 0$ を意味する。つまり, ギブズ自由エネルギー $G = \mu N$ は光子数 N によらず一定値 $G = 0$ となるはずであるが, 確かに以下の関係が確認できる。

$$G = U - TS + pV = (u - Ts + p)V = (aT^4 - \frac{4}{3}aT^4 + \frac{1}{3}aT^4)V = 0$$