

Sackur-Tetrode 方程式の意義

全く等価なのであるが、ミクロカノニカルよりもカノニカルの方が計算が楽である。単原子理想気体の場合、分母に「 $N! h^{3N}$ 」を適用した分配関数とエネルギーは

$$\frac{Z(T, V)}{N! h^{3N}} = \frac{V^N (2\pi m k T)^{3N/2}}{N! h^{3N}}, \quad E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z(T, V) = \frac{3NkT}{2} \quad (1)$$

また、Stirling の公式「 $\log N! \simeq N \log N - N$ 」を用いれば

$$F = -kT \log \frac{Z(T, V)}{N! h^{3N}} = -NkT \left[\log \frac{V}{N} + 1 + \log \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \right] \quad (2)$$

[] 中の数値 1 は、Stirling の公式の第 2 項からもたらされたものである。さらにエントロピーは

$$S(T, V) = \frac{E - F}{T} = Nk \left[\log \frac{(2\pi m k)^{3/2} T^{3/2} V}{h^3 N} + \frac{5}{2} \right] = Nk \left[\log \frac{V}{N \lambda_T^3} + \frac{5}{2} \right] \quad (3)$$

($\lambda_T = h/(2\pi m k T)^{1/2}$: 熱的ド・ブロイ波長) となる。これを Sackur-Tetrode 方程式という。もちろん、量子統計の計算で高温近似を行えば、 $N!$ を考慮した上の計算と同じ結果が得られる。

あるいは、 $V = NkT/P$ を用いて書き換え、変数を (T, P) にすれば以下となる¹

$$S(T, P) = Nk \left[\frac{5}{2} \log T - \log P + \frac{5}{2} + \log \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \right] \quad (4)$$

一方、熱力学では第 3 法則を考慮しつつ、十分高温ではモル定圧比熱 C_P は定数として、

$$S(T, P) = C_P \log T - R \log P + C_P + Ri \quad (5)$$

の形が用いられている。(例えば、久保亮五編『大学演習 熱学・統計力学』4 章問題 [28]) i は化学定数と呼ばれ、物質に依存する未定の積分定数である。実験データから得られた絶対零度から適当な温度までの $C_P(T)/T$ の数値積分や潜熱による飛びをあわせたエントロピーの絶対値の実験値と、高温側の理論式を連続につなぐための「ゲタ」と思えばよい。上の統計力学から求められた結果と比較すれば

$$C_P = \frac{5Nk}{2}, \quad i = \log \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \quad (6)$$

となることがわかる。Ar などの希ガス族や Hg などの亜鉛族の単原子気体で測定された化学定数 i の実験値は、これとよく一致するという²。このように、天下り的に見える分配関数の分母「 $N! h^{3N}$ 」が、熱力学の実験との比較によって状況証拠として裏づけられると同時に、先ほどの化学定数を 高温側から決めた のであるが、量子統計では第 3 法則が満たされるから、正しい高温近似であれば当然の結果である。

しかしながらもう少し遡ってみると、「 $N \log N - N$ 」は $N!$ に対する Stirling の公式の適用より前に、純粋に理想気体の **熱力学の範囲** で見かけられる。化学ポテンシャル $\mu = (\partial F / \partial N)_{T, V}$ が、体積 V については密度 N/V の関数でなければならない (相加性) という要請から、 F の積分形に $\log N$ の積分「 $N \log N - N$ 」が顔を出す。つまり (2) の [] 中の最初の 2 項は定数 1 まで含めて物質によらない普遍的な形 (多原子分子気体も可) として、熱力学で求められているのである。このことは、Gibbs が $1/N!$ 因子を持ち込む際に大きなヒントになったのではないだろうか？

¹ 対数関数をこのようにパラして書いてしまうと次元のことが気になるが、対数関数は次数が 0 であるということで、この気持ち悪さを我慢している。

² 問題 [28] ではデータが c.g.s. で与えられており、さらに圧力の単位が atm になっているため、上の i の \log の中を、 $1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ で割る必要がある。一般には、 i に原子の基底状態の縮重度 ω の効果 $\log \omega$ が加わる。

熱力学 $PV = RT$, $E = C_V T$, $C_V = \text{constant}$ は分かっているものとし, 便宜上 $R = Nk$ と書く。

まず, 自由エネルギーは

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -P = -\frac{NkT}{V} \quad \text{より} \quad F(T, V, N) = -NkT \log V + f(T, N) \quad (7)$$

の形となる。化学ポテンシャル

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = -kT \log V + \left(\frac{\partial f}{\partial N}\right)_T = -kT \log \frac{V}{N} - kT \log N + \left(\frac{\partial f}{\partial N}\right)_T \quad (8)$$

は示強変数であるから, 後ろの 2 項は T だけの関数でなければならず

$$\left(\frac{\partial f}{\partial N}\right)_T - kT \log N = \phi(T), \quad \text{よって} \quad f(T, N) = kT(N \log N - N) + N\phi(T) + \phi_1(T) \quad (9)$$

ただし, F の相加性から N によらない積分定数 $\phi_1(T)$ は 0 である。

一方, Gibbs-Helmholtz の関係により

$$E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T} = -NT^2 \left(\frac{\phi}{T}\right)' = C_V T, \quad \text{よって} \quad \left(\frac{\phi}{T}\right)' = -\frac{C_V}{NT} \quad (10)$$

により

$$\frac{\phi(T)}{T} = -\frac{C_V}{N} \log T + k\phi_2, \quad N\phi(T) = -C_V T \log T + Nk\phi_2 T \quad (11)$$

したがって

$$N\phi'(T) = -C_V(\log T + 1) + Nk\phi_2 \quad (12)$$

以上より, エントロピーは

[] 全体が相加性の要請

$$S(T, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk \left[\log \frac{V}{N} + 1 \right] + C_V(\log T + 1) - Nk\phi_2 \quad (13)$$

となる。あるいは, $V = NkT/P$ の関係を用いて変数を P にすれば以下の式が得られる:

$$S(T, P) = (C_V + R) \log T - R \log P + (C_V + R) + R(\log k - \phi_2) \quad (14)$$

最後の項が化学定数である。(最初から $G(T, P, N)$ と $H = C_P T$ で同じ計算をすれば, もっと直接的であって, 目障りな $\log k$ も現れないが, ここで言いたかった $N \log N - N$ が見えない。)

T - μ 分布 (グランドカノニカル) $N!$ で割った勢いで計算がうまくいく。

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{N\beta\mu}}{h^{3N} N!} V^N (2\pi mkT)^{3N/2} = \exp \left[e^{\beta\mu} \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right] \quad (15)$$

$$J(T, V, \mu) = -kT \log \Xi = -kT \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} e^{\beta\mu} \quad (16)$$

$$N = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} e^{\beta\mu} \rightarrow e^{\beta\mu} = \frac{N\lambda_T^3}{V} \quad (17)$$

$$S(T, V) = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk \left[\log \frac{V}{N\lambda_T^3} + \frac{5}{2} \right] \quad (18)$$

T - P 分布による計算 やはり $N!$ のおかげで計算結果が熱力学とうまく適合する :

$$\begin{aligned} Y(T, P, N) &= \int_0^\infty \frac{V^N (2\pi mkT)^{3N/2}}{h^{3N} N!} e^{-\beta PV} dV = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{h^{3N} N!} (\beta P)^{-(N+1)} \int_0^\infty v^N e^{-v} dv \\ &= \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{h^{3N} N!} (\beta P)^{-(N+1)} \Gamma(N+1) = \left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right)^N \left(\frac{kT}{P} \right)^{N+1} \end{aligned} \quad (19)$$

$N \gg 1$ として N に比例する項だけ取り出せば

$$G(T, P, N) = -kT \log Y = -NkT \left[\frac{5}{2} \log T - \log P + \log \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \right] \quad (20)$$

$$S(T, P, N) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N} = Nk \left[\frac{5}{2} \log T - \log P + \frac{5}{2} + \log \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \right] \quad (21)$$

再び熱力学 $PV = RT$, $H = C_P T$, $C_P = \text{constant}$ は分かっているとする :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V = \frac{RT}{P} \quad \text{より} \quad G(T, P) = RT \log P + Ng(T) + g_1(T) \quad (22)$$

ここでも相加性により $g_1(T) = 0$ 。

$$\text{Gibbs-Helmholtz の関係 : } H = -T^2 \frac{\partial G}{\partial T} = -NT^2 \left(\frac{g(T)}{T} \right)' = C_P T \quad (23)$$

を用いれば, $-kg_2$ を未定の積分定数として

$$\left(\frac{g(T)}{T} \right)' = -\frac{C_P}{NT}, \quad \frac{g(T)}{T} = -\frac{C_P}{N} \log T - kg_2 \quad (24)$$

$$g(T) = -\frac{C_P}{N} T \log T - kg_2 T, \quad g(T)' = -\frac{C_P}{N} (\log T + 1) - kg_2 \quad (25)$$

$$\begin{aligned} S(T, P) &= -\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -R \log P + C_P (\log T + 1) + Nkg_2 \\ &= C_P \log T - R \log P + C_P + Rg_2 \end{aligned} \quad (26)$$

この g_2 が化学定数 i であり, 統計力学では (21) の [] の最後の項で与えられることになる。

量子統計による計算 独立粒子系の場合, 1 粒子のエネルギー準位を縮退状態を含めて通し番号をつけて $\{\epsilon_i\}$ で表す。量子力学では各状態を占める粒子の粒子数 (占有数) の組 $\{n_i\}$ を与えれば状態が決まるから, グランドカノニカルの方法が便利であり, 分配関数 $\Xi(T, V, \mu)$ は以下で与えられる :

$$\text{Bose 粒子 : } \Xi(T, V, \mu) = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots e^{-\beta \sum_i (\epsilon_i - \mu) n_i} = \prod_i \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}} \quad (27)$$

$$\text{Fermi 粒子 : } \Xi(T, V, \mu) = \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \dots e^{-\beta \sum_i (\epsilon_i - \mu) n_i} = \prod_i (1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}) \quad (28)$$

まとめて書けば

$$\log \Xi(T, V, \mu) = \mp \sum_i \log(1 \mp e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}) \quad (29)$$

となり, 複号は Bose 粒子 / Fermi 粒子に対応する。

体積 V は状態密度を介して入り，後の状態密度の形で分かるように $\log \Xi$ は V に比例するため， $P = (\partial kT \log \Xi / \partial V)_{\beta, \mu}$ により，

$$kT \log \Xi = PV \quad (30)$$

であることが分かる。

粒子数の平均は

$$N = \left(\frac{\partial kT \log \Xi}{\partial \mu} \right)_{\beta, V} = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \mp 1} \quad (31)$$

であり，各準位の平均占有数が

$$n_i = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \mp 1} \quad (32)$$

で与えられ，Bose 分布 / Fermi 分布という。

熱力学ポテンシャルを $J(T, V, \mu) = -kT \log \Xi(T, V, \mu)$ とすれば， $dJ = -SdT - PdV - Nd\mu$ から，エントロピーは

$$S = - \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V, \mu} = k \log \Xi + \frac{1}{T} \sum_i \frac{\epsilon_i - \mu}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1} = \frac{PV}{T} + \frac{E - N\mu}{T} \quad (33)$$

さらに自由エネルギーは以下となる：

$$F = E - TS = -PV + N\mu \quad (G = N\mu) \quad (34)$$

単原子理想気体では，状態密度（縮重度）はよく知られているように

$$g(\epsilon)d\epsilon = \frac{4\pi p^2 dp}{8} \times \frac{8V}{h^3} = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\epsilon} d\epsilon = V \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{\sqrt{2\pi}} \quad (35)$$

で与えられる（内部自由度はないとしている）から，化学ポテンシャルは

$$\frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} \mp 1} = \frac{N}{V} \quad (36)$$

で決まる。また， $\sqrt{\epsilon} = (2\epsilon^{3/2}/3)'$ を利用して $\sqrt{\epsilon} \log(1 \mp e^{-\beta(\epsilon - \mu)})$ を部分積分することにより

$$PV = kT \log \Xi = \frac{2V}{3} \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \frac{\epsilon \sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} \mp 1} = \frac{2}{3} E \quad (37)$$

したがって Bose 粒子，Fermi 粒子とも 全温度域 で $P = 2E/3V$ の関係が成り立つ。

(32) において $e^{-\beta\mu} \gg 1$ が成り立つとき，つまり希薄（または高温）の極限では，ボルツマン分布

$$n_i \simeq e^{\beta\mu} e^{-\beta\epsilon_i} \ll 1 \quad (38)$$

に移行し，(36) は $x = \beta\epsilon$ とおいて，以下となる：

$$\frac{N}{V} \simeq \frac{(2\pi m)^{3/2} e^{\beta\mu}}{h^3 \beta^{3/2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \sqrt{x} e^{-x} dx = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} e^{\beta\mu}}{h^3} = \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda_T^3} \quad (39)$$

また，エネルギーは予想通り $E = 3NkT/2$ となり，エントロピーと自由エネルギーは

$$S(T, V, N) = Nk \left[\log \frac{V}{N\lambda_T^3} + \frac{5}{2} \right], \quad F(T, V, N) = -NkT \left[\log \frac{V}{N\lambda_T^3} + 1 \right] \quad (40)$$

したがって Gibbs 因子 $1/N!$ をかけた古典統計の結果と，定数 $5/2$ と 1 まで含めて一致する。