

2004 年 7 月

担当 固体量子工学講座

土家 琢磨

第 4 章 古典統計力学の近似

前章では、**分配関数**を計算することによって、粒子数一定かつ温度一定の系だけでなく、エネルギー一定の系の熱的性質を調べることができることを学んだ。しかし、分配関数を計算するためには、量子準位のエネルギーを知る必要があった。そうであるとすれば、量子力学的に解けない系には前章の方法は無効なのであろうか？

物質を構成するミクロな粒子は量子力学に従っているので、統計力学も量子力学に基づかなければならないし、これまでもそのようにして議論を展開してきた。しかし、身の回りの物体の運動が古典力学で良く近似できるのと同様、粒子を古典的に取り扱うことが良い近似となることもある。このような場合には、本章で学ぶ**古典統計力学近似**を用いることができる。量子力学的に解けない系でも、条件によっては統計力学の手法が使える場合があるのである。

4-1 量子論と古典論

本節では、位相空間について学ぶとともに、ミクロな粒子の運動を古典力学で近似できる条件を考えてみる。

古典力学における位相空間

古典力学では粒子の運動の状態は、「位置」と「運動量」で指定され、その時間変化を知れば粒子の運動が完全にわかったことになる。3 次元空間中の粒子なら位置座標 $\vec{q}$ について 3 次元、運動量 $\vec{p}$ について 3 次元の合計 6 次元空間の一点が、ある瞬間の粒子の運動状態を示し、その位置の時間変化を追った時に得られる「軌跡」が粒子の運動を完全に表している。この $(\vec{p}, \vec{q})$ 空間を**位相空間 (重要)**という。粒子が N 個の場合には位相空間の次元は $6N$ となる。

「力学」の講義ですでに学習したと思うが、古典力学でも系のエネルギーは量子力学と同様、ハミルトニアンで表されていた。ハミルトニアンは、系を構成する全粒子の運動エネルギーと、全粒子のポテンシャルエネルギーとの合計で表される。運動エネルギーを知るには粒子の運動量がわかればよいし、ポテンシャルエネルギーは通常各粒子の位置がわかれば得られるので、位相空間の一点を指定すれば系のエネルギーがわかることになる。

例として一次元調和振動子を考えよう。粒子の質量を m 、固有振動数を ω とし、座標を x 、運動量を p とすると、ハミルトニアンは

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

となる。エネルギーを指定したとすると、これは保存されなければならないから、これより位相空間での軌跡がわかる。 $H = E$ とすると、位相空間、今の場合は運動量と座標が共に 1 次元の (p, x) 空間における軌道は、径が

$$p_0 = \sqrt{2mE}, q_0 = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}$$

の楕円となるのである。(教科書の図 4-1) 古典力学ではエネルギーの値に制限はないから、この楕円の大きさも任意である。

次に、長さ L の 1 次元空間を往復運動する粒子の運動を考えてみよう。この場合には、粒子の速さ(速度の絶対値)が一定で、端の壁に当たると速度の符号が反対になるから、位相空間における軌跡は長方形(教科書の図 4-2)になっている。

前期量子論：軌道の量子化

量子力学の初期には、前項で説明した位相空間における「軌道」が量子化されると考えられたことがあった。前項の一次元調和振動子の軌跡の面積は

$$A = \pi p_0 q_0 = \frac{2\pi E}{\omega}$$

であるが、これが

$$A_n = n(2\pi\hbar) \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

のように離散的な値しか取らないと考えるのである。(教科書の図 4-3)

一次元有限領域の自由粒子では

$$A = 2pL = n(2\pi\hbar) \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

とすると

$$p_n = \frac{\pi\hbar}{L}n$$

となり、得られる結果は量子力学と一致してしまう。

このような、位相空間における軌道に囲まれる面積を量子化する考えを、**ボーア・ゾンマーフェルトの量子化条件**という。

ハイゼンベルクの不確定性関係

不確定性については 1-3 節でエネルギーと時間の関係について簡単に説明した。同様のことは位置の不確定性 Δx と運動量の不確定性 Δp についても成り立ち、

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar$$

となる。

たとえばポテンシャルが一樣な場合を考えると、運動量を決めて $\Delta p = 0$ とした場合には波動関数は平面波となって位置が定まらないので $\Delta x = \infty$ 。また、位置を決めて $\Delta x = 0$ とすると

波動関数は δ 関数となるが、フーリエ変換すればわかるように、この関数はあらゆる波長の平面波の重ね合わせであるために運動量は決まらず $\Delta p = \infty$ となる。

古典近似が許される条件

量子力学によれば位置と運動量は不確定なのであるから、それらが確定することを前提として構成されている古典力学は本質的に誤っていると言えるかもしれない。しかし、日常目にする物体の運動は、古典力学に従っているように見える。実は量子力学のある極限が古典力学になっているのである。

運動量や位置が不確定であるといっても、運動量のゆらぎの大きさが運動量そのものの値よりはるかに小さく、位置座標のゆらぎが位置座標そのものの値あるいは物体の大きさよりもはるかに小さければ、不確定性は問題にならない。一次元調和振動子を例にとると、運動量と位置の大きさの目安は p_0, q_0 であるから

$$p_0 q_0 \gg \hbar$$

であれば良いことになる。ここで先に求めた結果で $p_0 q_0 = 2E/\omega$ であったから、この条件は

$$E \gg \hbar\omega$$

と書き換えることができる。このことは考えているエネルギーがエネルギー間隔よりもはるかに大きければ、エネルギーの離散性が無視できることを示している。

4-2 古典統計力学近似

粒子数一定かつ温度一定の条件の下で実現するカノニカル分布について調べる場合、分配関数

$$Z = \sum_n \exp(-E_n/k_B T)$$

を求めることが一般に必要な。そのためには系の量子状態をすべて求めることが必要であるが、この作業は容易であるとは限らない。しかし古典近似が適用できる場合には、より簡単に計算できる場合がある。本節では、この古典統計力学近似の方法を学び、これを振動子の集合と理想気体の問題に適用してみよう。

分配関数の古典近似

量子準位のエネルギー間隔 ε と比較して $k_B T$ が十分に大きな場合には、エネルギー E が ε 程度変化しても**ボルツマン因子** $\exp(-E/k_B T)$ はほとんど変化しない。このような状況では、分配関数を位相空間での積分に置き換えることができる。

まず 1 次元の運動について考えてみよう。前期量子論で与えられる軌道は教科書の図 4-3 のようになっているとする。ここで各軌道の囲む面積は $(2\pi\hbar)n$ ($n=1,2,3,\dots$)なので、位相空間の面積 $2\pi\hbar$ あたりに一つの割合で軌道が存在することになる。また各軌道上で $H(p,q)=E_n$ は一定であるが、 $\varepsilon \ll k_B T$ の条件により、軌道から少々はずれてもボルツマン因子 $\exp(-E/k_B T)$ の変化は小さい。このことにより分配関数の和を積分に置き換えて

$$Z = \sum_n \exp(-E_n/k_B T) \\ \cong \frac{1}{2\pi\hbar} \iint dp dq \exp(-H(p, q)/k_B T)$$

と近似することが出来る。この結果を自由度 f の系に拡張すると

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \iint \exp(-H(\vec{p}, \vec{q})/k_B T) \prod_{i=1}^f dp_i dq_i \quad (\text{超重要})$$

が得られる。このように古典的ハミルトニアンを使って分配関数を近似的に求める方法を、**古典統計力学近似（超重要）**という。この近似は、高温の場合に良い近似となる。

振動子系の古典近似

この結果を同一質量・同一振動数の N 個の、独立した振動子からなる系に適用してみよう。振動子同士は区別出来る。この系のハミルトニアンは

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x_i^2 \right)$$

であるから、分配関数は

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (\text{重要})$$

を使って、

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \iint \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x_i^2 \right) \right] \prod_{i=1}^N dp_i dx_i \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \iint \prod_{i=1}^N \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x_i^2 \right) \right] \prod_{j=1}^N dp_j dx_j \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \prod_{i=1}^N \left\{ \iint \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x_i^2 \right) \right] dp_i dx_i \right\} \\ &= Z^N, \\ z &= \frac{1}{2\pi\hbar} \iint \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right) \right] dp dx \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{p^2}{2mk_B T} \right] dp \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{m\omega^2}{2k_B T} x^2 \right] dx \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} (2\pi mk_B T)^{1/2} \left(\frac{2\pi k_B T}{m\omega^2} \right)^{1/2} \\ &= \frac{k_B T}{\hbar \omega} \end{aligned}$$

となる。従って分配関数は

$$Z = \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^N$$

となるから、これを用いて

$$\begin{aligned}
F &= -k_B T \log Z = -Nk_B T \log \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right), \\
S &= -\frac{dF}{dT} = Nk_B \log \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right) + Nk_B T \left(\frac{k_B}{\hbar \omega} \right) \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^{-1} \\
&= Nk_B \left[\log \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right) + 1 \right], \\
E &= F + TS = Nk_B T
\end{aligned}$$

を得る。

3-3 節で得られた振動子系の自由エネルギーは

$$F = N \left[\frac{1}{2} \hbar \omega + k_B T \log (1 - e^{-\hbar \omega / k_B T}) \right]$$

であった。この式で $k_B T \gg \hbar \omega$ とすると

$$\begin{aligned}
F &\cong N \left[\frac{1}{2} \hbar \omega + k_B T \log \left(1 - \left(1 - \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \right) \right] \\
&= N \left[\frac{1}{2} \hbar \omega + k_B T \log \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \right] \\
&\cong -Nk_B T \log \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)
\end{aligned}$$

となる。したがって古典近似の結果は、量子力学の結果で $k_B T \gg \hbar \omega$ とした場合に一致することがわかる。

理想気体

次に、理想気体の問題に古典近似を適用してみよう。 N 個の分子からなる理想気体のハミルトニアンは

$$H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(\vec{r}_i) \right]$$

で与えられる。ただし容器に閉じこめられていることを表すために

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & (\text{容器の中}) \\ \infty & (\text{容器の外}) \end{cases}$$

とする。分配関数は、各分子が区別できないことを取り入れるために $N!$ で割って

$$\begin{aligned}
Z &= \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \iint \cdots \int \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^N \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(\vec{r}_i) \right] \right\} \prod_{i=1}^N dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} dx_i dy_i dz_i \\
&= \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \left[\int \exp \left(-\frac{p^2}{2mk_B T} \right) dp \right]^{3N} \left[\int \exp \left(-\frac{U(\vec{r})}{k_B T} \right) dy dy dz \right]^N \\
&= \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} (2\pi mk_B T)^{3N/2} \left[\int \exp \left(-\frac{U(\vec{r})}{k_B T} \right) dy dy dz \right]^N
\end{aligned}$$

となる。座標での積分は、被積分関数が容器の中で 1、外で 0 となることから、体積 V に等しくなることが分かる。従って分配関数は

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} (2\pi mk_B T)^{3N/2}$$

となる。これを用いて

$$\begin{aligned}
F &= -k_B T \log Z = -k_B T \left[\frac{1}{N!} \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} (2\pi mk_B T)^{3N/2} \right] \\
&= -k_B T \left[\frac{3N}{2} \log \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) + N \log V - \log N! \right] \\
&\equiv -k_B T \left[\frac{3N}{2} \log \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) + N \log V - N(\log N - 1) \right] \\
&= -Nk_B T \left[\frac{3}{2} \log \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) + \log \left(\frac{V}{N} \right) + 1 \right]
\end{aligned}$$

のように、3-3 節で量子力学的に求めた場合と同じ結果を得る。

以上のように、古典力学がよい近似となる条件下では、古典統計力学近似が量子力学を用いた場合と同じ結果を与えることがわかった。このことは、古典力学が成り立つ極限での古典統計力学近似の有効性を示している。

4-3 古典統計力学の応用

前節では、量子力学的にも解くことが出来る問題を古典統計力学近似を使って解いて結果を比較し、古典力学が成り立つ極限で正しい結果を与えることを確かめた。本節では量子力学的に解くことが困難な非調和振動子および相互作用のある一次元気体の問題を古典統計力学で扱い、その威力を実感しよう。

非調和振動子

ポテンシャル v が

$$v(x) = Ax^2 + Bx^4 \quad (A > 0, B > 0)$$

という少々複雑な形で与えられる、**非調和振動子**の系を考えよう。(教科書の図 4-7, p.110) この粒子の量子状態を解析的に求めることは出来ないため、この振動子の集合の分配関数を、ストレートに求めることは難しい。

古典力学でのハミルトニアンは粒子の質量を m とすると

$$H = \frac{p^2}{2m} + v(x)$$

である。従って、古典統計力学近似を適用すると、一粒子の分配関数は

$$\begin{aligned} z &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \left[\frac{p^2}{2m} + v(x) \right] \right\} \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} (2\pi m k_B T)^{1/2} I, \\ I &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp \left[-\frac{1}{k_B T} v(x) \right] \end{aligned}$$

と書ける。あとは I の積分が実行できれば良い。

残念ながらこの積分は解析的に実行できないが、温度の極限を考えれば近似的に計算できる。被積分関数の値は $v(x)/k_B T > 1$ で小さくなるから、積分の値に大きく影響するのは $v(x) \leq k_B T$ の領域であることがわかる。またポテンシャルの調和項 (Ax^2 の項) と非調和項 (Bx^4 の項) が等しくなる x を

$$x_0 = \sqrt{\frac{A}{B}}$$

とすると、 $x \ll x_0$ では調和項が、 $x \gg x_0$ では非調和項が支配的 (他の項より大きいこと) になる。これら二つのことを考え合わせると、 $v(x_0) = 2A^2/B \gg k_B T$ の場合には、 $|x| \geq x_0$ すなわち非調和項が支配的になる領域では被積分関数がほとんど積分に寄与せず、調和項のみが積分に寄与するので

$$I \simeq \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp \left[-Ax^2/k_B T \right] = \sqrt{\frac{\pi k_B T}{A}}$$

と近似できる。これと反対の $v(x_0) = 2A^2/B \ll k_B T$ の場合には、 $|x|$ が大きくなっても被積分関数はゆっくりとしか減少しない。このため被積分関数が積分に寄与する区間の全体の幅と比べて、調和項が支配的な $|x| \leq x_0$ の領域の割合は大変小さくなり、その区間の寄与は無視できる。従って調和項を無視することが出来るので、積分は

$$\begin{aligned} I &\simeq \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp \left[-Bx^4/k_B T \right] = \int_{-\infty}^{\infty} dt \left\{ \frac{d}{dt} \left[\left(\frac{k_B T}{B} \right)^{1/4} t \right] \right\} \exp \left[-t^4 \right] \\ &= \left(\frac{k_B T}{B} \right)^{1/4} \alpha, \\ \alpha &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left[-t^4 \right] \end{aligned}$$

となる。

以上の結果から、一振動子の分配関数 z 、自由エネルギー ϕ 、エントロピー s 、エネルギー ε 、比熱 c は、 $T_0 = 2A^2/k_B B$ として

$$z \cong \begin{cases} \frac{1}{2\pi\hbar} (2\pi m k_B T)^{1/2} \sqrt{\frac{\pi k_B T}{A}} = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{m}{2A} \right)^{1/2} k_B T & (T \ll T_0) \\ \frac{1}{2\pi\hbar} (2\pi m k_B T)^{1/2} \left(\frac{k_B T}{B} \right)^{1/4} \alpha = \frac{\alpha}{\hbar} \left(\frac{m^2}{4\pi^2 B} \right)^{1/4} (k_B T)^{3/4} & (T \gg T_0) \end{cases}$$

$$\phi = -k_B T \log z \cong \begin{cases} -k_B T \log \left[\frac{1}{\hbar} \left(\frac{m}{2A} \right)^{1/2} k_B T \right] & (T \ll T_0) \\ -k_B T \log \left[\frac{\alpha}{\hbar} \left(\frac{m^2}{4\pi^2 B} \right)^{1/4} (k_B T)^{3/4} \right] & (T \gg T_0) \end{cases}$$

$$s = -\frac{dF}{dT} \cong \begin{cases} k_B \log \left[\frac{1}{\hbar} \left(\frac{m}{2A} \right)^{1/2} k_B T \right] + k_B & (T \ll T_0) \\ k_B \log \left[\frac{\alpha}{\hbar} \left(\frac{m^2}{4\pi^2 B} \right)^{1/4} (k_B T)^{3/4} \right] + \frac{3}{4} k_B & (T \gg T_0) \end{cases}$$

$$\varepsilon = -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{\phi}{T} \right) \cong \begin{cases} k_B T & (T \ll T_0) \\ \frac{3}{4} k_B T & (T \gg T_0) \end{cases}$$

$$c = \frac{d\varepsilon}{dT} \cong \begin{cases} k_B & (T \ll T_0) \\ \frac{3}{4} k_B & (T \gg T_0) \end{cases}$$

となる。

この結果から、比熱の温度依存性のグラフを書くと低温で k_B 、高温で $3k_B/4$ のように段差がつくことがわかるが、実は $k_B T \leq \hbar \omega = \hbar (A/m)^{1/2} = k_B T_c$ では古典力学近似が成り立たない。従って $T_c < T_0$ の場合には、教科書の図 4-8(p.112)のような温度変化となる。

相互作用のある一次元気体

今まで気体のモデルとして取り扱ってきた理想気体では、分子間には相互作用がなく、各分子は独立に運動すると仮定したため、分配関数を求めることは容易であった。しかし実際の気体では分子間に相互作用があり、分子は互いに影響を及ぼし合いながらの複雑な運動をしている。このため一般には古典統計力学近似の範囲内であっても分配関数を計算することは難しい。近似的な計算が可能な希薄気体の例は 4-5 節で述べるが、ここでは少々特殊な例として、1 次元空間中の気体を考えてみよう。

教科書の図 4-9(p.113)のように、 N 個の気体分子が長さ L の直線上を運動している系を考えてみよう。分子間のポテンシャルは分子の中心間の距離 X の関数として

$$v(X) = \begin{cases} \infty & (|X| < d) \\ 0 & (|X| \geq d) \end{cases}$$

であるとする、このポテンシャルにより気体分子同士は中心間距離が d までしか近づけないことになる。このモデルを**剛体球モデル**という。

分配関数の表式は前節と同様に運動量の積分と位置座標の積分とに分離できるが、運動量の積分は簡単に実行できて

$$Z = \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{N/2} \Omega,$$

$$\Omega = \int_{0 < x_1 < x_2 < \dots < x_N < L-d} \dots \int \prod_{i=1}^N dx_i \exp \left[-\frac{U}{k_B T} \right],$$

$$U = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N v(|x_i - x_j|)$$

と書ける。積分区間を $x_1 < x_2 < \dots < x_N$ と制限したのは、分子間のポテンシャルの影響で分子の順番が入れ替わることが不可能だからである。

いずれかの隣あった分子間の間隔が d 以下の場合にはポテンシャルが ∞ であるため、この時の Ω の被積分関数は 0 となり、どの分子間の間隔も d より大きい場合には $U=0$ なので、この場合の被積分関数は 1 である。従って Ω の積分は被積分関数を 1 として $|x_i - x_{i+1}| > d$ で積分すれば良い。積分の上限が右側に分子があることで制限されるのを考慮すると

$$\begin{aligned} \Omega &= \int_0^{L-Nd} dx_1 \int_{x_1+d}^{L-(N-1)d} dx_2 \dots \int_{x_{N-2}+d}^{L-2d} dx_{N-1} \int_{x_{N-1}+d}^{L-d} dx_N \\ &= \int_0^{L-Nd} dx_1 \int_{x_1+d}^{L-(N-1)d} dx_2 \dots \int_{x_{N-2}+d}^{L-2d} dx_{N-1} (L-2d-x_{N-1}) \\ &= \int_0^{L-Nd} dx_1 \int_{x_1+d}^{L-(N-1)d} dx_2 \dots \int_{x_{N-3}+d}^{L-3d} dx_{N-2} \left[-\frac{1}{2}(L-2d-x_{N-1})^2 \right]_{x_{N-2}+d}^{L-2d} \\ &= \int_0^{L-Nd} dx_1 \int_{x_1+d}^{L-(N-1)d} dx_2 \dots \int_{x_{N-3}+d}^{L-3d} dx_{N-2} \frac{1}{2}(L-3d-x_{N-2})^3 \\ &= \dots = \frac{1}{N!} (L-Nd)^N \end{aligned}$$

を得る。従って分配関数は

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{N/2} (L-Nd)^N$$

となる。

これを用いて、自由エネルギー F 、エントロピー S 、エネルギー E 、比熱 C は

$$\begin{aligned}
F &= -k_B T \log Z \\
&= -k_B T \left[-\log N! + \frac{N}{2} \log \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) + N \log(L - Nd) \right] \\
&\cong -k_B T \left[-N(\log N - 1) + \frac{N}{2} \log \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) + N \log(L - Nd) \right] \\
&= -Nk_B T \left[\frac{1}{2} \log \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) + \log \left(\frac{L - Nd}{N} \right) + 1 \right] \\
S &= - \left(\frac{dF}{dT} \right)_L \\
&\cong -Nk_B \left[\frac{1}{2} \log \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) + \log \left(\frac{L - Nd}{N} \right) + 1 \right] - \frac{Nk_B}{2} \\
E &= -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{F}{T} \right) \cong \frac{Nk_B T}{2} \\
C_L &= \left(\frac{dE}{dT} \right)_L \cong \frac{Nk_B}{2} \\
P &= - \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_T \cong \frac{Nk_B}{L - Nd}
\end{aligned}$$

となる。

このモデルの場合でもエネルギー等分配則が成り立っている。また実質的な体積は分子間の斥力のために $L \rightarrow L - Nd$ になっていることがわかる。

4-4 エネルギー等分配の法則

理想気体のエネルギーは 1 分子 1 自由度あたり $(1/2)k_B T$ であるという、**エネルギー等分配則**が度々出てきた。いままでは分子の重心運動のみを考えてきたが、実はこの法則はもう少し一般的に成り立つ法則である。本節では、2 原子から成る分子の回転運動についてもこの法則が成り立つことを、古典統計力学近似を使って確かめてみよう。

回転分子系

He や Ne などの単原子から成る気体分子では重心運動のみを考えていれば良く、回転運動を考える必要はない。このことは、普段目にするボールなどが回転運動することを考えると、ちょっと不思議な気がするかもしれない。実は 1 原子の回転を考えると、それはすなわち原子核に束縛された電子の原子核の周りの回転を考えることになる。これは電子軌道の角運動量の問題になるのだが、量子力学的な角運動量は離散的で、これを変化させるには一般に 1eV、すなわち温度に直すと約 10000K、よりも大きいエネルギーが必要である。これは理想気体で想定している温度領域よりもはるかに高いエネルギーなので、通常は励起されないため問題にならないのである。

しかし水素分子や酸素分子などの複数の原子が結合した分子では、分子の回転運動も考え

なくてはならない。教科書の図 4-10(p.116)に 2 原子分子を模式的に示してある。この図で θ や φ が変化して二つの原子を結ぶ軸の方向が変化することが 2 原子分子の回転運動である。軸方向を変えずに軸自体を回す回転も考えられるが、これは単原子分子の回転と同様に電子の軌道の角運動量に関するものであるから、今は問題にならない。

原子 A,B の質量を m_1, m_2 とする。重心からそれぞれの原子までの距離を a_1, a_2 とすると、重心を原点とした時のそれぞれの原子の座標は

$$\begin{aligned}x_1 &= a_1 \sin \theta \cos \varphi, y_1 = a_1 \sin \theta \sin \varphi, z_1 = a_1 \cos \theta \\x_2 &= -a_2 \sin \theta \cos \varphi, y_2 = -a_2 \sin \theta \sin \varphi, z_2 = -a_2 \cos \theta\end{aligned}$$

となる。原子 A の速度成分は

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= a_1 (\cos \theta \cos \varphi \cdot \dot{\theta} - \sin \theta \sin \varphi \cdot \dot{\varphi}) \\ \dot{y}_1 &= a_1 (\cos \theta \sin \varphi \cdot \dot{\theta} + \sin \theta \cos \varphi \cdot \dot{\varphi}) \\ \dot{z}_1 &= -a_1 \sin \theta \cdot \dot{\theta}\end{aligned}$$

であるから、その運動エネルギーは

$$\begin{aligned}K_1 &= \frac{m_1}{2} (\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 + \dot{z}_1^2) \\ &= \frac{m_1 a_1^2}{2} (\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \cdot \dot{\varphi}^2)\end{aligned}$$

となる。原子 B についても同様であるから、分子回転の運動エネルギーは、それらを合計して

$$\begin{aligned}K &= \left(\frac{m a_1^2}{2} + \frac{m a_2^2}{2} \right) (\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \cdot \dot{\varphi}^2) \\ &= \frac{I}{2} (\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \cdot \dot{\varphi}^2), \\ I &= m a_1^2 + m a_2^2\end{aligned}$$

と書ける。ここで I は慣性モーメントである。ポテンシャルエネルギーは 0 であるから、回転運動のラグランジアンは

$$L = K = \frac{I}{2} (\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \cdot \dot{\varphi}^2)$$

である。これより正準共役な運動量は

$$\begin{aligned}p_\theta &= \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = I \dot{\theta}, \\ p_\varphi &= \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = I \sin^2 \theta \cdot \dot{\varphi}\end{aligned}$$

となることがわかる。これらを用いてハミルトニアンは

$$H = (p_\theta \cdot \dot{\theta} + p_\phi \cdot \dot{\phi}) - L$$

$$= \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot p_\phi^2 \right)$$

となる。(この問題ではポテンシャルエネルギーの項がないので、ラグランジアンと同等です。) 従って 1 分子の回転運動の分配関数は、

$$z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\infty}^\infty dp_\theta \int_{-\infty}^\infty dp_\phi \exp \left[-\frac{1}{2Ik_B T} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot p_\phi^2 \right) \right]$$

と書ける。この積分を実行すると

$$z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \sqrt{2\pi Ik_B T} \sqrt{2\pi Ik_B T \sin^2 \theta}$$

$$= \frac{2\pi Ik_B T}{(2\pi\hbar)^2} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \sin \theta$$

$$= \frac{2\pi Ik_B T}{(2\pi\hbar)^2} (2\pi) [-\cos \theta]_0^\pi$$

$$= \frac{2Ik_B T}{\hbar^2}$$

を得る。これを用いると 1 分子あたりの回転運動の自由エネルギー ϕ 、エントロピー s 、エネルギー ε 、比熱 c は

$$\phi = -k_B T \log z = -k_B T \log \left(\frac{2Ik_B T}{\hbar^2} \right)$$

$$s = -\frac{d\phi}{dT} = -k_B \log \left(\frac{2Ik_B T}{\hbar^2} \right) - k_B$$

$$\varepsilon = -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{\phi}{T} \right) = k_B T$$

$$c = \frac{d\varepsilon}{dT} = k_B$$

となることが分かる。従って、分子の回転運動においてもエネルギーは 1 自由度あたり $(1/2)k_B T$ であることがわかった。

エネルギー等分配則の一般論

エネルギー等分配則が理想気体の重心運動のエネルギーと分子の回転運動で成り立つことを見てきたが、本項ではその数学的な理由を考えることにしよう。

一般の運動を考えても、運動エネルギーは運動量の 2 次関数で表され、自由度を f とすると

$$K = \sum_{i=1}^f a_i p_i^2$$

と書くことが出来る。ポテンシャルエネルギーを U と書くと、分配関数は

$$\begin{aligned}
Z &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \iint \cdots \int \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (K + U) \right] \prod_{i=1}^f dp_i dq_i \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \iint \cdots \int \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\sum_{j=1}^f \alpha_j p_j^2 + U \right) \right] \prod_{i=1}^f dp_i dq_i \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \iint \cdots \left[\int \prod_{i=1}^f \exp \left(-\frac{\alpha_i}{k_B T} p_i^2 \right) dp_i \right] \exp \left[-\frac{1}{k_B T} U \right] \prod_{i=1}^f dq_i \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \iint \cdots \prod_{i=1}^f \sqrt{\frac{\pi k_B T}{\alpha_i}} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} U \right] \prod_{i=1}^f dq_i \\
&= \left(\frac{k_B T}{4\pi\hbar^2} \right)^{f/2} \iint \cdots \exp \left[-\frac{1}{k_B T} U \right] \prod_{i=1}^f \frac{dq_i}{\alpha_i^{1/2}}
\end{aligned}$$

となる。これより自由エネルギーは

$$\begin{aligned}
F &= -k_B T \log Z \\
&= -k_B T \log \left\{ \left(\frac{k_B T}{4\pi\hbar^2} \right)^{f/2} \iint \cdots \exp \left[-\frac{1}{k_B T} U \right] \prod_{i=1}^f \frac{dq_i}{\alpha_i^{1/2}} \right\} \\
&= K_T + K_U, \\
K_T &= -\frac{fk_B T}{2} \log \left(\frac{k_B T}{4\pi\hbar^2} \right), \\
K_U &= -k_B T \iint \cdots \exp \left[-\frac{1}{k_B T} U \right] \prod_{i=1}^f \frac{dq_i}{\alpha_i^{1/2}},
\end{aligned}$$

のように運動エネルギーによる部分とポテンシャルエネルギーによる部分とに分けることが出来る。ポテンシャルエネルギーが 0 である場合にはエネルギーは運動エネルギーのみで与えられ

$$\begin{aligned}
E &= -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{F}{T} \right) = -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{K_T}{T} \right) \\
&= \frac{1}{2} f k_B T
\end{aligned}$$

となるので、エネルギーは自由度の種類とは関係なく 1 自由度あたり $(1/2)k_B T$ であることがわかった。この計算から、 $(1/2)k_B T$ のエネルギーは自由エネルギーの $(k_B T)^{1/2}$ の因子から来て

いて、これはさらに運動エネルギーが運動量の 2 乗に比例する所から来ていることがわかる。

この事情は、ポテンシャルエネルギーについても、それが座標の 2 乗に比例している場合、すなわち調和振動子の場合にのみ同様である。この場合にはポテンシャルエネルギーから 1 自由度あたり $(1/2)k_B T$ のエネルギーが与えられるので、運動エネルギーと合計して 1 自由度あたりのエネルギーが $k_B T$ となっている。

エネルギー等分配則は古典統計力学に基づいて現れるものであるから、量子力学的に扱う必要がある場合には成り立たない場合があることに注意が必要である。

4-5 不完全気体

ここまでの理想気体の議論では、分子間の相互作用を無視してきた。しかし現実の物質を構成する粒子間には相互作用があり、互いの運動が複雑に絡み合っている。その振る舞いを精密に記述することは現在の物理学では不可能であるが、極限的な状況を考えると近似的に答えを得ることが出来る場合がある。

運動エネルギーとポテンシャルエネルギー

ハミルトニアンやラグランジアンが運動エネルギーの項とポテンシャルエネルギーの項で書けることからわかるように、粒子の振る舞いはこれら 2 種類のエネルギーで決まる。従って一方が他方よりも圧倒的に大きい場合には、小さい方を無視することが出来る。(第 0 近似) この一つの例が理想気体、すなわち運動エネルギーのみを考えポテンシャルエネルギーを完全に無視したモデルである。これは密度が低い場合には良い近似である。逆に密度が高い場合には、運動エネルギーを無視してポテンシャルエネルギーのみを考えることが出来る。この場合には粒子はポテンシャルエネルギーが低くなる位置に規則的に配列し、固体結晶を形成する。

しかしながら、実際にはいずれの場合にも無視したエネルギーの影響はある程度は残っているはずで、これを取り入れなければ説明出来ない物理現象も数多くある。結晶における運動エネルギーの影響は原子の振動として現れる。また気体の場合にもポテンシャルエネルギーの効果を無視できない場合があり、これを**不完全気体（ちょっと重要）**という。本節の目的はこの不完全気体の性質を、古典統計力学近似を用いて調べることである。

不完全(?)気体

「不完全気体」という用語を見ると、気体は完全なものとは不完全なもの分類できそうな感じがする。「完全」な場合は全体が気体で、「不完全」と言うからには、一部が液体になっていたり、固体になっていたりするのかもしれないが、実はそうではない。実はここで「不完全」とは「理想的でない」という意味で使われているのである。すなわち不完全気体は「理想気体でない気体」ということになる。理想気体というのは、分子間の相互作用を無視した、非現実的・仮想的な存在であるが、現実の気体では分子間の相互作用がある。したがって、「実在の気体はすべて不完全気体」なのである。現実の気体を「不完全」と呼ぶとは、ちょっと不思議な用語である。

不完全気体の分配関数

問題を簡単にするために単原子分子の気体を考え、分子間のポテンシャルを $v(R)$ とする。ここで R は分子間の距離である。一般には R が小さい場合には強い斥力、大きい場合には弱い引力が働く。このおおよその様子を表したのが教科書の図 4-11 (p.120) である。これを用いると系全体のエネルギーは

$$\begin{aligned}
H &= K + U, \\
K &= \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}, \\
U &= \sum_{(i,j)} v(R_{ij}) \quad (R_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|)
\end{aligned}$$

と書くことができる。ここで (i, j) は全ての分子対を表す。

分配関数は、粒子が区別できないことを考慮して $N!$ で割って **(重要)** (補足参照)

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^N N!} \iint \cdots \int \exp\left[-\frac{1}{k_B T} (K + U)\right] \prod_{i=1}^N d\vec{p}_i d\vec{r}_i$$

となる。運動量の積分は前節までと同様に容易に実行できて

$$\begin{aligned}
Z &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \iint \cdots \int (2\pi m k_B T)^{3N/2} \exp\left[-\frac{1}{k_B T} U\right] \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i \\
&= \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} \Omega, \\
\Omega &= \frac{1}{N!} \iint \cdots \int_V \exp\left[-\frac{1}{k_B T} U\right] \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i
\end{aligned}$$

となるので、残りの仕事は Ω を求める事である。

Ω を厳密に求める方法は見つかっておらず、一般に、計算機を用いて数値的に求める方法と、何らかの極限を考えて解析的に計算する方法が考えられる。

補足：分配関数を $N!$ で割る？

分配関数は $Z = \sum_i \exp(-E_i/k_B T)$ で定義されており、 i の和は全ての量子状態について取ることになっていた。ここで、量子状態がエネルギー E によって分類できて、 $E = \varepsilon_j$ の状態が W_j 個あるとすると、分配関数は

$$Z = \sum_j W_j \exp(-\varepsilon_j/k_B T)$$

と書ける。 j は量子状態のエネルギーを指定する変数である。 W_j はエネルギーを指定した時に取り得る量子状態の数であるから、これは 2 章までに出てきた W と同じものである。第 2 章と同様、粒子が区別できない場合には W_j が $N!$ だけ過大評価されているので、 Z を $N!$ で割ることが必要になることがわかる。

密度による展開

Ω を近似的に計算する方法として、気体が希薄であると考えて微小なパラメータで展開する方法を見てみよう。気体が希薄であるということは、平均的な分子間距離が分子間力の到達する距離よりもはるかに大きく、ポテンシャルエネルギーの平均値が小さいことを意味する。

まず初めに

$$\exp\left[-\frac{v(R)}{k_B T}\right] \equiv 1 + f(R)$$

と定義する。この式の値は $R \rightarrow 0$ では $v(R) \rightarrow \infty$ となるので 0、 $R \rightarrow \infty$ では $v(R) \rightarrow 0$ となるので 1 となる。従って $f(R)$ は教科書の図 4-12 (p.121) のようになるはずである。さらに $f(R_{ij}) = f_{ij}$ とすると

$$\begin{aligned} \exp\left[-\frac{1}{k_B T} \sum_{(i,j)} v(R_{ij})\right] &= \prod_{(i,j)} \exp\left[-\frac{1}{k_B T} v(R_{ij})\right] \\ &= \prod_{(i,j)} (1 + f_{ij}) \\ &= 1 + \sum_{(i,j)} f_{ij} + \sum_{(k,l) \neq (i,j)} f_{ij} f_{kl} + \cdots \end{aligned}$$

が得られる。

この式を Ω の表式に代入し、各項ごとに積分することを考える。第 1 項、すなわち f の 0 乗の項は

$$\Omega_0 = \frac{1}{N!} \iint \cdots \int_V \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i = V^N$$

である。第 2 項は

$$\begin{aligned} \Omega_1 &= \frac{1}{N!} \iint \cdots \int_V \sum_{(i,j)} f_{ij} \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i \\ &= \frac{1}{N!} \binom{N}{2} \iint \cdots \int_V f_{12} \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i \\ &= \frac{1}{N!} \frac{N!}{(N-2)!} V^{N-2} \iint_V f(r_{12}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= \frac{N(N-1)}{2N!} V^{N-1} \int_V f(R) d\vec{R} \\ &\cong \frac{N^2}{2N!} V^{N-1} \int_V f(R) d\vec{R} \end{aligned}$$

となる。ここで

$$B = -\frac{1}{2} \int_V f(R) d\vec{R}$$

とおく。 $|f(R)|$ は分子間力が到達する範囲より外では 0 で、到達する範囲内でも 1 より小さいから、 B の値は分子間力が到達する範囲の体積のオーダーである。さらに分子数密度 $n = N/V$ を用いて書き換えると

$$\Omega_1 \cong -\frac{N}{N!} V^N n B$$

を得る。

本項の最初に、気体が希薄であることの意味を述べておいたが、それを n と B を用いて表すと

$$n|B| \ll 1$$

である。この式は、ある分子のポテンシャルの到達する体積の中に、別の分子が存在する確率が大変小さいことを意味している。

f^2 のオーダーの

$$\Omega_2 = \frac{1}{N!} \iint \cdots \int_V \sum_{(k,l) \neq (i,j)} f_{ij} f_{kl} \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i$$

の項は、さらに二つに分けることが出来る。一つは(a) i, j, k, l が全て異なる場合、もう一つは(b)一つの分子が $(i, j), (k, l)$ のどちらにも含まれる場合である。(a)の項の数は N 個の分子から (i, j) の 2 個を選ぶ選び方に、残りの $N-2$ 個の分子から (k, l) の 2 個を選ぶ選び方を掛けて、さらに特定の (i, j) と (k, l) を入れ替えたものを数えずぎているので、それを修正するために 2 で割って、

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \binom{N}{2} \binom{N-2}{2} &= \frac{1}{2} \frac{N!}{(N-2)!2!} \frac{(N-2)!}{(N-4)!2!} \\ &= \frac{1}{2} \frac{N(N-1)(N-2)(N-3)}{2^2} \\ &\cong \frac{1}{2^3} N^4 \end{aligned}$$

となる。(b)の項の数は、まず (i, j) と (k, l) に共通の分子を N 個の中から 1 つ選ぶ選び方に、残った $N-1$ 個の分子から (i, j) の残りの 1 つ、さらに残った $N-2$ 個の分子から (k, l) の残りの 1 つを選ぶ選び方を掛けて、先ほどと同様に (i, j) と (k, l) を入れ替えたものを数えずぎているので、それを修正するために 2 で割って、

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \binom{N}{1} \binom{N-1}{1} \binom{N-2}{1} &= \frac{1}{2} \frac{N!}{(N-1)!1!} \frac{(N-1)!}{(N-2)!1!} \frac{(N-2)!}{(N-3)!1!} \\ &= \frac{1}{2} N(N-1)(N-2) \\ &\cong \frac{1}{2} N^3 \end{aligned}$$

となる。(a),(b)それぞれの一つの項の積分の値は

$$\begin{aligned} \iint \cdots \int_V f_{12} f_{34} \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i &= V^{N-4} \iiint \int_V f_{12} f_{34} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \\ &= V^{N-4} \iint_V f_{12} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \iint_V f_{34} d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \\ &= V^{N-4} \left[\iint_V f_{12} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right]^2 \\ &= V^{N-4} \left[V \int_V f(R) d\vec{R} \right]^2 \\ &= V^{N-4} [V(-2B)]^2 \\ &= 4V^{N-2} B^2 \end{aligned}$$

および

$$\begin{aligned}
\iint \cdots \int_V f_{12} f_{13} \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i &= V^{N-3} \iiint_V f_{12} f_{13} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \\
&= V^{N-3} \cdot V \iint_V f(R) f(R') d\vec{R} d\vec{R}' \\
&= V^{N-2} \left[\int_V f(R) d\vec{R} \right]^2 \\
&= V^{N-2} [(-2B)]^2 \\
&= 4V^{N-2} B^2
\end{aligned}$$

とどちらも同じである。従って、項の数が N の因子だけ大きい(a)の項が支配的で(b)の項は無視して良い、従って

$$\begin{aligned}
\Omega_2 &\cong \frac{1}{N!} \frac{1}{2^3} N^4 \cdot 4V^{N-2} B^2 \\
&= \frac{1}{N!} \frac{1}{2} N^2 V^N (nB)^2
\end{aligned}$$

を得る。

さらに $\Omega_{p(>2)}$ の項も同様にして全ての分子対が異なる項が支配的で

$$\begin{aligned}
\Omega_p &\cong \frac{1}{N!} \left[\frac{1}{p!} \binom{N}{2} \binom{N-2}{2} \binom{N-4}{2} \cdots \binom{N-2p+2}{2} \right] [V^{N-p} (-2B)^p] \\
&= \frac{1}{N! p!} N^p V^N (-nB)^p
\end{aligned}$$

となる。これらの項を足し合わせると

$$\begin{aligned}
\Omega &= \sum_{p=1}^{N/2} \Omega_p = \sum_{p=1}^{N/2} \frac{1}{N! p!} N^p V^N (-nB)^p \\
&\cong \frac{V^N}{N!} \left[1 + (-nNB) + \frac{(-nNB)^2}{2!} + \frac{(-nNB)^3}{3!} + \cdots \right] \\
&= \frac{V^N}{N!} \exp(-nNB)
\end{aligned}$$

が得られる。これより分配関数 Z と自由エネルギー F は

$$\begin{aligned}
Z &= \frac{V^N}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} \exp(-nNB), \\
F &= -k_B T \log Z \\
&= -k_B T \log \left[\frac{V^N}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} \right] + k_B T nNB \\
&\cong -k_B T \left\{ N \log V - N (\log N - 1) + \frac{3N}{2} \log \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) \right\} + \frac{N^2 k_B T}{V} B \\
&= -Nk_B T \left[\frac{3}{2} \log \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) + \log \left(\frac{V}{N} \right) + 1 \right] + \frac{N^2 k_B T}{V} B \\
&= F_0 + \frac{N^2 k_B T}{V} B, \\
F_0 &= -Nk_B T \left[\frac{3}{2} \log \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) + \log \left(\frac{V}{N} \right) + 1 \right]
\end{aligned}$$

となる。

ビリアル展開

前項で用いた B を近似して、分子同士が近づいた場合の強い斥力の影響による項と、少し離れた場合の弱い引力の影響による項に分けることが出来る。 $v(R)=0$ となる距離を d とすると、 $R < d$ で R が減少すると $v(R)$ は急激に増大するから、 $v(R < d) = \infty$ とおくことが出来る。また十分高温では $v(R > d) \ll k_B T$ であるから

$$f(R) \cong \begin{cases} -1 & (R < d) \\ -\frac{v(R)}{k_B T} & (R > d) \end{cases}$$

と近似できる。従って B の積分は

$$\begin{aligned}
B &= -\frac{1}{2} \int_0^d (-1) 4\pi R^2 dR - \frac{1}{2} \int_d^\infty \left[-\frac{v(R)}{k_B T} \right] 4\pi R^2 dR \\
&= -\frac{1}{2} \left(-\frac{4}{3} \pi d^3 \right) - \frac{1}{k_B T} \frac{1}{2} \int_d^\infty [-v(R)] 4\pi R^2 dR \\
&= b - \frac{a}{k_B T}, \\
b &= \frac{2}{3} \pi d^3 = 4 \left[\frac{4\pi}{3} \left(\frac{d}{2} \right)^3 \right] \equiv 4v_0, \\
a &= \frac{1}{2} \int_d^\infty [-v(R)] 4\pi R^2 dR
\end{aligned}$$

となる。 $d/2$ は分子の半径に当たるものであるから、 v_0 は分子の体積と見なせる。 b は分子同士が近づいた時の強い斥力の効果を、 a は分子同士が少し離れた時に働く弱い引力の効果を表している。領域 (d, ∞) で $v(R) < 0$ であるから $a > 0$ である。

前項で求めた自由エネルギーより圧力を計算すると

$$\begin{aligned}
 p &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \\
 &= \frac{Nk_B T}{V} + \frac{N^2 k_B T}{V^2} B \\
 &= \frac{Nk_B T}{V} \left(1 + \frac{N}{V} B\right)
 \end{aligned}$$

となり、状態方程式が得られる。

密度が 0、すなわち一分子あたりの体積 v が無限大の極限では、分子同士が近づく確率は 0 であるから分子間のポテンシャルが無視できて、希薄気体の状態方程式は理想気体の状態方程式に近づくはずである。従って状態方程式は

$$\frac{pV}{Nk_B T} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots$$

のように v^{-1} で展開できる。この展開を**ビリアル展開**といい、係数 $B, C, \dots$ をそれぞれ**第 2 ビリアル係数**、第 3 ビリアル係数などと呼ぶ。上で求めた状態方程式はビリアル展開の第 2 項までを残した近似式になっている。

不完全気体の自由膨張

希薄な不完全気体のエネルギーは、 $B = b - a/k_B T$ であることを考慮すると、先に求めた自由エネルギー F を使って

$$\begin{aligned}
 E &= -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_V \\
 &= \frac{3}{2} Nk_B T - \frac{N^2 a}{V} \\
 &= E_0 - \frac{N^2 a}{V}
 \end{aligned}$$

となる。ここで E_0 は理想気体のエネルギーである。 E_0 は温度のみの関数で系の体積には依存しないが、分子間に引力がある場合には分子間の距離が縮まるとポテンシャルエネルギーが減少するので、体積 V の減少とともに気体の全エネルギーも減少する。

理想気体は自由膨張しても温度は変わらなかったが、上記の効果によって、不完全気体では温度が変化する。教科書の図 1-1(a)(p.3)のように二つに仕切られた容器を考え、一方は真空、もう一方には単原子分子気体が入っているとする。仕切を取り除くと気体は自由膨張して容器全体に広がる。外部との熱の出入りがなければエネルギーは膨張の前後で変わらない。膨張前と膨張後の温度と体積をそれぞれ T_1, T_2, V_1, V_2 とすると、このことは

$$\frac{3}{2} Nk_B T_1 - \frac{N^2 a}{V_1} = \frac{3}{2} Nk_B T_2 - \frac{N^2 a}{V_2}$$

と書ける。これを変形すると

$$T_1 - T_2 = \frac{2Na}{3k_B} \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) > 0$$

となり、温度が低下することがわかる。理想気体では $a=0$ であるから温度は変化しない。ポテンシャルエネルギーが有限であることによって温度変化が引き起こされると言うことは、気体の温度は運動エネルギーによって決定されることを示している。

ジュール・トムソン効果

教科書の図 4-13(p.127)のような装置を考える。すなわち管の中に細孔のある詰め物をして一方に気体を入れ、管の両側からピストンを入れる。気体分子は細孔を通して反対側に移動するが、その際、気体を入れた側の圧力を一定値 p_1 、細孔を通して反対側の圧力を $p_2 (< p_1)$ に保つものとする。このようにして、最初圧力 p_1 、体積 V_1 だった気体の状態を、圧力 p_2 、体積 V_2 に変化させることができるが、この過程で外部から気体に $p_1 V_1$ の仕事が行なわれ、同時に気体から外部に $p_2 V_2$ の仕事が行なわれる。過程の前後での気体のエネルギーを E_1, E_2 とするとエネルギーの保存則によって

$$E_1 + p_1 V_1 = E_2 + p_2 V_2$$

がなりたつ。すなわちエンタルピーが一定に保たれていることがわかる。

本節で求めた不完全気体のエネルギーを用いると、希薄な気体のエンタルピーは

$$\begin{aligned} H &= E + pV \\ &= \left(\frac{3}{2} Nk_B T - \frac{N^2 a}{V} \right) + \left[\frac{Nk_B T}{V} \left(1 + \frac{N}{V} B \right) \right] V \\ &= \frac{5}{2} Nk_B T - \frac{N^2 a}{V} + \frac{N^2 k_B T}{V} \left(b - \frac{a}{k_B T} \right) \\ &= Nk_B T \left(\frac{5}{2} + \frac{N}{V} b \right) - \frac{2N^2 a}{V} \end{aligned}$$

となる。従って変化の前後の温度をそれぞれ T_1, T_2 とすると

$$Nk_B T_1 \left(\frac{5}{2} + \frac{N}{V_1} b \right) - \frac{2N^2 a}{V_1} = Nk_B T_2 \left(\frac{5}{2} + \frac{N}{V_2} b \right) - \frac{2N^2 a}{V_2}$$

が成立する。温度変化を $\Delta T = T_2 - T_1$ とし $T_1 = T$ とおくと、右辺を左辺に移項して

$$\begin{aligned} 0 &= Nk_B T \left(\frac{5}{2} + \frac{N}{V_1} b \right) - \frac{2N^2 a}{V_1} - Nk_B (T + \Delta T) \left(\frac{5}{2} + \frac{N}{V_2} b \right) - \frac{2N^2 a}{V_2} \\ &= Nk_B T \left(\frac{5}{2} + \frac{N}{V_1} b \right) - \frac{2N^2 a}{V_1} - Nk_B T \left(\frac{5}{2} + \frac{N}{V_2} b \right) - \frac{2N^2 a}{V_2} \\ &\quad - Nk_B \Delta T \left(\frac{5}{2} + \frac{N}{V_2} b \right) \\ &= N^2 k_B T \left(b - \frac{2a}{k_B T} \right) \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) - Nk_B \Delta T \left(\frac{5}{2} + \frac{N}{V_2} b \right), \end{aligned}$$

従って、 $Nb = 4Nv_0^2 \ll V_2$ を用いて

$$\begin{aligned}\frac{\Delta T}{T} &= N \left(\frac{5}{2} + \frac{N}{V_2} b \right)^{-1} \left(b - \frac{2a}{k_B T} \right) \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) \\ &\cong \frac{2}{5} N \left(b - \frac{2a}{k_B T} \right) \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)\end{aligned}$$

を得る。

この過程で気体は膨張するので $V_2 > V_1$ 従って $1/V_1 - 1/V_2 > 0$ である。 $(b - 2a/k_B T)$ の符号は温度によって変わるので $T > 2a/k_B b$ の高温では $\Delta T > 0$ となって温度が上昇し、 $T < 2a/k_B b$ の高温では $\Delta T < 0$ となって温度が下降する。このようにエンタルピー一定の気体拡散過程で温度が変わる現象を **ジュール・トムソン効果** という。温度変化の符号が変わる $T_r = 2a/k_B b$ を逆転温度という。酸素、窒素、2酸化炭素では常温で $\Delta T < 0$ である。

第4章のまとめ

■ 分配関数に対する古典統計力学近似

■ 古典統計力学近似の応用

■ エネルギー等分配則

■ 不完全気体

■ その他のキーワード

位相空間

ボーア・ゾンマーフェルトの量子化条件

古典統計力学近似

非調和振動子

エネルギー等分配則、2原子分子気体・回転運動の自由度

不完全気体・ビリアル展開・ジュール・トムソン効果

■ 問題を解くパターン

古典統計力学近似による分配関数の導出→自由エネルギー→エネルギー、エントロピー、圧力などの物理量