物性理論特論 II 第 3 回
実在気体の相転移

川﨑猛史

大阪大学 D3 センター/ 大学大学院理学研究科物理学専攻

Last update：May 7, 2025

第 3 回講義資料目次

第 3 回講義資料目次

1. 講義のスケジュール

1. 4/15：第 1 回
2. 4/22：第 2 回
3. 5/07：第 3 回 水曜日：振替日
4. 5/13：第 4 回
5. 5/20：第 5 回
6. 5/27：第 6 回
7. 6/03：第 7 回
8. 6/10：第 8 回
9. 6/17：第 9 回
10. 6/24：第 10 回
11. 7/01：第 11 回
12. 7/08：第 12 回
13. 7/15：第 13 回 7/22 は休講
14. 7/29：第 14 回
15. 8/5 予備 第 15 回

第 3 回講義資料目次

2. 前回の補足：Kirkwood 関係式の証明

前回、揺らぎの二乗平均に関する Kirkwood 関係式について触れた。この証明を 1 つ例示する。

- 定温定圧下での体積揺らぎを考える。ここでの分配関数は

$$\Delta = \sum_i e^{-\beta(E_i+pV_i)} \tag{1}$$

対応する自由エネルギーは Gibbs 自由エネルギー

$$G = -k_B T \log \Delta \tag{2}$$

すなわち状態 i をとる確率は

$$\boxed{p_i = \frac{e^{-\beta(E_i+pV_i)}}{\Delta} = e^{-\beta(E_i+pV_i-G)}} \tag{3}$$

である。

2. 前回の補足：Kirkwood 関係式の証明 (2)

- すると，ゆらぎの 1 次平均 $(=0)$ を β 固定で βP で微分すると

$$\left(\frac{\partial\langle\Delta V\rangle}{\partial(-\beta P)}\right)_\beta = \frac{\partial}{\partial(-\beta P)}\left(\sum_i (V_i - V)e^{-\beta(E_i+pV_i-G)}\right)_\beta$$
$$= \sum_i (V_i - V)(V_i - V)e^{-\beta(E_i+pV_i-G)} + \sum_i \left(\frac{\partial(V_i - V)}{\partial(-\beta P)}\right)_\beta e^{-\beta(E_i+pV_i-G)}$$
$$= \langle(\Delta V)^2\rangle + \left(\frac{\partial V}{\partial(\beta P)}\right)_\beta = 0 \tag{4}$$

である。ここで，熱力学関係式 $(\frac{\partial\beta G}{\partial(-\beta P)})_\beta = (\frac{\partial G}{\partial(-P)})_T = -V$ を用いた。整理すると，

$$\boxed{\langle(\Delta V)^2\rangle = \left(\frac{\partial V}{\partial(-\beta P)}\right)_T = -k_BT\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = Vk_BT\kappa_T} \tag{5}$$

となる。κ_T は等温圧縮率である。

第3回講義資料目次

3. 今回の内容

今回は、統計力学により相転移現象を扱う。

- 学部までの統計力学は主に相互作用を無視した理想気体における振る舞いを扱ってきた。
- 気体液体転移をはじめとする相転移現象において，粒子間の相互作用は必須である。
- 今回は相互作用を考慮した統計力学を用いることで，van der Waals 型の状態方程式を導き，相転移の発現を議論する。

第 3 回講義資料目次

4.1. 定温・定積下における分配関数の計算

♣ 定温・定積下における相互作用する粒子系の分配関数の計算

- 相互作用をもつ N 粒子系を考える。
- 粒子はすべて区別不能で、質量 m をもつとする。
- 理想気体からのずれを摂動的に評価するため、高温・低密度条件下で古典統計の枠組みを用いる。
- 系の 1 状態 i における全エネルギーを

$$H_i := K_i + U_i \tag{6}$$

と定義する。

4.1. 定温・定積下における分配関数の計算 (2)

- ここで、K_i は運動エネルギー、U_i はポテンシャルエネルギーであり、

$$K_i = \sum_{j=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} \tag{7}$$

$$U_i = \sum_{\langle j,k \rangle} u(r_{jk}), \quad r_{jk} := |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k| \tag{8}$$

とする。

- すると本系における分配関数は：

$$Z := \sum_i e^{-\beta H_i} = \sum_i e^{-\beta(K_i + U_i)} \tag{9}$$

4.1. 定温・定積下における分配関数の計算 (3)

- 古典統計では、エネルギー準位の離散性は無視され、状態の縮退は考慮されない。したがって、状態数の総和は位相空間上の積分として評価する。
- 不確定性原理により，位相空間要素 $d\mathbf{r}_j d\mathbf{p}_j$ あたりの状態数は $d\mathbf{r}_j d\mathbf{p}_j / h^3$ 個である。
- 区別不能な N 粒子系では、粒子の入れ替えによる重複を除くため 因子 $1/N!$ を導入する。
- よって、状態和の連続極限は以下で与えられる：

$$\sum_i \sim \frac{1}{N!h^{3N}} \prod_{j=1}^{N} \int d\mathbf{r}_j \int d\mathbf{p}_j \tag{10}$$

- 分配関数は次のように書ける：

$$Z \sim \frac{1}{N!h^{3N}} \int \prod_{j=1}^{N} d\mathbf{r}_j d\mathbf{p}_j \ \exp\left[-\beta H(\{\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j\})\right] \tag{11}$$

4.2. 理想気体での計算

♣ 理想気体の分配関数と熱力学量の導出

- 理想気体では相互作用ポテンシャル $\beta U_i \sim 0$ であり、ハミルトニアンは運動エネルギーのみ考慮すれば十分である。
- よって古典分配関数 Z_{id} は：

$$Z_{\mathrm{id}} = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \prod_{j=1}^{N} d\mathbf{r}_j \int \prod_{j=1}^{N} d\mathbf{p}_j \exp\left[-\beta \sum_{j=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m}\right] \tag{12}$$

となる。

- ここでの位置積分は：

$$\int \prod_{j=1}^{N} d\mathbf{r}_j = V^N \tag{13}$$

4.2. 理想気体での計算 (2)

- 運動量積分は：

$$\int \prod_{j=1}^{N} d\mathbf{p}_j \exp\left[-\beta \sum_{j=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m}\right] = \left(\int d\mathbf{p}\, e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}}\right)^N = (2\pi m k_B T)^{3N/2} \tag{14}$$

- よって

$$Z_{\mathrm{id}} = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\Lambda^3}\right)^N, \quad \Lambda := \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{1/2} \tag{15}$$

ここで Λ は熱的 de Broglie 波長である。

4.2. 理想気体での計算 (3)

- これより，Helmholtz 自由エネルギー（理想気体）：

$$
\begin{aligned}
F_{\mathrm{id}} &= -k_B T \log Z_{\mathrm{id}} = -k_B T \left[-\log N! + N \log V - 3N \log \Lambda \right] \\
&\approx N k_B T \left[\log \left(\frac{N\Lambda^3}{V} \right) - 1 \right]
\end{aligned}
\tag{16}
$$

ここでは，Stirling's 公式 $\log N! \sim N \log N - N$ を用いた。

- すると内部エネルギーは

$$
\begin{aligned}
U_{\mathrm{id}} = -\left(\frac{\partial \log Z_{\mathrm{id}}}{\partial \beta} \right)_{V,N} &= \left(\frac{\partial (\beta F_{\mathrm{id}})}{\partial \beta} \right)_{V,N} \\
&= N \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\log \frac{N\Lambda^3}{V} - 1 \right)_{V,N} \\
&= N \frac{V}{N\Lambda^3} \frac{3N\Lambda^2}{V} \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial \beta} \right)_{V,N} \\
&= \frac{3}{2} N k_B T
\end{aligned}
\tag{17}
$$

4.2. 理想気体での計算 (4)

ここで Λ が温度 (逆温度) の関数であることから $\frac{\partial\Lambda}{\partial\beta} = \frac{\Lambda}{2\beta}$ と微分が実行できた。

- つぎに圧力は

$$\begin{aligned} p_{\mathrm{id}} &= -\left(\frac{\partial F_{\mathrm{id}}}{\partial V}\right)_{T,N} \\ &= -k_{\mathrm{B}}TN\frac{\partial}{\partial V}\left(\log\frac{N\Lambda^3}{V} - 1\right)_{T,N} \\ &= -k_{\mathrm{B}}TN\frac{V}{N\Lambda^3}\frac{-N\Lambda^3}{V^2} \\ &= \frac{Nk_BT}{V} \end{aligned} \tag{18}$$

- よって状態方程式：

$$\boxed{p_{\mathrm{id}}V = Nk_BT} \tag{19}$$

をえる。

4.2. 理想気体での計算 (5)

- このように、理想気体のすべての熱力学量は、分配関数（ヘルムホルツ自由エネルギー）から一貫して導出される。

4.3. Mayer 展開と第2ビリアル係数の導出

♣ **Mayer** 関数を用いた分配関数の展開

■ 次に、分配関数における βU の寄与が無視できない場合を考える。分配関数は次式で与えられる：

$$Z = Z_{\mathrm{id}}\, Q_N, \qquad Z_{\mathrm{id}} = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\Lambda^3}\right)^N \tag{20}$$

$$Q_N = \frac{1}{V^N}\int d\mathbf{r}^N \exp\left[-\beta U(\{\mathbf{r}\})\right] \tag{21}$$

■ ここで Q_N はポテンシャル寄与（構造因子）である。

■ 相互作用ポテンシャルは

$$U = \sum_{j<k} u(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|) \tag{22}$$

■ 各対 (j,k) について Mayer 関数を定義する：

$$f_{jk} := e^{-\beta u_{jk}} - 1 \tag{23}$$

4.3. Mayer 展開と第 2 ビリアル係数の導出 (2)

- するとポテンシャルのボルツマン因子は Mayer 関数をもちいて

$$\exp[-\beta U] = \prod_{i<j} e^{-\beta u_{jk}} = \prod_{i<j}(1 + f_{ij}) \tag{24}$$

と表される。

- 相互作用が弱い場合（高温・低密度）、$f_{ij} \ll 1$ として 1 次近似（f_{ij} の 2 次以上を無視）を施すと、

$$\exp[-\beta U] \sim 1 + \sum_{i<j} f_{ij} \tag{25}$$

5/7 修正

- 系の均一性を仮定し、粒子 1 と 2 のペアの計算に代表させると、

$$Q_N \approx 1 + \underbrace{\frac{1}{2}N(N-1)}_{{}_N C_2 \text{通り}} \frac{1}{V^2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \tag{26}$$

4.3. Mayer 展開と第２ビリアル係数の導出 (3)

重心座標・相対座標への変換とヤコビアン

変数変換を行う：

$$\mathbf{r} := \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \qquad \mathbf{R} := \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}$$

このとき変換行列は

$$\begin{pmatrix} \mathbf{R} \\ \mathbf{r} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{r}_1 \\ \mathbf{r}_2 \end{pmatrix}$$

したがって、ヤコビアンは

$$\left| \det\left(\frac{\partial(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial(\mathbf{R}, \mathbf{r})} \right) \right| = 1$$

となる。

よって Mayer 関数の積分は

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{r} f(r) = V \int d\mathbf{r} f(r) \tag{27}$$

4.3. Mayer 展開と第 2 ビリアル係数の導出 (4)

となり構造因子は次のように整理できる：

$$Q_N = 1 + \frac{N(N-1)}{2V}\int d\mathbf{r} f(r) \approx 1 - \frac{N^2}{V}B_2(T) \tag{28}$$

ここで第 2 ビリアル係数は

$$\boxed{B_2(T) = -\frac{1}{2}\int d\mathbf{r} f(r)} \tag{29}$$

である。

4.3. Mayer 展開と第 2 ビリアル係数の導出 (5)

♣ **第 2 ビリアル係数と圧力の展開**

第 2 ビリアル係数まで考慮した気体の分配関数は

$$Z = Z_{\mathrm{id}}\left(1 - \frac{N^2}{V}B_2(T)\right) \tag{30}$$

4.3. Mayer 展開と第 2 ビリアル係数の導出 (6)

である。ここでの圧力はヘルムホルツ自由エネルギーの体積微分から

$$
\begin{aligned}
p &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \\
&= k_{\mathrm{B}} T \left(\frac{\partial \log Z}{\partial V}\right)_{T,N} \\
&= k_{\mathrm{B}} T \left(\frac{\partial \log Z_{\mathrm{id}}}{\partial V} + \frac{\partial \log\left(1 - \frac{N^2}{V} B_2(T)\right)}{\partial V}\right)_{T,N} \\
&\sim \frac{N k_{\mathrm{B}} T}{V} + k_{\mathrm{B}} T \frac{\partial}{\partial V}\left(\underbrace{\frac{N^2}{V} B_2(T)}_{\text{1 次近似}}\right)_{T,N} \\
&= \frac{N k_{\mathrm{B}} T}{V} - k_{\mathrm{B}} T \frac{N^2}{V^2} B_2(T) \\
&= \rho k_{\mathrm{B}} T (1 - \rho B_2(T))
\end{aligned}
\tag{31}
$$

4.3. Mayer 展開と第 2 ビリアル係数の導出 (7)

となる。なお $\rho = N/V$ は粒子密度である。

したがって、圧力のビリアル展開は次のように得られる：

$$\frac{p}{\rho k_B T} = 1 + B_2(T)\rho + \cdots, \qquad \boxed{B_2(T) = -\frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\, f(r)} \tag{32}$$

4.4. van der Waals 状態方程式の導出

♣ モデルポテンシャルと **van der Waals** 状態方程式の導出

- 実在気体では、分子間に斥力および引力が働くため、理想気体の状態方程式からのずれが生じる。
- その効果を簡潔に取り込むため、以下のようなモデルポテンシャルを考える：

$$u(r) = \begin{cases} \infty & (r < \sigma) \\ -\epsilon & (\sigma < r < \sigma_c) \\ 0 & (r > \sigma_c) \end{cases} \tag{33}$$

- 対応する Mayer 関数 $f(r) = e^{-\beta u(r)} - 1$ は：

$$f(r) = \begin{cases} -1 & (r < \sigma) \\ e^{\beta\epsilon} - 1 & (\sigma < r < \sigma_c) \\ 0 & (r > \sigma_c) \end{cases} \tag{34}$$

4.4. van der Waals 状態方程式の導出 (2)

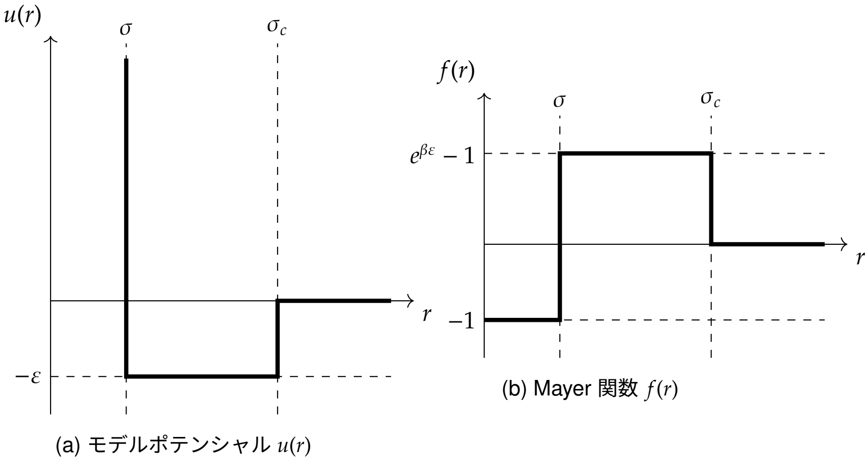

図 1: (a) モデルポテンシャル $u(r)$，(b) 対応する Mayer 関数 $f(r)$ の模式図。$r=\sigma$ と $r=\sigma_c$ で特徴的な変化が現れる。

4.4. van der Waals 状態方程式の導出 (3)

♣ 第 **2** ビリアル係数の評価

- 第 2 ビリアル係数は

$$B_2(T) = -\frac{1}{2}\int d\mathbf{r} f(r) \tag{35}$$

であるので，回転対称性を考慮して極座標で表わすと：

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^\infty r^2 f(r) dr \tag{36}$$

となる。

- これに式 (**??**) を代入すると：

$$\begin{aligned} B_2(T) &= -2\pi\left[\int_0^\sigma r^2(-1)dr + \int_\sigma^{\sigma_c} r^2\left(e^{\beta\epsilon}-1\right)dr\right] \\ &= \frac{2\pi}{3}\sigma^3 - \frac{2\pi}{3}(e^{\beta\epsilon}-1)(\sigma_c^3-\sigma^3) \end{aligned} \tag{37}$$

4.4. van der Waals 状態方程式の導出 (4)

- 式 (**??**) 右辺第 1 項を排除体積 b

$$b := \frac{2\pi}{3}\sigma^3 \tag{38}$$

とする。

- 右辺第 2 項は引力効果であり，高温極限で $e^{\beta\epsilon} - 1 \sim \beta\epsilon$ と近似して

$$\beta a := 2\pi \int_{\sigma}^{\sigma_c} r^2 \epsilon dr = \frac{2\pi}{3}\beta\epsilon(\sigma_c^3 - \sigma^3) \tag{39}$$

とする。

- すると第 2 ビリアル係数は

$$B_2(T) \approx b - \frac{a}{k_B T} \tag{40}$$

と表される

4.4. van der Waals 状態方程式の導出 (5)

van der Waals 方程式の導出

- 密度を使ったビリアル展開：

$$\frac{p}{\rho k_B T} = 1 + B_2(T)\rho + \cdots \tag{41}$$

となるので，

$$\begin{aligned} p &\sim \rho k_B T(1 + \rho B_2(T)) \\ &= \rho k_B T\left[1 + \rho(b - \frac{a}{k_B T})\right] \\ &= \rho k_B T(1 + \rho b) - a\rho^2 \\ &\sim \frac{\rho k_B T}{1 - \rho b} - a\rho^2 \end{aligned} \tag{42}$$

- 体積と粒子数で表した形では

4.4. van der Waals 状態方程式の導出 (6)

$$\boxed{p = \frac{Nk_BT}{V - Nb} - a\left(\frac{N}{V}\right)^2} \tag{43}$$

このように有名な van der Waals の状態方程式が統計力学から得られた。

4.5. van der Waals 状態方程式の解析

♣ van der Waals 状態方程式

- van der Waals 状態方程式は実在気体のモデル状態方程式であり，気液相転移を再現する。特に，温度 T を気体から冷却してゆくと，$T \le T_c$ で相転移が観測されるようになる。T_c を臨界点という。
- 臨界点では

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 \tag{44}$$

を満たす。

4.5. van der Waals 状態方程式の解析 (2)

- 実際,
  1 階微分

$$\frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{Nk_BT}{(V-Nb)^2} + 2a\frac{N^2}{V^3} = 0 \tag{45}$$

  2 階微分

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = \frac{2Nk_BT}{(V-Nb)^3} - 6a\frac{N^2}{V^4} = 0 \tag{46}$$

  を満たす各パラメータを求めると

- 臨界温度

$$k_BT_c = \frac{8a}{27b} \tag{47}$$

- 臨界体積

$$V_c = 3bN \tag{48}$$

4.5. van der Waals 状態方程式の解析 (3)

■ 臨界圧力

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \tag{49}$$

を得る。

4.6. Maxwell 構成による相転移の解析

♣ 自由エネルギーと気液相共存条件

- ここでは $T < T_c$ における，気液相転移が起こる状況を考える。
- まず一般に Helmholtz 自由エネルギー $F(V,T)$ と圧力 p の関係：

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \tag{50}$$

である。これより，van der Waals 気体の自由エネルギーは，p を V で積分することにより

$$F(V) = -Nk_BT\log(V - Nb) - a\frac{N^2}{V} + \text{const.} \tag{51}$$

と求まる。

- 概形は図 2 のように「上に凸」の領域が現れる。この領域では気液共存と呼ばれる状態をとる。

4.6. Maxwell 構成による相転移の解析 (2)

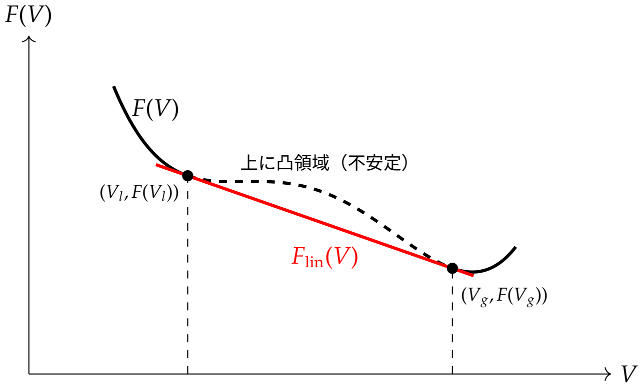

図 2: 自由エネルギー $F(V)$ に対する共通接線構成の図示。不安定な，「上に凸」領域において、V_g と V_l を結ぶ直線 $F_{\mathrm{lin}}(V)$ が共通接線となる。

4.6. Maxwell 構成による相転移の解析 (3)

♣ 共通接線構成（**Maxwell** 構成）
気液相共存領域においては，平衡を担保する関係式

1. 圧力の等価性：$p(V_g) = p(V_l)$
2. 化学ポテンシャルの等価性：$\mu(V_g) = \mu(V_l)$

が成立する。

- ここで，自由エネルギーの共通接線（共存線）

$$F_{\mathrm{lin}}(V) = \frac{F(V_g) - F(V_l)}{V_g - V_l}(V - V_g) + F(V_g) \tag{52}$$

を考える。

4.6. Maxwell 構成による相転移の解析 (4)

- この共通接線上の圧力 p は

$$p = p(V_g) = p(V_l) \tag{53}$$

を満たし，V_g の一様気体と V_l の一様液体と平衡である。また，$V_l \leq V \leq V_g$ を満たす共通接線上の内分点

$$F_{\mathrm{lin}}(V) = (1-\ell)F(V_g) + \ell F(V_l), \quad V = (1-\ell)V_g + \ell V_l \tag{54}$$

を考える。$F_{\mathrm{lin}}(V)$ の状態は V_g の気体と V_l の液体が $1-\ell : \ell$ の割合で共存した状態と考えられ，圧力 $p = p(V_g) = p(V_l)$ で安定である。

- そして，以下の関係を満たす

$$\boxed{F(V) \geq F_{\mathrm{lin}}(V)} \tag{55}$$

- これより，一様相よりも，共存が安定となり実際に実現される。

4.6. Maxwell 構成による相転移の解析

♣ **Maxwell 等面積則**
ここでは共存領域において成立する Maxwell 等面積則を導出する。

- まず **Gibbs-Duhem** 関係式

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0 \tag{56}$$

は等温条件下 $dT = 0$ において

$$d\mu = \frac{V}{N}\,dp \tag{57}$$

である。

- よって、V_l と V_g における化学ポテンシャル差は

$$\int_{\mu(V_l)}^{\mu(V_g)} d\mu = \mu(V_g) - \mu(V_l) = \int_{p(V_l)}^{p(V_g)} \frac{V(p)}{N}\,dp \tag{58}$$

であり，共存では $\mu(V_l) = \mu(V_g)$ なので：

4.6. Maxwell 構成による相転移の解析 (2)

$$\boxed{\int_{p(V_l)}^{p(V_g)} V(p)\,dp = 0} \quad \text{(Maxwell 等面積則)} \tag{59}$$

この積分は，S 字曲線を経路とするパラメータ積分であり，Maxwell 等面積則を示唆するものである。

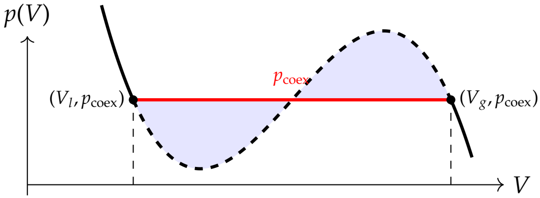

図 3: 圧力 $p(V)$ の体積依存性。V_g と V_l において共存圧力 p_{coex} で相平衡が成立する。赤い線分は自由エネルギーにおける共通接線と対応する。

4.6. Maxwell 構成による相転移の解析 (3)

- 曲線 $p(V)$ と水平線 p_{coex} に挟まれた 2 つの面積が等しい。
- これは化学ポテンシャルの一致（共存条件）を意味する。
- 特に定積下においては共存状態が実現される。
- $p(V)$ の状態曲線は，共存圧力 $p = p_{\text{coex}}$ に保たれた状態で、体積は V_g から V_l へ不連続に変化する。
- このように体積のような状態量が不連続に変化する相転移を **1** 次相転移と呼ぶ。

第 3 回講義資料目次

5. まとめ

- 古典統計における理想気体の状態方程式とそのずれをビリアル展開により評価した。
- モデルポテンシャルを導入することで van del Waals 状態方程式を得た。
- van der Waals 状態方程式を用いることで気・液相転移を議論した。

次回：Ising 模型の相転移・臨界現象と平均場理論