

量子力学から状態方程式を導出する

TKG

2025 年 3 月 20 日

このノートの目的は素朴な井戸型ポテンシャルの量子力学から状態方程式の導出を試みることです。最終的に良く知られた状態方程式が導出されます。また副産物として気体分子粒子の量子力学的なエネルギー順位を概算してみました。このノートの内容はひとつの考察であり、確定的な内容を含むものではありません。

最初に気体分子に関して以下の仮定を要請します。即ち気体中の各分子はそれ自身が占有する領域をもっており、お互いに他の気体分子の占有する領域を不可侵であるとしします。それぞれ隣の水分子が壁となり井戸型ポテンシャルのような障壁を成すことで全体が保たれていると仮定してみます。こう仮定することで1つの気体粒子に関しては簡単な井戸型ポテンシャルの量子力学の問題として扱うことを要請します。

1次元の幅 a の井戸型ポテンシャル中に閉じ込められた1粒子のエネルギー固有値は良く知られたように

$$E = \frac{A}{a^2}, \quad A = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m} \quad (1)$$

で与えられます。ここで n は粒子のエネルギー順位であり $1, 2, 3, \dots$ と正の整数を取りえます。ここでポテンシャルの障壁の間隔が変化した時のエネルギーの変化はちょうど障壁が受ける力と考えることができます。井戸型ポテンシャルの障壁の間隔が a からわずかに変化した時のエネルギーの変化率は

$$\frac{\partial E}{\partial a} = -\frac{2A}{a^3} \quad (2)$$

となります。これは障壁の内側から外側へ向かう向きの力が障壁に働くこととなります。これは3次元の場合に容易に拡張できてエネルギー固有値は

$$E = \frac{A_1}{a_1^2} + \frac{A_2}{a_2^2} + \frac{A_3}{a_3^2}, \quad A_i = \frac{\pi^2 \hbar^2 n_i^2}{2m} \quad (n_i = 1, 2, \dots) \quad (3)$$

と与えられます。従ってこの場合には井戸型ポテンシャルの障壁の間隔が i 方向へ a_i からわずかに変化した場合のエネルギーの変化率は

$$\frac{\partial E}{\partial a_i} = -\frac{2A_i}{a_i^3} \quad (4)$$

であることがわかります。系の体積を V として、粒子数を N とすると一粒子当たりの体積は $\Delta V = \frac{V}{N}$ です。 ΔV はひとつの気体分子粒子当たりの占める体積でもあるので

$$\Delta V = a_1 a_2 a_3 \quad (5)$$

となります。ここで以降の議論を簡単にするために $a_1 = a_2 = a_3 = a$ とどの成分も等しいと仮定します。

$$a^3 = \frac{V}{N} \quad (6)$$

であるので、一粒子の占める領域の境界が受ける力は

$$F_i = \frac{2NA_i}{V} \quad (7)$$

であることがわかります。あるいは粒子の個数密度 $\rho = \frac{N}{V}$ を用いれば

$$F_i = 2\rho A_i \quad (8)$$

となります。障壁へかかる圧力 p_i は障壁の受ける力を障壁の面積 ($= a^2$) で割ればいいので

$$p_i = \frac{F_i}{a^2} = \frac{2}{3}E\rho = 2A_i\rho^{\frac{5}{3}} = \frac{\pi^2\hbar^2n_i^2}{m}\rho^{\frac{5}{3}} = \frac{\pi^2\hbar^2n_i^2}{ma^5} \quad (9)$$

であることがわかりました。

気体分子においては、ここで求めた圧力 p_i は気体の圧力であると解釈することができます。分子 1 個の内部エネルギーは気体分子運動論によって $E = \frac{3}{2}kT$ であることが知られています。ここで k はボルツマン定数であり、気体の温度を T としています。気体分子のエネルギー順位 n_i が各 i に対してだいたい同じで n であるとする (9) 式の 2 つめのイコールでこの関係式を使うと、良く知られた状態方程式

$$pV = NkT \quad (10)$$

が得られました (よく知られた気体定数 R とボルツマン定数 k との関係はモル定数 N_A を用いて $R = kN_A$ で与えられます)。

上記の計算結果から気体分子のエネルギー順位を概算してみます。1 気圧 ($= 10^5[N/m^2]$) の気体中に 22[l] 中に 6×10^{23} 個の分子があるから $V/N = 3.7 \times 10^{-26}[m^3]$ なのでおよそ $a = 0.3 \times 10^{-8}[m]$ 、 $\hbar = 10^{-34}[J \cdot s]$ 、 $m = 3 \times 10^{-26}[kg]$ から n_i がおよそ $n_i \sim 90$ と求まる。