統計力学演習問題解答 (8)

[1]

2 体ポテンシャル $\mathcal{V}(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|)$ を $\mathcal{V}_{ij}$ と略記する.

$$
\begin{aligned}
Z &= \frac{1}{N!}\prod_{k=1}^{N}\int \frac{d^3x_k d^3p_k}{(2\pi\hbar)^3}\exp\left[-\beta\left(\frac{\boldsymbol{p}_j^2}{2m}+\sum_{\langle i,j\rangle}\mathcal{V}_{ij}\right)\right] \\
&= Z^{(\mathrm{id})}\frac{1}{V^N}\prod_{k=1}^{N}\int d^3x_k \exp\left[-\beta\sum_{\langle i,j\rangle}\mathcal{V}_{ij}\right] \\
&\equiv Z^{(\mathrm{id})}Z^{(\mathrm{int})}
\end{aligned}
$$

ここで,$Z^{(\mathrm{id})}$ は理想気体の分配関数である. 次に $Z^{(\mathrm{int})}$ について評価する. $\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{V}_{ij}} = 1 + f_{ij}$ として

$$
\begin{aligned}
Z^{(\mathrm{int})} &= \frac{1}{V^N}\prod_{k=1}^{N}\int d^3x_k \prod_{\langle i,j\rangle}(1+f_{ij}) \\
&\approx \frac{1}{V^N}\prod_{k=1}^{N}\int d^3x_k \left(1+\sum_{\langle i,j\rangle}f_{ij}\right)
\end{aligned}
$$

最後の式変形は, 3 体以上の相関を無視する, すなわち f_{ij} の 2 次以上の項を含む積分が 0 になるという仮定を利用した. ここで, $\sum_{\langle i,j\rangle} f_{ij}$ は ${}_NC_2$ 個の項が同じ寄与をするので, 代表して f_{12} の項を選び $N(N-1)/2$ 倍する.

$$
\begin{aligned}
Z^{(\mathrm{int})} &\approx \frac{1}{V^N}\prod_{k=1}^{N}\int d^3x_k\left(1+\frac{N(N-1)}{2}f_{12}\right) \\
&= 1+\frac{1}{V^N}\frac{N(N-1)}{2}\int d^3x_1\int d^3x_2\, f_{12}\left(\prod_{k=3}^{N}\int d^3x_k\right) \\
&= 1+\frac{1}{V^2}\frac{N(N-1)}{2}\underline{\int d^3x_1\int d^3x_2 f_{12}}
\end{aligned}
$$

次に下線部について評価する. 粒子 1 , 2 の重心座標、相対座標をそれぞれ $\boldsymbol{R}_{12}$, $\boldsymbol{r}_{12}$ として変数変換すると,

$$
\begin{aligned}
\int d^3x_1\int d^3x_2\, f_{12} &= -\int d^3x_1\int d^3x_2\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{V}(|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|)}\right) \\
&= -\int d^3R_{12}\int d^3r_{12}\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{V}(|\boldsymbol{r}_{12}|)}\right) \\
&= -V\int_0^\infty dr\, 4\pi r^2\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{V}(r)}\right) \\
&= -2VB(T)
\end{aligned}
$$

ただし, $r\equiv|\boldsymbol{r}_{12}|$ とし, $B(T)\equiv\int_0^\infty dr\, 2\pi r^2\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{V}(r)}\right)$ とした. 以上より, $N\gg 1$ から $N(N-1)\approx N^2$ とすると

$$
Z \approx Z^{(\mathrm{id})}\left[1-\frac{N^2}{V}B(T)\right]
$$

となる.（証終）

[2]

(a) 与えられたポテンシャルを考えると, $0 < r < 2r_0$ では $\mathcal{V}(r) \to \infty$ より $\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{V}(r)} \to 0$ であり, $2r_0 < r$ では $\beta\mathcal{V}(r) < \beta\mathcal{V}_0(r) \ll 1$ より $\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{V}(r)} \approx 1 - \beta\mathcal{V}(r)$ となる. 以上より

$$\begin{aligned} B(T) &= 2\pi \int_0^\infty dr\, r^2 \left(1 - \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{V}(r)}\right) \\ &= 2\pi \int_0^{2r_0} dr\, r^2 + 2\pi \int_{2r_0}^\infty dr\, r^2 \beta\mathcal{V}(r) \\ &= \frac{16}{3}\pi {r_0}^3 - \frac{1}{kT}\left(-2\pi \int_{2r_0}^\infty dr\, r^2 \mathcal{V}(r)\right) \\ &= b - \frac{a}{kT} \end{aligned}$$

ただし,

$$\begin{aligned} a &\equiv -2\pi \int_{2r_0}^\infty dr\, r^2 \mathcal{V}(r) \\ b &\equiv \frac{16}{3}\pi {r_0}^3 \end{aligned}$$

である.（証終）

(b) [1] と [2](a) の結果から分配関数 Z は

$$Z = Z^{(\mathrm{id})}\left[1 - \frac{N^2}{V}\left(b - \frac{a}{kT}\right)\right]$$

となることから, ヘルムホルツの自由エネルギー F は

$$\begin{aligned} F &= F^{(\mathrm{id})} - kT \ln\left[1 - \frac{N^2}{V}\left(b - \frac{a}{kT}\right)\right] \\ &= F^{(\mathrm{id})} - kT \ln\left[1 - N\,\frac{Nb}{V} + N^2\,\frac{a/V}{kT}\right] \end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned} \frac{a}{V} &\sim \text{平均相互作用ポテンシャル} \\ \frac{Nb}{V} &\sim \text{気体粒子密度} \end{aligned}$$

であり, 「三体以上の相関を無視」という仮定から,「気体はある程度希薄」であり「相互作用は遠距離では（kT に比べて）十分小さい」と考えられる. よって, 以下を仮定する

$$\begin{aligned} \frac{Nb}{V} &\ll \frac{1}{N} \ll 1 \\ \frac{a/V}{kT} &\ll \frac{1}{N^2} \ll 1 \end{aligned}$$

$\ln(1-x)$ の Taylor 展開 $\ln(1-x) = -\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n}x^n$ を利用して

$$
\begin{aligned}
F &= F^{(\mathrm{id})} - kT\ln\left[1 - N\,\frac{Nb}{V} + N^2\,\frac{a/V}{kT}\right] \\
&= F^{(\mathrm{id})} - kT\left[-\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n}\left(N\,\frac{Nb}{V} - N^2\,\frac{a/V}{kT}\right)^n\right] \\
&= F^{(\mathrm{id})} - kT\left[-\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n}\left(N\,\frac{Nb}{V}\right)^n + N^2\,\frac{a/V}{kT} + \left(N\,\frac{Nb}{V}\right)\left(N^2\,\frac{a/V}{kT}\right) + O\left(\left\{N^2\,\frac{a/V}{kT}\right\}^2\right)\right] \\
&= F^{(\mathrm{id})} - kT\Bigg[-N\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n}\left(\frac{Nb}{V}\right)^n + N^2\,\frac{a/V}{kT} \\
&\qquad \underline{-N\sum_{n=2}^{\infty}\frac{1}{n}\left(N^{n-1}-1\right)\left(\frac{Nb}{V}\right)^n + \left(N\,\frac{Nb}{V}\right)\left(N^2\,\frac{a/V}{kT}\right) + O\left(\left\{N^2\,\frac{a/V}{kT}\right\}^2\right)}\Bigg]
\end{aligned}
$$

上式の下線部はすべて二次以上の微少量を含む項なので 0 とみなせる．以上より，

$$
\begin{aligned}
F &\approx F^{(\mathrm{id})} - kT\left[-N\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n}\left(\frac{Nb}{V}\right)^n + N^2\,\frac{a/V}{kT}\right] \\
&= F^{(\mathrm{id})} - kT\left[N\ln\left(1-\frac{Nb}{V}\right) + N^2\,\frac{a/V}{kT}\right] \\
&= F^{(\mathrm{id})} - NkT\ln\left(1-\frac{Nb}{V}\right) - \frac{N^2a}{V} \qquad \text{(証終)}
\end{aligned}
$$

(c) (b) の結果を用いて,

$$
\begin{aligned}
P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} \\
&= P^{(\mathrm{id})} + NkT\left(1-\frac{Nb}{V}\right)^{-1}\frac{Nb}{V^2} - \frac{N^2 a}{V^2} \\
&= \frac{NkT}{V} + \frac{NkT}{V}\frac{Nb}{V-Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} \\
&= \frac{NkT}{V-Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} && \text{(答)}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} \\
&= S^{(\mathrm{id})} + Nk\ln\left(1-\frac{Nb}{V}\right) \\
&= Nk\left[\frac{3}{2}\ln\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} + \ln\frac{V}{N} + \ln\left(1-\frac{Nb}{V}\right) + \frac{5}{2}\right] && \text{(答)}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
U &= TS + F \\
&= NkT\left[\frac{3}{2}\ln\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} + \ln\frac{V}{N} + \ln\left(1-\frac{Nb}{V}\right) + \frac{5}{2}\right] \\
&\quad - NkT\left[\frac{3}{2}\ln\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} + \ln\frac{V}{N} + 1\right] + \ln\left(1-\frac{Nb}{V}\right) - \frac{N^2 a}{V} \\
&= \frac{3}{2}NkT - \frac{N^2 a}{V} && \text{(答)}
\end{aligned}
$$

$$
C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{3}{2}Nk \qquad \text{(答)}
$$

ここで, 理想気体に関しての表式

$$
\begin{cases}
P^{(\mathrm{id})} = \dfrac{NkT}{V} \\[2ex]
F^{(\mathrm{id})} = -NkT\left[\dfrac{3}{2}\ln\dfrac{mkT}{2\pi\hbar^2} + \ln\dfrac{V}{N} + 1\right] \\[2ex]
S^{(\mathrm{id})} = Nk\left[\dfrac{3}{2}\ln\dfrac{mkT}{2\pi\hbar^2} + \ln\dfrac{V}{N} + \dfrac{5}{2}\right]
\end{cases}
$$

を用いた.

(d) $S = S(T,V)$ として

$$
\begin{aligned}
dS &= \frac{3}{2}NkdT + Nk\left(\frac{1}{V} + \frac{Nb/V^2}{1-Nb/V}\right)dV \\
&= C_V\frac{dT}{T} + Nk\frac{dV}{V-Nb} = 0
\end{aligned}
$$

両辺積分して

$$
\ln T = \ln(V-Nb)^{-Nk/C_V} + \text{const.} \longrightarrow T(V-Nb)^{Nk/C_V} = \text{const.} \qquad \text{(証終)}
$$