

1.2 気体液体相転移

相転移の例として気体・液体相転移を考えてみよう。

1.2.1 古典統計力学の場合

位相空間で $e^{-\beta H}$ を積分すればよい。 i 番目の粒子の座標を r_i 、運動量を p_i とすれば、分配関数 Z は

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta E} \prod_i dr_i dp_i \quad (1)$$

で与えられる。ここで分母の h^{3N} は位相空間の体積、 $N!$ は粒子が区別できないために付けたものである。(Gibbs のパラドックスを解消するために付けてある。量子統計力学から出発して古典統計力学に持ち込めば、この因子が出てくる) $\prod_i dr_i dp_i$ は、1 番目の粒子の座標 x_1, y_1, z_1 と運動量 p_{x1}, p_{y1}, p_{z1} についての積分、2 番目の粒子の座標 x_2, y_2, z_2 と運動量 p_{x2}, p_{y2}, p_{z2} についての積分... と続けて行って、 N 番目の粒子の座標と運動量についての積分すべてを省略して書いたものである。

さらに、粒子間の相互作用がないとすると、(全) エネルギー E は各粒子の運動エネルギーの和であり、積分はすべて実行可能で

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\sum_i \frac{|p_i|^2}{2mk_B T}} \prod_i dr_i dp_i \\ &= \frac{1}{h^{3N} N!} V^N \left(\sqrt{2\pi mk_B T} \right)^{3N} \end{aligned} \quad (2)$$

となる。ここでガウス積分

$$\int dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (3)$$

を用いた。 $V = L^3$ は、系の体積で今、簡単のために 1 辺の長さ L の立方体を考えている。

1.2.2 量子統計力学の場合

ほとんど同じであるが、量子統計力学の場合を復習しておこう。量子の場合は、全系の固有状態とその固有エネルギーを求めなければならない。今、相互作用がない粒子の場合は、全エネルギーは各粒子の運動エネルギーの和で $E = \sum_i p_i^2/2m$ である。ただし量子力学のときは固有状態が平面波 e^{ikr} で、運動量 p は、波数ベクトル k と $p = \hbar k$ の関係でつながっている。さらに、1 辺の長さ L の立方体で周期境界条件を考えると、波数 k は離散的な値

$$k_{xi} = \frac{2\pi}{L} n_{xi}, \quad k_{yi} = \frac{2\pi}{L} n_{yi}, \quad k_{zi} = \frac{2\pi}{L} n_{zi} \quad (4)$$

をとる。

分配関数はすべての可能な状態についての和であるから、 $\{k_i\}$ をすべての可能な k_i の組み合わせを表すとして、分配関数は

$$\begin{aligned} Z &= \sum_n e^{-\beta E_n} \\ &= \sum_{\{k_i\}} e^{-\beta \sum_i \frac{\hbar^2 |k_i|^2}{2m}} \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{k_{x1}} \sum_{k_{y1}} \sum_{k_{z1}} \dots \sum_{k_{zN}} e^{-\beta \sum_i \frac{\hbar^2 |k_i|^2}{2m}} \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{N!} \left(\sum_{k_i} e^{-\beta \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}} \right)^{3N} \quad (5)$$

となる。ここで、やはり N 個の粒子が区別がつかないので、 $N!$ で割っている。ある k_1, k_2, \dots, k_N に対して、どの粒子がどの波数 k_i を持つか $N!$ 通りあるのだが、それらは区別できないものなので $N!$ だけ数え過ぎである。(実はこれは、近似である。このため後で矛盾が生じる。正しくは、次節のフェルミ統計、ボース統計を考えないといけない)

最後の k_i についての和は、 $k_i = \frac{2\pi}{L} n_i$ ($n_i = \text{整数}$) であり L が十分大きいとして、とても有用な公式

$$\sum_{k_i} \Rightarrow \frac{L}{2\pi} \int dk \quad (6)$$

を用いればよい。結局分配関数は

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{L}{2\pi} \int dk e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \right)^{3N} = \frac{1}{N!} \left(\frac{L}{2\pi} \sqrt{\frac{2\pi m k_B T}{\hbar^2}} \right)^{3N} = \frac{1}{h^{3N} N!} V^N \left(\sqrt{2\pi m k_B T} \right)^{3N} \quad (7)$$

となって、古典統計力学の場合とまったく同じになる ($h = 2\pi\hbar$ に注意)

1.2.3 物理量

分配関数分かれば、あとは自動的に自由エネルギーやエントロピーなどが求めることができる。まず Helmholtz の自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z \\ &= -k_B T \left\{ N \ln \left(\frac{(2\pi m k_B T)^{3/2} V}{h^3} \right) - \ln N! \right\} \\ &= -k_B T N \left(\ln \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2} V}{h^3} - \frac{1}{N} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

となる。ここで Stirling の公式 $\ln N! \sim N \ln N$ を用いた。 $N!$ の存在のおかげで、自由エネルギー F が N に比例した示量性の物理量となっている。(注: N/V は粒子密度で示強性なので、 \ln の中身が正しく示強性となっている。)

F から、各種物理量がわかる。熱力学で習うように

$$dU = d'Q - pdV = TdS - pdV \quad (9)$$

であるから、 $F = U - TS$ という Legendre 変換で得られる Helmholtz の自由エネルギーは

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \quad (10)$$

という全微分をもつ。ここで化学ポテンシャル μ と粒子数 N の部分も加えた。

エントロピーは

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{F}{T} + \frac{3}{2} k_B N = k_B N \left\{ \left(\ln \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2} V}{h^3} - \frac{1}{N} \right) + \frac{3}{2} \right\} \quad (11)$$

これは、熱力学の理想気体で習うエントロピーとは少し違った形に見えるが、同じである。実際、内部エネルギー E は、 $E = F + TS$ から

$$E = \frac{3}{2} k_B T N \quad (12)$$

となり、等積比熱は

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2}k_B N \quad (13)$$

である。これからエントロピーは $dS = d'Q/T = C_V dT/T$ の関係から

$$S = \int_{T_0}^T \frac{C_V}{T} dT = \frac{3}{2}k_B N \ln \frac{T}{T_0} \quad (14)$$

となる。ややこしい部分はすべて T_0 に含まれてしまったが、温度依存性については上の式と一致している。

圧力は

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = k_B N \frac{T}{V} \quad (15)$$

と求まり、御存じ理想気体の状態方程式 $pV = Nk_B T = nRT$ が求まる。

ここまでは熱力学の教科書通りであるが、エントロピーの温度依存性を図示すると図のようになる。 $T < T_0$ でエントロピーは負になってしまう！つまり $S = k_B \ln W \geq 0$ という法則に反しているのである。実は前の節で粒子の不分別性を考慮するために、単に $N!$ で割っただけであるが、それでは不十分だったのである。たとえば、 k_i の中で $k_1 = k_2$ となっているとしよう。そうすると、数え過ぎの場合の数は $N!$ ではなく、 $N!/2$ となるので、ずれが生じるのである。このような波数の重なりが生じなければ、近似は正しい。そのような状況は、粒子の密度が非常に低くて、重なる確率が低い場合である。（確かにこの場合は、理想気体の近似はよい）また逆に、温度が低くなると、1つ1つの粒子がエネルギーの低い状態にいる確率が増えるので、その場合は波数が同じになる確率も上がってくる。つまり、低温ではこの近似は悪くなるのである。（確かに上のようにエントロピーが負になるという不都合は低温で起こっている）

1.2.4 フェルミ粒子、ボース粒子の場合：【レポート問題1】締切 11月15日

粒子の統計性がフェルミ統計、ボース統計の場合のエントロピーは

$$\text{フェルミ粒子} \quad S = 2k_B \sum_{\mathbf{k}} \{-f_{\mathbf{k}} \ln f_{\mathbf{k}} - (1 - f_{\mathbf{k}}) \ln(1 - f_{\mathbf{k}})\} \quad (16)$$

$$\text{ボース粒子} \quad S = 2k_B \sum_{\mathbf{k}} \{-n_{\mathbf{k}} \ln n_{\mathbf{k}} + (1 + n_{\mathbf{k}}) \ln(1 + n_{\mathbf{k}})\} \quad (17)$$

である。このことを示せ。ただし $f_{\mathbf{k}}$ はフェルミ分布関数、 $n_{\mathbf{k}}$ はボース分布関数であり、それぞれ

$$f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} + 1}, \quad n_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} - 1} \quad (18)$$

与えられる。フェルミ粒子の場合の係数の2は、スピン1/2の和によるものである。また、確率論的に場合の数 W を考えることによって、これらのエントロピーを導出する筋道を示せ。（厳密でなくてよい）

ヒント：あるエネルギー E 付近に M 個の状態があるとする。この M 個の状態の中に N 個の粒子が入るとい問題を考える。粒子がフェルミ粒子である場合とボース粒子である場合で、場合の数が異なる。最後に M と N は十分大きいとし、かつ N/M が粒子の占有確率 $f_{\mathbf{k}}$ または $n_{\mathbf{k}}$ と考える。

1.2.5 相互作用がある場合

前節までの計算では、粒子に相互作用がなかった。この場合液体気体の相転移は生じない。相転移は一般に粒子間の相互作用によって生じる。この節では粒子間の相互作用がある場合の気体の統計力学を考えよう。

粒子同士に相互作用がある場合、ハミルトニアンは

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} V(r_i - r_j) \quad (19)$$

である。古典統計力学で扱うと、以前と同様に書くと p_i の積分はできて

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta \left\{ \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} V(r_i - r_j) \right\}} \prod_i dr_i dp_i \\ &= \frac{1}{h^{3N}} \left(\sqrt{2\pi m k_B T} \right)^{3N} Q_N \end{aligned} \quad (20)$$

とかく。ここで Q_N は

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta \sum_{i<j} V(r_i - r_j)} \prod_i dr_i \quad (21)$$

によって定義されたものである。

一般に Q_N を計算するのは大変だが、たとえば粒子密度 $\rho = N/V$ が小さいとして摂動展開で求めることができる。その結果、自由エネルギーが近似的に求められたとする。さらに前節と同じように圧力などの物理量を計算して

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{k_B T N}{V} (1 + B_2 \rho + B_3 \rho^2 + \dots) \quad (22)$$

と求まったとする。ここで出てくる B_n の係数をビリアル係数という。

この式と van der Waals の状態方程式

$$(p + a\rho^2)(V - bN) = k_B T N \quad (23)$$

を比べると、ミクロに求めたビリアル係数 B_n と a, b の間の関係が求まるので、van der Waals の状態方程式の a, b がミクロな計算から求められることが分かる。以下 van der Waals の状態方程式が成り立つとして、液体気体の相転移を議論しよう。

van der Waals の状態方程式において、 bN の項は排除体積を表す。粒子間には強い斥力が働くので粒子の数に比例して、1つの粒子が使える体積がせばめられる効果である。一方の $a\rho^2$ の項は、少し離れた位置での粒子間の引力（分子間力）のために、全体で縮もうとする効果である。これは圧力 p に対して、余分な有効圧力として働く。

これらの p - V 曲線を描くと図のようになる。ある温度以下になると、1つの圧力 p に関して V が3通り得られる。中間の体積 V は不安定であることが分かり、両側の2つの体積 V_1 と V_2 が液体と気体の状態を示す。温度を固定して、体積を縮めていくと、最初は気体であるが、体積が V_2 になると一部が液化し始め、その間はずっと圧力が p_1 に固定される。体積が V_1 になると、気体はなくなりすべて液体になる。さらに体積を縮めると圧力は p_1 から増加していく。

このように、粒子間の相互作用を考慮すると気体液体相転移が理解できるようになるのである。