§7 相互作用のある古典気体

ここでは，統計力学応用の第三の例として、相互作用のある古典気体を統計力学的に考察し、その状態方程式を導く。

[1] ビリアル展開

単原子分子 N 個からなる古典気体を考え、すべての原子対間に距離 r のみに依存するポテンシャル $\mathcal{V}(r)$ が働いているものとする。この系のハミルトニアンは、次式で与えられる。

$$H = \sum_{j=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + \sum_{\langle i,j \rangle} \mathcal{V}_{ij}, \qquad \mathcal{V}_{ij} \equiv \mathcal{V}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \tag{1}$$

ただし $\langle i, j \rangle$ の和は全ての原子対についての和を表す。この系の分配関数 Z は、座標積分と運動量積分が独立に実行できることから、以下のように書ける。

$$Z = \frac{1}{N!} \prod_{j=1}^{N} \int \frac{\mathrm{d}^3 r_j \mathrm{d}^3 p_j}{(2\pi\hbar)^2} \mathrm{e}^{-\beta H} = Z^{(\mathrm{id})} Z^{(\mathrm{int})}. \tag{2}$$

ここで $Z^{(\mathrm{id})}$ は $\mathcal{V} = 0$ の場合の分配関数すなわち理想気体の分配関数であり、また $Z^{(\mathrm{int})}$ は、$\mathrm{e}^{-\beta \sum_{\langle i,j \rangle} \mathcal{V}_{ij}} = \prod_{\langle i,j \rangle} \mathrm{e}^{-\beta \mathcal{V}_{ij}}$ を用いると、次のように表せる。

$$Z^{(\mathrm{int})} = \frac{1}{V^N} \int \mathrm{d}^3 r_1 \cdots \int \mathrm{d}^3 r_N \prod_{\langle i,j \rangle} \mathrm{e}^{-\beta \mathcal{V}_{ij}} \tag{3}$$

次に

$$\mathrm{e}^{-\beta \mathcal{V}_{ij}} = 1 + f_{ij}, \qquad f_{ij} \equiv \mathrm{e}^{-\beta \mathcal{V}_{ij}} - 1, \tag{4}$$

と形式的に書き換え、理想気体 ($f_{ij} = 0$) からの展開を行って最低次の項のみを残すと、$Z^{(\mathrm{int})}$ が以下のように近似できる。

$$\begin{aligned}
Z^{(\mathrm{int})} &= \frac{1}{V^N} \int \mathrm{d}^3 r_1 \cdots \int \mathrm{d}^3 r_N \prod_{\langle i,j \rangle} (1 + f_{ij}) \\
&\approx \frac{1}{V^N} \int \mathrm{d}^3 r_1 \cdots \int \mathrm{d}^3 r_N \left(1 + \sum_{\langle i,j \rangle} f_{ij} \right) \\
&= 1 + \frac{N(N-1)V^{N-2}}{2V^N} \int \mathrm{d}^3 r_1 \int \mathrm{d}^3 r_2 f_{12}, \qquad \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{R} \equiv \dfrac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2} \\ \mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \end{array} \right. \\
&= 1 + \frac{N(N-1)}{2V^2} \int \mathrm{d}^3 R \int \mathrm{d}^3 r [\mathrm{e}^{-\beta \mathcal{V}(r)} - 1] \\
&= 1 + \frac{N(N-1)}{2V} \int \mathrm{d}^3 r [\mathrm{e}^{-\beta \mathcal{V}(r)} - 1] \\
&\approx 1 + \frac{N^2}{2V} \int \mathrm{d}^3 r [\mathrm{e}^{-\beta \mathcal{V}(r)} - 1].
\end{aligned} \tag{5}$$

第三行目の等式では、全ての原子対が同じ寄与を与えることを考慮し、$\langle 1, 2 \rangle$ 対の寄与に対の数 $N(N-1)/2$ を掛けた。従って、分配関数が以下のように近似できる。

$$Z = Z^{(\mathrm{id})} Z^{(\mathrm{int})} \approx Z^{(\mathrm{id})} \left[1 - \frac{N^2 B(T)}{V} \right], \tag{6}$$

$$B(T) \equiv \frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3r[1-\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{V}(r)}] = 2\pi\int_0^\infty r^2[1-\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{V}(r)}]\mathrm{d}r. \tag{7}$$

ここで定義した $B(T)$ を第二ビリアル係数と呼ぶ。対応する自由エネルギー $F \equiv -kT\ln Z$ は

$$F \approx F^{(\mathrm{id})} - kT\ln\left[1-\frac{N^2B(T)}{V}\right] \approx F^{(\mathrm{id})} + \frac{kTN^2B(T)}{V} \tag{8}$$

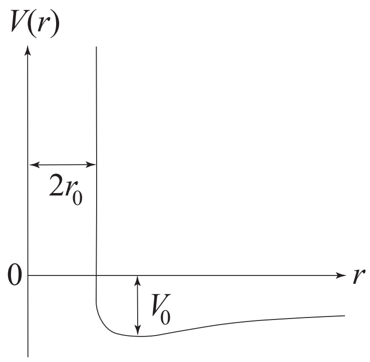
と評価できる。ここで $F^{(\mathrm{id})}$ は理想気体の自由エネルギーである。この式より、圧力 $P = -\partial F/\partial V$ が

$$P = P^{(\mathrm{id})} + \frac{kTN^2B(T)}{V^2} = \frac{NkT}{V}\left[1+B(T)\frac{N}{V}\right] \tag{9}$$

と得られる。最後の式における括弧内の第二項は、理想気体に対する N/V の一次の補正項を表す。この補正は一般に N/V のベキ級数展開となることを示すことができ、「ビリアル展開」と呼ばれる。

[2] $B(T)$ のモデル計算

(9) 式の核となるのは (7) 式で定義された $B(T)$ である。この $B(T)$ の振る舞いをみるために、右図のようにモデル化された原子間ポテンシャルを用いることにする。図中の r_0 は原子を剛体球と見なした時の原子半径であり、二つの原子が距離 $2r_0$ より近づけないことを表す。また、$r \geq 2r_0$ では「気体 $\to$ 液体」転移の原因である引力が取り込まれている。以下では引力の最大値 $\mathcal{V}_0$ が熱エネルギー kT より十分小さい場合 ($\beta\mathcal{V}_0 \ll 1$) を考える。すると (7) 式の被積分関数は



$$1-\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{V}(r)} \approx \begin{cases} 1 & : r \leq 2r_0 \\ \beta\mathcal{V}(r) & : r > 2r_0 \end{cases}, \tag{10}$$

と近似でき、(7) 式は以下のように評価できる。

$$\begin{aligned} B(T) &= 2\pi\int_0^{2r_0} r^2\mathrm{d}r + \frac{2\pi}{kT}\int_{2r_0}^\infty \mathcal{V}(r)r^2\mathrm{d}r \\ &= \frac{2\pi}{3}(2r_0)^3 + \frac{2\pi}{kT}\int_{2r_0}^\infty \mathcal{V}(r)r^2\mathrm{d}r \\ &\equiv b - \frac{a}{kT}. \end{aligned} \tag{11}$$

ただし、定数 a と b は次式で定義されている。

$$a \equiv -2\pi\int_{2r_0}^\infty \mathcal{V}(r)r^2\mathrm{d}r > 0, \qquad b \equiv \frac{16}{3}\pi r_0^3. \tag{12}$$

(11) 式を (8) 式と (9) 式に代入すると、自由エネルギー F と圧力 P が

$$F \approx F^{(\mathrm{id})} + \frac{kTN^2b}{V} - \frac{N^2a}{V} \tag{13}$$

$$P = \frac{NkT}{V}\left[1+\left(b-\frac{a}{kT}\right)\frac{N}{V}\right] \tag{14}$$

と得られる。これらの式は、$r_0 \ll (V/N)^{1/3}$ ($b \ll V/N$) が満たされる希薄気体に対して成立する式である。圧力は、高温では $r \le 2r_0$ の斥力を表す b の因子が支配的で理想気体よりも増大するが、低温では $r \ge 2r_0$ の引力を表す $-a/kT$ の因子が効いて理想気体よりも減少するものと予想される。この低温における圧力の減少が液化の原因であると考えることができる。

[3] van der Waals 方程式—高密度領域への補外—

(13) 式を高密度領域まで使えるように拡張することを考えよう。そのため、$Nb/V \ll 1$ に注意して、右辺第二項を

$$NkT\frac{Nb}{V} \approx -NkT\ln\left(1-\frac{Nb}{V}\right) \tag{15}$$

と変形すると、

$$F \approx F^{(\mathrm{id})} - NkT\ln\left(1-\frac{Nb}{V}\right) - \frac{N^2a}{V} \tag{16}$$

が得られる。このように書き換えられた自由エネルギーは、$Nb/V \lesssim 1$ になると非常に大きくなる。すなわち (15) 式の近似により、気体が $b \gtrsim V/N$ の領域まで圧縮できないという効果を取り入むことができた。

(16) 式を用いると、圧力 $P = -\partial F/\partial V$ が

$$P = P^{(\mathrm{id})} + \frac{NkT}{V}\frac{Nb}{V-Nb} - \frac{N^2a}{V^2} = \frac{NkT}{V}\left(1+\frac{Nb}{V-Nb}\right) - \frac{N^2a}{V^2} = \frac{NkT}{V-Nb} - \frac{N^2a}{V^2}$$

と計算できる。すなわち、van der Waals の状態方程式

$$\left(P+\frac{N^2a}{V^2}\right)(V-Nb) = NkT \tag{17}$$

が得られた。