질량이 m인 헬륨 원자들은 금속의 표면에 흡착될 수 있으며, 흡착된 헬륨원자 하나를 금속 표면으로부터 떼어내기 위해서는 ϕ 만큼의 일이 필요하다. 2차원 금속 표면 위에 흡착된 헬륨 원자들은 서로 상호작용을 하지 않고 금속 표면을 자유롭게 움직일 수 있다고 가정하자. 만약 넓이가 A인 금속 표면이 압력이 P이고 부피가 V인 헬륨 기체와 접촉을 하고 전체 계가 온도 T에서 열적 평형 상태에 놓여 있다고 하자. 기체 상태의 헬륨 원자도 상호작용을 하지 않고 부피 V인 3차원 공간을 자유롭게 움직인다. (N_g를 기체 헬륨 원자의 수, N_s를 금속 표면에 흡착된 헬륨 원자의 수라고 하자)

(1) 위와 같이 구성된 계의 Partition function 을 구하자.

$$\begin{cases} \text{흡착(2차원)}: N_s \quad \mathcal{H} = -\phi, \quad Z_s(T,V,1) \\ \text{기체(3차원)}: N_g \quad \mathcal{H} = \frac{p^2}{2m}, \quad Z_g(T,V,1) \end{cases}$$

* 입자 N개로 이루어진 계의 partition function *

$$Z(T,V,N) = \frac{1}{N!h^3N}\int e^{\beta\sum_i H_i} d^3q d^3p$$

따라서 이 문제의 경우,

$$Z(T,V,N) = Z_s(T,V,N_s)Z_g(T,V,N_g)$$

이다. 각각을 구해보자.

$$Z_s(T,V,N_s) = \frac{1}{N_s!}(Z_s(T,V,1))^{N_s}, \quad Z_g(T,V,N_g) = \frac{1}{N_g!}(Z_g(T,V,1))^{N_g}$$

$$Z_s(T,V,1) = \frac{1}{h^2}\int e^{-\beta H} d^2q d^2p = \frac{1}{h^2}\int e^{\beta\phi} d^2q d^2p = \frac{A}{h^2}\int_{E\le\phi} d^p$$

p에 대한 적분은 반지름이 $\sqrt{2m\phi}$ 인 2차원 원의 넓이와 같다. 따라서,

$$Z_s(T,V,1) = \frac{2\pi m\phi A}{h^2}e^{\beta\phi}, \quad Z_s(T,V,N_s) = \frac{1}{N_s!}\left(\frac{2\pi m\phi A}{h^2}e^{\beta\phi}\right)^{N_s}$$

기체 헬륨원자들은 이상기체로 간주하면 쉽게 풀린다. (수업시간에도 했다.)

$$Z_g(T,V,1) = \frac{1}{h^3}\int e^{-\beta H} d^3q d^3p = \frac{1}{h^3}\int e^{-\beta/2mp^2} d^3q d^3p = \frac{V}{h^3}\left(\int_\infty^\infty e^{-\beta/2mp^2} d^3p\right)^3$$

따라서,

$$Z_g(T,V,1) = \frac{V}{h^3}\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}^3, \quad Z_g(T,V,N_g) = \frac{1}{N_g!}\left(\frac{V}{h^3}\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}^3\right)^{N_g}$$

구한 것들을 합치면,

$$Z(T,V,N) = Z_s(T,V,N_s)Z_g(T,V,N_g) = \frac{1}{N_s!}\left(\frac{2\pi m\phi A}{h^2}e^{\beta\phi}\right)^{N_s}\frac{1}{N_g!}\left(\frac{V}{h^3}\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}^3\right)^{N_g}$$

로그를 취하면 다음과 같다. (stirling formula: $\ln N! = N\ln N - N$)

$$\ln Z = -\ln N_s! + N_s\left[\ln\left(\frac{2\pi mA\phi}{h^2}\right) + \beta\phi\right] - \ln N_g! + N_g\left[\ln\left(\frac{V}{h^3}\right) + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)\right]$$

$$= N_s\left[\ln\left(\frac{2\pi mA\phi}{h^2}\right) + \beta\phi + 1 - \ln N_s\right] + N_g\left[\ln\left(\frac{V}{h^3}\right) + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right) + 1 - \ln N_g\right]$$

총 에너지를 구해서 답이 맞나 확인해보자. N_s개가 흡착되어있고$(-\phi)$, N_g개가 이상기체 이므로$(\frac{3}{2}k_BT)$ 나와야 하는 에너지 값은 $\frac{3}{2}N_gk_BT - N_s\phi$ 이다.

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\left(N_s\phi + \frac{3}{2}N_g\left(\frac{-1}{\beta}\right)\right) = \frac{3}{2}N_gk_BT - N_s\phi$$

맞는거 같다..

(2) partition function을 이용해서 Free energy 구하기

$$F = -k_BT(\ln Z)$$

$$= -k_BT\left(N_s\left[\ln\left(\frac{2\pi mA\phi}{h^2}\right) + \beta\phi + 1 - \ln N_s\right] + N_g\left[\ln\left(\frac{V}{h^3}\right) + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right) + 1 - \ln N_g\right]\right)$$

$$= -k_BT\left(N_s\left[\ln\left(\frac{2\pi mA\phi}{N_sh^2}\right) + \beta\phi + 1\right] + N_g\left[\ln\left(\frac{V}{N_gh^3}\right) + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right) + 1\right]\right)$$

$$= -k_BT\left(N_s\left[\ln\left(\frac{2\pi mA\phi}{N_sh^2}\right) + \beta\phi + 1\right] + N_g\left[\ln\left(\frac{V}{N_gh^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}\right) + 1\right]\right)$$

$$= -k_BT\left(N_s\left[\ln\left(\frac{2\pi mA\phi}{N_sh^2}\right) + \beta\phi + 1\right] + N_g\left[\ln\left(\frac{V}{N_g\lambda_T^3}\right) + 1\right]\right)$$

(3) 자유에너지로부터 금속표면에 단위 면적당 흡착된 헬륨 원자의 수를 구하시오(: 앞에서 N_s로 줘 놓고 왜 물어보는지 모르겠음) 상태방정식을 구해보자.

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = k_BT\left(\frac{N_g}{V}\right)$$

$$PV = N_gk_BT$$

N_g가 흡착이 되지않고 기체상태로 남아있으므로 나머지인 N_s가 흡착이 되어있다고 볼 수 있다. 따라서

단위면적당 흡착 원자 수는 N_s/A

(4) 엔트로피

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \equiv \frac{U-F}{T}$$

$$U - F \to \left(\frac{3}{2}N_g k_B T - N_s\phi\right) + k_B T\left(N_s\left[\ln\left(\frac{2\pi m A\phi}{N_s h^2}\right) + \beta\phi + 1\right] + N_g\left[\ln\left(\frac{V}{N_g\lambda_T^3}\right) + 1\right]\right)$$

$$= +k_B T\left(N_s\left[\ln\left(\frac{2\pi m A\phi}{N_s h^2}\right) + 1\right] + N_g\left[\ln\left(\frac{V}{N_g\lambda_T^3}\right) + \frac{5}{2}\right]\right)$$

$$S = k_B\left(N_s\left[\ln\left(\frac{2\pi m A\phi}{N_s h^2}\right) + 1\right] + N_g\left[\ln\left(\frac{V}{N_g\lambda_T^3}\right) + \frac{5}{2}\right]\right)$$