# 物理工学専攻院試解答集
# 2020 年度物理学第 3 問

政岡凜太郎

## [1] 単原子理想気体の分配関数

古典気体では、$N$ 個の同種粒子の分配関数は位相空間積分を $N!(2\pi\hbar)^{3N}$ で割ったものである。運動量を $\boldsymbol{p}_j = (p_{jx}, p_{jy}, p_{jz})$ とすると、

$$Z^{(g)}(V,\beta,N) = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int_{V^N} \mathrm{d}^{3N}r \int_{\mathbb{R}^{3N}} \mathrm{d}^{3N}p \, \exp\left[-\beta \sum_{j=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_j^2}{2m}\right] \tag{1}$$

$$= \frac{V^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) \mathrm{d}p\right)^{3N} \tag{2}$$

$$= \frac{V^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2} \tag{3}$$

$$= \frac{V^N}{N!} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3N/2}. \tag{4}$$

ここで 1 成分ごとのガウス積分 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ap^2}\mathrm{d}p = \sqrt{\pi/a}$ を用いた。

## [2] 気体の大分配関数

$$z(\beta,\mu) = e^{\beta\mu} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2} \tag{5}$$

とおけば、式(4)より

$$Z_G^{(g)}(V,\beta,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{[Vz(\beta,\mu)]^N}{N!} \tag{6}$$

$$= \exp\left[V e^{\beta\mu} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2}\right]. \tag{7}$$

これは指数関数の級数展開そのものである。

## [3] 圧力

式(7)を問題で与えられた式に代入すると

$$P(\beta,\mu) = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V} \log Z_G^{(g)}(V,\beta,\mu) \tag{8}$$

$$= \frac{e^{\beta\mu}}{\beta} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2} = e^{\beta\mu} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \beta^{-5/2}. \tag{9}$$

## [4] 1 サイトの大分配関数

大分配重みは $e^{-\beta(E-\mu N)}$ である。空サイトは $(E,N)=(0,0)$ なので重みは 1、吸着状態は $(E,N)=(-\epsilon,1)$ なので重みは $e^{\beta(\epsilon+\mu)}$ となる。従って

$$\xi_G^{(a)} = 1 + e^{\beta(\epsilon+\mu)}. \tag{10}$$

## [5] 吸着原子密度

サイトは独立なので全体の大分配関数は $Z_G^{(a)} = (\xi_G^{(a)})^{N_a}$ である。大分配関数の化学ポテンシャル微分から平均粒子数を求めると

$$n_a = \frac{1}{N_a\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\log Z_G^{(a)} \tag{11}$$

$$= \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\log\Big(1+e^{\beta(\epsilon+\mu)}\Big) \tag{12}$$

$$= \frac{e^{\beta(\epsilon+\mu)}}{1+e^{\beta(\epsilon+\mu)}} = \frac{1}{1+e^{-\beta(\epsilon+\mu)}}. \tag{13}$$

この値は 1 サイトあたりの平均占有数なので、$0 < n_a < 1$ である。

## [6] 圧力と温度による表示

式(9)から

$$e^{-\beta\mu} = \frac{1}{P}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\beta^{-5/2}. \tag{14}$$

これを式(13)に代入し、$\beta = 1/(k_BT)$ とすれば

$$n_a(P,T) = \frac{1}{1+\dfrac{1}{P}\left(\dfrac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}(k_BT)^{5/2}e^{-\epsilon/(k_BT)}} \tag{15}$$

$$= \frac{P}{P+P_*(T)}, \tag{16}$$

$$P_*(T) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}(k_BT)^{5/2}e^{-\epsilon/(k_BT)}. \tag{17}$$

$P_*(T)$ は、密度を 1/2 にする圧力の尺度である。

## [7] 圧力・温度依存性

温度一定では $P_*(T)$ は定数だから、$n_a = P/[P+P_*(T)]$ は圧力とともに単調増加する。$P\to 0$ で 0、$P\to\infty$ で 1 に近づく。

温度依存性は $P_*(T)$ の変化で決まる。その対数微分は

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\log P_*(T) = \frac{5}{2T} + \frac{\epsilon}{k_BT^2} > 0, \qquad T>0. \tag{18}$$

従って一定圧力では $P_*(T)$ が厳密に増加し、$n_a$ は厳密に減少する。$T\to 0^+$ では $P_*(T)\to 0$ なので $n_a\to 1$、$T\to\infty$ では $P_*(T)\to\infty$ なので $n_a\to 0$ である。図では $T_* = \epsilon/k_B$ および $P_{\mathrm{ref}} = P_*(T_*)$ を基準に取る。式(17)より $P_{\mathrm{ref}} = (m/(2\pi\hbar^2))^{3/2}\epsilon^{5/2}e^{-1}$ である。左図は $T=T_*$、右図は $P=P_{\mathrm{ref}}$ の例である。

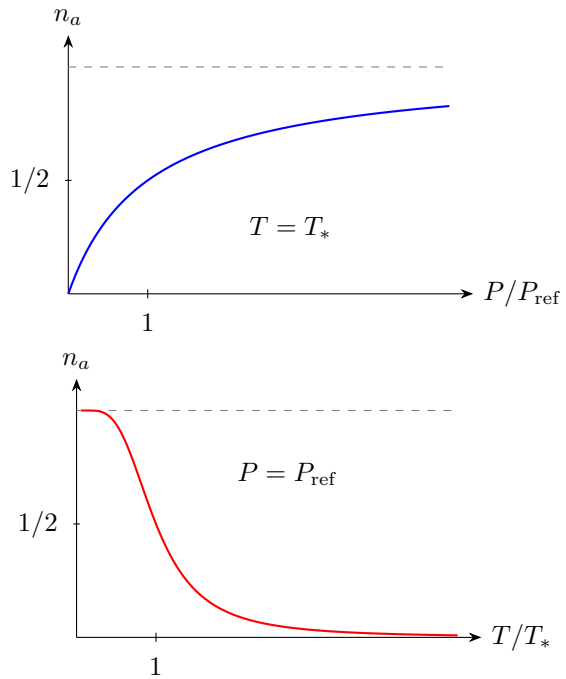



図 1: 吸着密度の圧力・温度依存性。左では $T = T_*$、右では $P = P_{\mathrm{ref}}$ を固定した。