

[問題 2]

面積 S の表面に吸着している単原子分子の系を考えよう。単原子分子は同種であり、互いに相互作用をしないものとする。表面は m 個の領域に分かれ、 i 番目 ($i = 1 \dots m$) の領域の面積が s_i であり、 i 番目の領域にある分子は ϵ_i の吸着エネルギーを持つものとする。系は、温度を T とするカノニカル集団で記述されるものとして、下記の問題に答えよ。ボルツマン定数を k_B とする。

問 A 吸着状態にある特定の 1 分子が、 i 番目の領域に存在する確率 f_i を求めよ。

問 B $\sum_{i=1}^m g_i = 1$ を満たすような吸着分子の任意の分布 $\{g_1 \dots g_m\}$ について、自由エネルギー関数 $A(g_1 \dots g_m)$ を

$$A(g_1 \dots g_m) = \sum_{i=1}^m \epsilon_i g_i + k_B T \sum_{i=1}^m g_i \ln \frac{g_i}{s_i} \quad \text{と定義したとき、}$$

$$A(g_1 \dots g_m) = A(f_1 \dots f_m) + k_B T \sum_{i=1}^m g_i \ln \frac{f_i}{g_i} \quad \text{を証明せよ。}$$

問 C $\sum_{i=1}^m g_i = 1$ を満たすような任意の分布 $\{g_1 \dots g_m\}$ について、 $A(g_1 \dots g_m) \geq A(f_1 \dots f_m)$ を証明せよ。また、等式が成り立つのは、全ての i ($i = 1 \dots m$) について、 $f_i = g_i$ が成立する場合に限ることを証明せよ。なお、証明に当たっては、関係

$$x \ln x + x + 1 \geq 0 \quad (x \geq 0)$$

を用いよ。

問 D 多数の吸着状態がある場合の近似として 2 状態モデルを考え、 f_i に対して、

$$\frac{f_i}{s_i} = \frac{F_1}{F_2} \quad (i = 1) \quad \text{但し、} \quad s_1 F_1 + (S - s_1) F_2 = 1$$

$$\frac{f_i}{s_i} = \frac{F_1}{F_2} \quad (i = 2 \dots m)$$

の形を近似的に採用したとき、最良の F_1 と F_2 は、

(化学物理 I・3 枚中の 3 枚目)

$$\sum_i s_i F_1 + F_2 \sum_{i=1}^m \sum_i s_i + k_B T \left[\sum_i s_i F_1 \ln(F_1) + (S - \sum_i s_i) F_2 \ln(F_2) \right]$$

を最小化することによって、求めることができる。最良の F_1 と F_2 が

$$k_B T \ln \frac{F_1}{F_2} = \sum_{i=2}^m \sum_i s_i$$

を満たすことを示せ。また、右辺の物理的意味を述べよ。