並進運動の分配関数の計算

気体は多数の分子を含み、各分子がまちまちの運動エネルギーをもっている。箱の中の自由粒子の問題ではエネルギーが量子化されていることを学んだが、三次元の箱の中に閉じ込められた分子のエネルギーはどのような分布になるだろうか。

三次元の自由粒子の運動エネルギーは 3 つの量子数 n_x, n_y, n_z によって定まる。

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ma^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$

この 3 つの量子数の二乗和が等しい状態が 2 通り以上あれば、それらは互いに同じ運動エネルギーをもつので、そのエネルギーをもつ確率は該当する状態の数に比例して大きくなる。例えば、$(n_x, n_y, n_z) = (1,1,1)$の状態は 1 通りだが、$(2,1,1)$とエネルギーが同じ状態は他に$(1,2,1)$と$(1,1,2)$があり、そのエネルギーに対する分布は 3 倍に数えられる。

熱平衡状態にある分子が 1 つのエネルギー状態をとる確率はボルツマン因子

$$e^{-\frac{\varepsilon}{k_\mathrm{B}T}} \qquad \text{（ボルツマン因子）}$$

に比例する。その確率を p_εとすると、分子が取り得る状態の確率をすべて足し合わせた値は 1 でなければならない。

$$\sum_\varepsilon p_\varepsilon = \sum_\varepsilon Ne^{-\frac{\varepsilon}{k_\mathrm{B}T}} = N\sum_\varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{k_\mathrm{B}T}} = Nq = 1 \qquad \text{（規格化）}$$

ここで、N は規格化定数であり、確率 p_εの総和が 1 になるように定められる。また、ボルツマン因子の和 q を分配関数という。

$$q = \sum_\varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{k_\mathrm{B}T}} \qquad \text{（分配関数）}$$

分配関数を三次元の箱の中の粒子について計算してみる。

$$q = \sum_\varepsilon e^{-\frac{h^2}{8ma^2k_\mathrm{B}T}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)} = \sum_{n_x}\sum_{n_y}\sum_{n_z} e^{-\frac{h^2}{8ma^2k_\mathrm{B}T}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)} = \int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8ma^2k_\mathrm{B}T}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)} dn_x dn_y dn_z$$

$$= \int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8ma^2k_\mathrm{B}T}n_x^2} dn_x \int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8ma^2k_\mathrm{B}T}n_y^2} dn_y \int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8ma^2k_\mathrm{B}T}n_z^2} dn_z$$

ここで、量子数が非常に大きな値まで分布する場合を想定し、和を積分に置き

換えた。3 つに分離された定積分の各々はガウス積分であり、次の値となる。

$$\int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8ma^2k_\mathrm{B}T}n_x^2}dn_x = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{8\pi ma^2k_\mathrm{B}T}{h^2}}$$

これより、分配関数は、

$$q = \left(\frac{2\pi ma^2k_\mathrm{B}T}{h^2}\right)^{3/2} = \frac{(2\pi mk_\mathrm{B}T)^{3/2}V}{h^3}$$

となる。$V = a^3$ は容器の体積である。規格化定数は q の逆数として求められる。

$$N = \frac{h^3}{(2\pi mk_\mathrm{B}T)^{3/2}V}$$

これより、気体分子がある状態(n_x, n_y, n_z)をとる確率が得られる。

$$p_\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^3}{(2\pi mk_\mathrm{B}T)^{3/2}V}e^{-\frac{h^2}{8ma^2k_\mathrm{B}T}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)}$$

気体分子があるエネルギーεをもつ確率 p_εを求めるには、二乗和 $n_x^2+n_y^2+n_z^2$ の値が等しくなる状態の点をすべて数えて足し合わせればよい。それらは三次元座標(n_x, n_y, n_z)において原点から等距離にある球殻上において全方位の 8 分の 1 を占める範囲に存在する。$n^2 = n_x^2+n_y^2+n_z^2$ として、

$$p_\varepsilon(n) = \frac{\pi h^3}{2(2\pi mk_\mathrm{B}T)^{3/2}V}n^2e^{-\frac{h^2}{8ma^2k_\mathrm{B}T}n^2}$$

と書ける。

＜別解＞　分配関数の球座標による計算。

$$\begin{aligned}
q &= \sum_\varepsilon e^{-\frac{h^2}{8ma^2k_\mathrm{B}T}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)} = \sum_{n_x}\sum_{n_y}\sum_{n_z} e^{-\frac{h^2}{8ma^2k_\mathrm{B}T}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)} \\
&= \int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8ma^2k_\mathrm{B}T}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)}dn_xdn_ydn_z = \int_0^{\pi/2}\int_0^{\pi/2}\int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8ma^2k_\mathrm{B}T}n^2}n^2\sin\theta dnd\theta d\varphi \\
&= \int_0^{\pi/2}d\varphi\int_0^{\pi/2}\sin\theta d\theta\int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8ma^2k_\mathrm{B}T}n^2}n^2dn = [\varphi]_0^{\pi/2}[-\cos\theta]_0^{\pi/2}\int_0^\infty n^2e^{-\frac{h^2}{8ma^2k_\mathrm{B}T}n^2}dn \\
&= \frac{\pi}{2}\int_0^\infty n^2e^{-\frac{h^2}{8ma^2k_\mathrm{B}T}n^2}dn = \frac{\pi}{2}\frac{\sqrt{\pi}}{4}\left(\frac{8ma^2k_\mathrm{B}T}{h^2}\right)^{3/2} = \frac{(2\pi ma^2k_\mathrm{B}T)^{3/2}}{h^3}
\end{aligned}$$