DEPARTMENT OF PHYSICS
OSAKA IMPERIAL UNIVERSITY.

DATE ~~Nov~~.
NO. 1

力学コロキウム 講演原稿 (Jan. 26, 1938)

液體内の分子引力に就て.

(Physica 4, No. 10, Nov ~~8~~ 23, 1937, Van Der Waals Centenary Number より)

1. Max Born, The Statistical Mechanics of Condensing Systems. (p. 1034)

J. E. Mayer (Jour. Chem. Phys. 5, 67, 75, 1937.) Mayer and Ph. G. Ackermann,

(〃 and S. F. Harrison, in press)

Born は K. Fuchs と共同して, Mayer の議論をもつと分かり易くすることを試みた.

gas の energy: $H(p,q) = T(p,q) + V(q)$

partition function

$$Q = \frac{1}{N!\,h^{3N}}\int\cdots\int e^{-\frac{H(p,q)}{kT}}\,dp_1\cdots dq_{3N}$$

$$= \left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3N/2}\frac{Q_\tau}{N!}.$$

$$Q_\tau = \int\cdots\int e^{-V(q)/kT}\,d\tau_1\cdots d\tau_N \qquad d\tau_n = dx_n dy_n dz_n.$$

$$V = \sum_{1\le j<i\le N} v(r_{ij})$$

$$Q_\tau = \int\cdots\int \prod_{N\ge i>j\ge 1}(1+f_{ij})\,d\tau_1\cdots d\tau_N$$

$$f_{ij} = f(r_{ij}) = e^{-v(r_{ij})/kT} - 1,$$

$$Q_\tau = \int\cdots\int\Big[1+\sum_{i>j} f_{ij} + \sum_{\substack{i>j\\ i'>j'}} f_{ij}f_{i'j'} + \cdots\Big]\,d\tau_1\cdots d\tau_N$$

i, j のいづれかが $i'=j'$, はなく $i\neq j'$

two body collision   three body collision etc.

$(f_{12}\ f_{23}\ f_{34}$

$(f_{12}f_{23})f_{45}(f_{67}f_{78}f_{68})$ の如き product に対する integral に contribute するのは、phase space 中で、(1,2,3) が近接領域に在り、(4,5) 及び (6,7,8) が夫々近接領域にある様な大~~[illegible]~~である。故に之等の夫々 cluster を作ると考へられる。

そこで l-molecules of a cluster 中の l-1-molecules についての積分を

$$b_l = \frac{1}{l!}\iint\cdots\int \sum\prod f_{ij}\, d\tau_1\cdots d\tau_{l-1}$$

とおく。最後の l番目の molecule についての積分は V を与へる丈である。（例へば $l=3$ なら $\sum\prod f_{ij} = f_{12}f_{23} + f_{12}f_{23}f_{13}$）

$$1m_1 + 2m_2 + \cdots = \sum l m_l = N$$

なる partition に相当する Q_τ 中の term の和は、

$$Q_\tau:\quad \frac{N!}{(1!)^{m_1}(2!)^{m_2}\cdots m_1!\,m_2!\cdots} = \prod_l \frac{(V b_l)^{m_l}}{m_l!} = \sum_{m_l}\prod_l \frac{(NVb_l)^{m_l}}{m_l!}$$

$$\therefore\ Q_\tau/N! =$$

同じく、

$$b_l = \frac{1}{l^2}\sum_{\mu_\nu}\prod_\nu \frac{(l\beta_\nu)^{\mu_\nu}}{\mu_\nu!} \qquad ((b_l))$$

$$\sum \nu\mu_\nu = l-1$$

なる形に reduce しうる。

（∵ b_l の $F_{pn_1n_2\cdots}$ は $F_{pm_1m_2\cdots}$ なる形にかきうる。p より成る connected の integrand の一項を とすると。之は

$$\int F_{pn_1n_2\cdots}\,d\tau_{n_1}d\tau_{n_2}\cdots \qquad \int F_{pm_1m_2\cdots}\,d\tau_{m_1}d\tau_{m_2}\cdots$$

なる形に reduce しうる。

$$\sum_{\mu_\nu} \frac{\left(\sum_\nu I x_\nu z^\nu\right)^{\mu_\nu}}{\mu_\nu!} = \sum_{\mu_\nu} \prod_\nu \frac{(I x_\nu)^{\mu_\nu} z^{\nu\mu_\nu}}{\mu_\nu!}$$

$$= \sum_\mu \frac{\frac{\mu_\nu!}{\mu_{\nu_1}!\cdots}(I x_{\nu_1})^{\mu_{\nu_1}} z^{\nu_1\mu_{\nu_1}} (I x_{\nu_2})^{\mu_{\nu_2}} z^{\nu_2\mu_{\nu_2}}\cdots}{\mu_\nu!}$$

$$\sum_\mu \frac{\left(\sum_\nu I x_\nu z^\nu\right)^\mu}{\mu!} = \sum_\mu \frac{1}{\mu!}\cdot\frac{\mu!\,(I x_1)^{\mu_1}(I x_2)^{\mu_2}\cdots}{\mu_1!\,\mu_2!\cdots} \times z^{\mu_1+2\mu_2+\cdots}$$

最も簡単な irreducible integral は

$$\beta_1 = \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r)\,dr$$

$$\beta_2 = \frac{1}{2}\iiint f(r_{12}) f(r_{23}) f(r_{31})\,dc_1 dc_2$$

$$\beta_3 = \frac{1}{6}(3\beta_{30} + 6\beta_{31} + \beta_{32})$$

where $\beta_{30} = \iiint f_{12} f_{23} f_{34} f_{41}\,dc_1 dc_2 dc_3$

$\beta_{31} = \iiint f_{12} f_{13} f_{14} f_{23} f_{34}$ 〃

$\beta_{32} = \iiint f_{12} f_{13} f_{14} f_{23} f_{24} f_{34}\,dc_1$ 〃

の如き形のは reducible.

而して、 $b_2 = \frac{1}{2}\beta_1$ 　 $b_3 = \frac{1}{2}\beta_1^2 + \frac{1}{3}\beta_2$

$b_4 = \frac{2}{3}\beta_1^3 + \beta_1\beta_2 + \frac{1}{4}\beta_3$.

一般的な証明は Fuchs によってなされた。

N が非常に大なる時の asymptotic expression を求めるには

$$e^{I\sum_\nu x_\nu z^\nu} = \sum_M z^M F(M, I, x_\nu), \quad \left(= \sum_{\mu_\nu} \frac{(I\sum_\nu x_\nu z^\nu)^{\mu_\nu}}{\mu_\nu!}\right)$$

ここに

$$F(M, I, x_\nu) = \sum_{\mu_\nu} \prod_\nu \frac{(I x_\nu)^{\mu_\nu}}{\mu_\nu!}$$

$$\sum \nu\mu_\nu = M.$$

之は Cauchy の theorem により

$$F(M, I, x_\nu) = \frac{1}{2\pi i}\oint e^{I\sum_\nu x_\nu \zeta^\nu} \frac{d\zeta}{\zeta^{M+1}}.$$

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - TdS - SdT.$$

$$= \cancel{TdS} - PdV. - \cancel{TdS} - SdT.$$

Mの大きい時に対する
method of steepest descent. により asymptotic value を求めると.
(但し: $G_j(z)=\sum_\nu \nu^j x_\nu z^\nu$.
とおいて. $G_1(z)=\frac{M}{I}$ (*)
は isolated root $z(x_1, x_2, \cdots)$ を有し. smallest $|z|$ が之に対する.)

$$F(M, I, x_\nu) \to \frac{e^{I G_0(z)}}{z^M\sqrt{2\pi I G_2(z)}}$$

但し, z は (*) の root.
そこで. $M=I=N$ 　 $x_\nu = v b_\nu$ とおくと.

$$\frac{1}{N}\ln\frac{Q_\tau}{N!} = G_0(z) - \ln z$$
$$G_1(z)=1$$

free energy: $A=-kT\ln Q$ 　　 $(R=kN)$

$$A = RT\left\{\ln\left(\frac{h^2}{2\pi m kT}\right)^{3/2} - G_0(z) + \ln z\right\}$$

pressure: $P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{V} v\frac{\partial}{\partial v}(G_0 - \ln z)$.

而して z は 　 $G_1(z) = v\sum_\nu \nu b_\nu z^\nu = 1$
a solution. 　 $(G_0(z) = v\sum b_\nu z^\nu$
condensed state では b_ν は v に depend するかもしれないが, gaseous system では. v に indep. と考へられる. この場合には

$$z\frac{dG_j(z)}{dz} = G_{j+1}(z)$$

なる. 　 $z\frac{dG_0}{dz} = G_1 = 1 \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial z}$

$$\therefore v\frac{\partial}{\partial v}(G_0 - \ln z) = v\frac{\partial}{\partial v}\left(v\sum_\nu b_\nu z^\nu - \ln z\right)$$
$$= v\sum_\nu b_\nu z^\nu + \frac{v}{z}\left(z\frac{\partial G_0}{\partial z} - 1\right)\frac{dz}{dv} = G_0$$

$$PV = RT \cdot G_0(z)$$

Thermodynamical Potential

$$F = A + PV = RT\left\{\ln\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} + \ln z\right\}$$

Mayer は $G_1(z) = v\sum_\nu \nu b_\nu z^\nu = 1$

を z を v^{-1} の power series として解き、

$$F = RT\left\{\ln\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} - \ln v - \frac{\beta_1}{v} - \frac{\beta_2}{v^2} - \frac{\beta_3}{v^3} - \cdots\right\}$$

の結果を得た。

(Born 等は之の近似を試みた。 $((b_l))$ が与へられたら、$G_1(z)=1$ の近似解法は b_l は β_ν の 凡て ~~…~~。a rigorous solution は

$$\ln vz = -\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\beta_\nu}{v_\nu}$$

なることである。)

P は A を v として微分すれば得られる

$$v^2\frac{d}{dv}\left(\frac{G_0}{v}\right) = -1 + v\frac{d\ln(vz)}{dv} = -1 + \sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{\nu\beta_\nu}{v^\nu}$$

を使って、

$$\frac{PV}{RT} = G_0 = v\int\left(-1 + \sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{\nu\beta_\nu}{v_\nu}\right)\frac{dv}{v^2} = 1 - \sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{\nu}{\nu+1}\frac{1}{v^\nu}$$

之を Kamerlingh Onnes-Keesom の semi-empirical formula

$$\frac{PV}{kT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}$$

と比較すれば、 $B = -\frac{1}{2}\beta_1,\quad C = \frac{-2}{3}\beta_2, \cdots$

かくして、van der Waals theory の combinatory part は解かれた。

残る問題は.

i) interaction force が与へられたときの β_ν の evaluation

ii) condensed system (b_l, β_ν は volume に depend しない) ~~の場合~~ への generalization.

~~及び~~ iii) gas と liquid の equilibrium の問題.

i) Meyer, Ackermann は $v(r)=\frac{A}{r^{12}}-\frac{B}{r^6}$ (London–Margenau, Phys. Rev. 38, 747, 1931) について β_1 のみ計算した. わたくしの方法で. β_1 -- β_{32} を計算した.

Meyer の意見によると, gaseous state から volume をへらして行くと, $v_s = 1/\rho$ に到達し, そこから先は pressure P (及び potential F) が v に independent になる.

この v_s は $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{v^2}\left(1-\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{\nu\beta_\nu}{w^\nu}\right)=0$

の largest root である. それは,

$$G_1(\beta,\rho)=\sum_{\nu=1}^{\infty}\nu\beta_\nu\rho^\nu=1$$

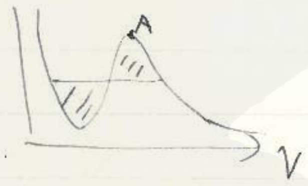
なる條件と同じ.

これからして, Meyer は gaseous state に対する formula は $v_s<v<\infty$ で hold し, そこでは sums $G_0(z)$, $G_2(z)$ が converge する. 又 N に indep な値をもってる.

$v \leq v_s$ では sums は diverge, finite number の項でおさえたときのみ意味がある ことを示した.

そして, そこでは $G_1(z)=1$ の root が 大体 v に indep. なこと (従って P(及び F)) を示さうと試みた. これが change of phase に相当し, 更に v を小さくすると, v_F になると, b_l 自身が v に depend する様になる. これが condensed system に相当すると考へた.

併し Born によると、asymptotic formula は $v < v_s$ に対しては成立しない。
従って Mayer の結果は正しくない訳である。
又 Mayer の理論によると、supersaturation が起り得ないことになる。
A 点で初めて condensation が起る。
これは実験と矛盾する。



B. Kahn and G. E. Uhlenbeck, (On the Theory of Condensation
(ibid. 4, 1155, 1937)

Mayer の式を extend して、

$$N/V = \sum_{l=1}^{\infty} l\, b_l A^l$$

$$p = kT \sum_{l=1}^{\infty} b_l A^l$$

を作れ、之から A を eliminate すれば equation of state を得る。
Bose Gas と比較して condensation の問題を論じてある。
(G. E. Uhlenbeck and L. Gropper, Phys. Rev. 41, 79, 1932 参照)