

§5 古典理想気体の統計力学

ここでは、統計力学応用の最初の例として単原子古典理想気体を取り上げ、その熱力学量を微視的に計算する。

[1] 正準集団を用いた計算

この系に対しては正準集団を用いるのが最も簡便である。質量 m の単原子分子 N 個からなる理想気体が、体積 V の容器に入っており、温度 T の外界と熱的に接触している場合を考える。系の古典的ハミルトニアンは、 \mathbf{p}_j を粒子 j ($= 1, 2, \dots, N$) の運動量として、次式で与えられる。

$$H = \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} = \sum_{j=1}^N \frac{p_{jx}^2 + p_{jy}^2 + p_{jz}^2}{2m}. \quad (1)$$

ここで $\mathbf{p}_j = (p_{jx}, p_{jy}, p_{jz})$ は、粒子 j の運動量である。対応するカノニカル分布の確率因子 $e^{-\beta H}$ は、 $e^{a+b+c+\dots} = e^a e^b e^c \dots$ を用いて、

$$e^{-\beta H} = \exp\left(-\beta \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m}\right) = \prod_{j=1}^N \exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m}\right) = \prod_{j=1}^N e^{-\beta \mathbf{p}_j^2 / 2m} \quad (2)$$

と表せる。§4の[3]で述べた手続きに従うと、分配関数は次のように計算できる。

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \prod_{j=1}^N \int \frac{d^3 r_j d^3 p_j}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\beta H} = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \prod_{j=1}^N \int d^3 r_j \int d^3 p_j e^{-\beta \mathbf{p}_j^2 / 2m} \\ &= \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} V^N \left[\int dp_{1x} e^{-\beta p_{1x}^2 / 2m} \right]^{3N} = \frac{V^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \\ &\approx \frac{V^N}{(2\pi N)^{1/2} (N/e)^N (2\pi\hbar)^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} = \frac{1}{(2\pi N)^{1/2}} \left[\frac{Ve}{N} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} \right]^N. \end{aligned} \quad (3)$$

この変形における第三行目では、ガンマ関数

$$\Gamma(x+1) \equiv \int_0^\infty e^{-t} t^x dt \quad (4a)$$

の $x \gg 1$ における近似式 (Stirling の公式)

$$\Gamma(x+1) \approx (2\pi x)^{1/2} (x/e)^x \quad (4b)$$

を、 $\Gamma(N+1) = N!$ に対して用いた (証明は以下の[4]参照)。 (3) 式の対数は、 $O(\ln N)$ の項を無視して

$$\ln Z = N \left(\frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} + \ln \frac{V}{N} + 1 \right) \quad (5)$$

と評価できる。この分配関数の対数から、様々な熱力学量が §4 の [2] で述べた方法で計算できる。まず自由エネルギー $F = -\beta^{-1} \ln Z$ は、(5) 式と $\beta = 1/kT$ を代入して、

$$F = -NkT \left(\frac{3}{2} \ln \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} + \ln \frac{V}{N} + 1 \right) \quad (6)$$

と得られる。次に内部エネルギーは、 $U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$ を用いて、(5) 式より

$$U = N \frac{3}{2\beta} = \frac{3}{2} NkT \quad (7)$$

と求められる。またエントロピー $S = -\partial F/\partial T$ 、化学ポテンシャル $\mu = \partial F/\partial N$ 、圧力 $P = -\partial F/\partial V$ は、(6) 式からそれぞれ

$$S = Nk \left(\frac{3}{2} \ln \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} + \ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} \right), \quad (8)$$

$$\mu = -kT \left(\frac{3}{2} \ln \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} + \ln \frac{V}{N} \right), \quad (9)$$

$$P = \frac{NkT}{V}, \quad (10)$$

計算される。(10) 式は理想気体の状態方程式に他ならない。定積熱容量は、 $C_V = \partial U/\partial T$ もしくは $C_V = T(\partial S/\partial T)$ を用いて計算でき、

$$C_V = \frac{3}{2} Nk \quad (11)$$

となることがわかる。下図は 1 気圧 298K (=25°C) における希ガスの C_V/Nk の実験値である。理論値 3/2 との見事な一致が見て取れる。

| 気体 | He | Ne | Ar | Kr | Xe |
|------------------|------|------|------|------|------|
| $\frac{C_V}{Nk}$ | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 |

最後に、 $j = 1$ の粒子が運動量 \mathbf{p}_1 を持つ確率密度 $f(\mathbf{p}_1)$ は、 $\frac{1}{Z} e^{-\beta H}$ を $j = 2, 3, \dots, N$ の $(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j)$ と \mathbf{r}_1 について積分することにより、以下のように求まる。

$$\begin{aligned} f(\mathbf{p}_1) &= \frac{1}{ZN!} \int \frac{d^3 r_1}{(2\pi\hbar)^3} \prod_{j=2}^N \int \frac{d^3 r_j d^3 p_j}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\beta H} = \frac{V^N}{ZN!(2\pi\hbar)^{3N}} e^{-\beta \mathbf{p}_1^2/2m} \prod_{j=2}^N \int d^3 p_j e^{-\beta \mathbf{p}_j^2/2m} \\ &= \frac{V^N}{ZN!(2\pi\hbar)^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3(N-1)/2} e^{-\beta \mathbf{p}_1^2/2m} = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{-3/2} e^{-\beta \mathbf{p}_1^2/2m} \\ &= \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\mathbf{p}_1^2/2mkT}. \end{aligned} \quad (12)$$

これは §3 で導出した Maxwell 分布に他ならない。このようにして、統計力学の一般原理を古典理想気体に適用する事により、§3 の結果が再現できた。

[2] 熱力学量の温度依存性

[1] で求めた熱力学量の温度依存性をグラフにして可視化しよう。そのためにまず、系に特徴的な長さ・質量・時間を用いて、熱力学量を無次元化する。この「無次元化」は物理学の標準的手続きで、系の特徴をつかむために頻繁に用いられる。

まず系の特徴的な長さとして、原子間の平均距離 $\ell \equiv (V/N)^{1/3}$ が挙げられる。この ℓ と m および \hbar を組み合わせると、系の特徴的なエネルギーとして

$$\varepsilon_Q \equiv \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{\ell} \right)^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (13)$$

が得られる。ただし便宜上入れた数定数 π は本質的ではない。この ε_Q は量子効果が顕著になるエネルギーの目安を与える。この ε_Q を用いて、無次元化された温度 \tilde{T} を

$$\tilde{T} \equiv \frac{kT}{\varepsilon_Q} \quad (14)$$

で導入する。すると (6), (8), (9) 式の右辺に現れる共通の因子は以下のように簡略化される。

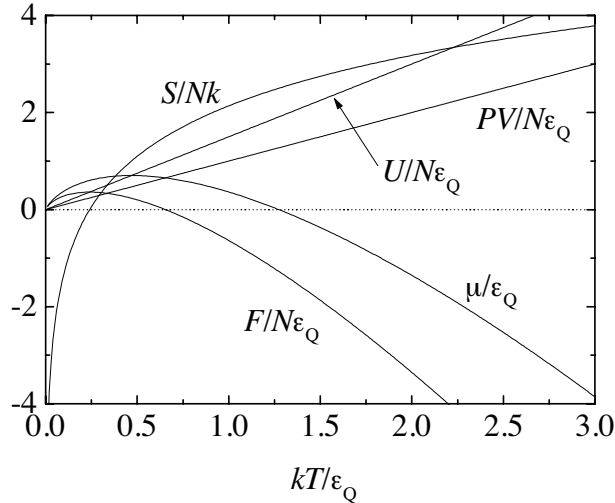
$$\frac{3}{2} \ln \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} + \ln \frac{V}{N} = \frac{3}{2} \ln \frac{m\varepsilon_Q\tilde{T}}{2\pi\hbar^2} + 3 \ln \ell = \frac{3}{2} \ln \frac{\pi\tilde{T}}{4}$$

(6)-(10) 式と上式より、無次元化された 1 粒子当りの熱力学量が、 \tilde{T} のみを用いて以下のように表せる。

$$\frac{F}{N\varepsilon_Q} = -\frac{3}{2}\tilde{T} \ln \frac{\pi\tilde{T}}{4} - \tilde{T}, \quad \frac{S}{Nk} = \frac{3}{2} \ln \frac{\pi\tilde{T}}{4} + \frac{5}{2}, \quad \frac{\mu}{\varepsilon_Q} = -\frac{3}{2}\tilde{T} \ln \frac{\pi\tilde{T}}{4}, \quad (15a)$$

$$\frac{U}{N\varepsilon_Q} = \frac{3}{2}\tilde{T}, \quad \frac{PV}{N\varepsilon_Q} = \tilde{T}. \quad (15b)$$

下図にこれらの熱力学量を無次元化された温度 $\tilde{T} \equiv kT/\varepsilon_Q$ の関数として示す。内部エネルギー U と PV は、共に温度に比例しており、 $U = \frac{3}{2}PV$ の関係がある。一方、高温で正であったエントロピーは、降温と共に零を通り越して負になってしまうことが見て取れる。これは、 $\tilde{T} \lesssim 1.0$ で量子効果が顕著となり、古典統計力学が破綻する事と関係している。ヘルムホルツの自由エネルギー F や化学ポテンシャル μ の極低温での奇妙な振る舞いも、このことに由来し、非物理的なものである。



[3] 小正準集団を用いた計算

同じ問題を今度は小正準集団を用いて考察する。その基礎は、エネルギー U をもつ状態数 $W(U)$ とエントロピー $S = k \ln W$ である。しかし、古典力学ではエネルギーが連続的に分布するため、「エネルギー U をもつ状態数 $W(U)$ 」をきちんと定義できない。

そこでまず、エネルギーが U 以下の状態数 $W_0(U)$ を求める事にする。これは、§4 の [3] で述べた手続きにより、古典的ハミルトニアン H と階段関数

$$\theta(x) \equiv \begin{cases} 1 & : x \geq 0 \\ 0 & : x < 0 \end{cases} \quad (16)$$

を用いて、一般的に

$$W_0(U) \equiv \frac{1}{N!} \prod_{j=1}^N \int \frac{d^3 r_j d^3 p_j}{(2\pi\hbar)^3} \theta(U - H) \quad (17)$$

と表せる。特にハミルトニアンが(1)式の場合には、空間積分は V^N を与え、また、運動量積分には変数変換

$$p_{jx} = (2mU)^{1/2} x_{3j-2}, \quad p_{jy} = (2mU)^{1/2} x_{3j-1}, \quad p_{jz} = (2mU)^{1/2} x_{3j},$$

を行って、

$$W_0(U) = \frac{V^N (2mU)^{3N/2}}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \int dx_1 \cdots \int dx_{3N} \theta\left(1 - \sum_{i=1}^{3N} x_i^2\right) \quad (18)$$

と無次元量の積分に書き換える事ができる。この積分は $3N$ 次元空間における単位球の体積 $V_{3N}(1)$ を表し、以下の [5] で示すように、

$$V_{3N}(1) \equiv \int dx_1 \cdots \int dx_{3N} \theta\left(1 - \sum_{i=1}^{3N} x_i^2\right) = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)} \approx \frac{1}{(3\pi N)^{1/2}} \left(\frac{2\pi e}{3N}\right)^{3N/2}$$

と評価できる。ただし最後の式では、 $x \gg 1$ のときに成り立つ Stirling の公式 (4a) を用いた。この式と (4b) 式より、 $N \gg 1$ の場合の (18) 式が

$$W_0(U) \approx \frac{V^N (2mU)^{3N/2}}{(2\pi N)^{1/2} (N/e)^N (2\pi\hbar)^{3N}} \frac{1}{(3\pi N)^{1/2}} \left(\frac{2\pi e}{3N}\right)^{3N/2} = \frac{1}{\sqrt{6}\pi N} \left[\frac{Ve^{5/2}}{N} \left(\frac{mU}{3\pi\hbar^2 N}\right)^{3/2} \right]^N \quad (19)$$

と評価できる。これでエネルギーが U 以下の状態数 $W_0(U)$ が求まった。

次に、「エネルギーが U の状態数 $W(U)$ 」を、 $\Delta U/U \sim N^{-1}$ と選んだエネルギー幅 ΔU を用いて、古典的に次のように定義する。

$$W(U) \equiv W'_0(U)\Delta U \approx W_0(U + \Delta U) - W_0(U) \quad (20)$$

このように再定義された $W(U)$ は、 U と $U + \Delta U$ の間にある状態数に他ならない。そして、(19) 式を用いると、古典理想気体の状態数 $W(U)$ が

$$W(U) = \frac{3N}{2U} W_0(U)\Delta U \quad (21)$$

と求められる。エントロピー $S = k \ln W$ は、(19) 式と (21) 式より、 $O(\ln N)$ の項を無視して

$$S = k \ln W \approx k \ln W_0 = Nk \left(\frac{3}{2} \ln \frac{mU}{3\pi\hbar^2 N} + \ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} \right) \quad (22)$$

となることがわかる。これから温度 T が、熱力学の関係式 $T^{-1} = \partial S / \partial U$ を用いて、エネルギー U の関数として

$$T = 2U/3Nk$$

と求まる。これは正準集団で得た (7) 式に他ならない。さらに、(7) 式を (22) 式に代入すると、(8) 式が得られる。また、圧力 P は、熱力学の関係式 $P = T(\partial S / \partial V)$ より計算でき、理想気体の状態方程式 (10) が再現される。

このようにして、小正準集団を用いた計算が、正準集団と同じ結果を与えることが明らかになった。

[4] Stirling の公式

ここでは Stirling の公式 (4b) を導出する。用いるのは「漸近展開法」と呼ばれる手法である。まず (4a) 式を以下のように書き換える。

$$\Gamma(x+1) = \int_0^{\infty} e^{f(t)} dt, \quad f(t) \equiv x \ln t - t. \quad (23)$$

関数 $f(t)$ は, $f'(t) = x/t - 1$ が零となる点 $t = x$ で最大値 $f(x) = x \ln x - x$ を取る。そこで, $t = x$ で $f(t)$ を Taylor 展開すると,

$$f(t) = x \ln x - x - \frac{(t-x)^2}{2x} + \dots \quad (24)$$

となり, $t = x$ の前後で急激に減少する事がわかる。そこで, (24) 式の 2 次までの展開を (23) 式に代入し, かつ積分範囲を $0 \leq t \leq \infty$ から $-\infty \leq t \leq \infty$ に広げる。すると (23) 式が以下のように変形できる。

$$\Gamma(x+1) \approx e^{x \ln x - x} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(t-x)^2/2x} dt = e^{x \ln x - x} (2\pi x)^{1/2} = (2\pi x)^{1/2} (x/e)^x. \quad (25)$$

ただし $a > 0$ に対する Gauss 積分 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = (\pi/a)^{1/2}$ を用いた。このようにして (4b) 式が示せた。

[5] n 次元空間の単位球の体積

ここでは, n 次元空間における単位球の体積 $V_n(1)$ を求める。

まず準備として (16) 式の導関数 $\theta'(x) \equiv \delta(x)$ を考えよう。この関数 $\delta(x)$ は Dirac のデルタ関数と呼ばれ、

$$\int_a^b \delta(x) dx = \theta(b) - \theta(a)$$

によっても定義できる。この式より, δ 関数は次の性質を持つことがわかる。

$$\delta(x) = \begin{cases} \infty & : x = 0 \\ 0 & : \text{otherwise} \end{cases}, \quad \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \delta(x) dx = 1. \quad (26)$$

ここで $\varepsilon > 0$ は無限小の微小量である。この性質を考慮すると, $f(x)$ を任意の関数として、

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x-a) dx = f(a) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-a) dx = f(a) \quad (27)$$

となることがわかる。

さて, n 次元空間における半径 r の球の体積は, (16) 式で定義された階段関数 θ を用いて、

$$V_n(r) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n \theta\left(r - \sqrt{x_1^2 + \cdots + x_n^2}\right) \quad (28a)$$

と表される。ここで変数変換 $x_j = ry_j$ を行くと、

$$V_n(r) = r^n \int_{-\infty}^{\infty} dy_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dy_n \theta\left(1 - \sqrt{y_1^2 + \cdots + y_n^2}\right) = r^n V_n(1) \quad (28b)$$

が得られる。

次に $f(r)$ を r のある関数として次の積分を考える。

$$F_n(r) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n f\left(\sqrt{x_1^2 + \cdots + x_n^2}\right) \theta\left(r - \sqrt{x_1^2 + \cdots + x_n^2}\right) \quad (29)$$

この関数を r で微分すると、 $\theta'(x) = \delta(x)$ と (27), (28) 式を用いて、

$$\begin{aligned} \frac{dF_n(r)}{dr} &= \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n f\left(\sqrt{x_1^2 + \cdots + x_n^2}\right) \delta\left(r - \sqrt{x_1^2 + \cdots + x_n^2}\right) \\ &= f(r) \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n \delta\left(r - \sqrt{x_1^2 + \cdots + x_n^2}\right) \\ &= f(r) V_n'(r) \\ &= nr^{n-1} V_n(1) f(r) \end{aligned} \quad (30)$$

となることがわかる。この式を $F(0) = 0$ に注意して積分すると

$$F_n(r) = nV_n(1) \int_0^r s^{n-1} f(s) ds \quad (31)$$

と $F_n(r)$ が 1 次元積分として表せる。ここで $f(s) = e^{-s^2}$ と選び、かつ $r = \infty$ と置く。すると (29) 式からは、

$$F_n(\infty) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n e^{-x_1^2 - \cdots - x_n^2} = \left[\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 e^{-x_1^2} \right]^n = \pi^{n/2} \quad (32)$$

を得る。一方、(31) 式は、

$$\begin{aligned} F_n(\infty) &= nV_n(1) \int_0^{\infty} s^{n-1} e^{-s^2} ds & s = \sqrt{t}, \quad ds = \frac{dt}{2\sqrt{t}} \\ &= \frac{nV_n(1)}{2} \int_0^{\infty} t^{n/2-1} e^{-t} dt \\ &= \frac{nV_n(1)}{2} \Gamma(n/2) \\ &= V_n(1) \Gamma(n/2 + 1) \end{aligned} \quad (33)$$

を与える。(32) 式と (33) 式が等しいことから、

$$V_n(1) = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2 + 1)} \quad (34)$$

が結論される。