

제9장 이상기체의 양자통계

Maxwell-Boltzmann, Bose-Einstein and fermi-Dirac Statistics

9.1 동일입자와 대칭성의 요구

$$\{s_1, s_2, \dots, s_N\}; \text{ 허용된 양자상태의 index의 set}$$

$$\Psi = \Psi_{\{s_1, s_2, \dots, s_N\}}(Q_1, Q_2, \dots, Q_N)$$

고전의 경우

- ⊙ Maxwell-Boltzmann통계
 - ☞ 구별 가능한 입자.
 - ☞ 한 상태의 입자 수에는 제한 없음
 - ☞ 대칭성 고려가 필요하지 않음

양자역학

- ⊙ 동일입자에 대한 양자역학적 고려: 구별 불가능과, 임의의 두 동일입자의 교환에서 파동함수의 대칭성

- a. 정수 스핀의 입자(Bose-Einstein 통계)

$$\Psi(\dots Q_j \dots Q_i \dots) = \Psi(\dots Q_i \dots Q_j \dots) \quad (9.1.3)$$

- ☞ 두 입자의 교환에서 총 파동함수가 대칭
- ☞ 보존(boson): photon, He⁴

- b. 반정수 스핀의 입자(Fermi-Dirac 통계)

$$\Psi(\dots Q_j \dots Q_i \dots) = -\Psi(\dots Q_i \dots Q_j \dots) \quad (9.1.4)$$

- ☞ 두 입자의 교환에서 총 파동함수가 반 대칭
- ☞ 페르미온(fermion): 전자, He³

두 입자 i, j 가 같은 상태 s 에 있을 때

$$\Psi(\dots Q_j \dots Q_i \dots) = \Psi(\dots Q_i \dots Q_j \dots) \quad (9.1.5)$$

(9.1.4)와 (9.1.5)가 동시에 만족하자면

$$\Psi = 0 \quad (9.1.6)$$

- ☞ Pauli의 배타원리(Pauli exclusion principle)
- ☞ 둘 또는 그 이상의 입자가 같은 동일 입자상태에 존재할 수 없다.

실례

2 입자 A, B가 3 개의 양자상태 $s = 1, 2, 3$ 에 있을 때 전체 기체의 가능한 상태의 수
2 입자(A, B)를 3 개의 단일 입자 상태 $s = 1, 2, 3$ 에 배열하는 방법의 수

- ⊙ Maxwell-Boltzmann 통계
 - ☞ 입자는 구별가능
 - ☞ 한 상태에 있을 수 있는 입자 수에는 제한이 없다.

가능한 상태의 수

$$3^2 = 9$$

1	2	3
AB
...	AB	...
...	...	AB
A	B	...
B	A	...
A	...	B
B	...	A
...	A	B
...	B	A

* This principle should be familiar since it applies to the important case of electrons (which have spin $\frac{1}{2}$) and accounts for the periodic table of the elements.

⊙ Bose-Einstein 통계

☞ 입자는 구별 불가능 $B = A$

가능한 상태의 수

$$3 + 3 = 6$$

1	2	3
AA
...	AA	...
...	...	AA
A	A	...
A	...	A
...	A	A

⊙ Fermi-Dirac 통계

☞ 입자는 구별 불가능

☞ 같은 상태에 두 개의 입자는 불가능

가능한 상태의 수

$$3$$

☞ BE통계에서 같은 상태에 두 입자가 있는 배열은 제외

1	2	3
A	A	...
A	...	A
...	A	A

⊙ $\xi \equiv \frac{\text{probability that the two particles are found in the same state}}{\text{probability that the two particles are found in different states}}$

$$\xi_{MB} = \frac{3}{6} = \frac{1}{2}$$

$$\xi_{BE} = \frac{3}{3} = 1$$

$$\xi_{FD} = \frac{0}{3} = 0$$

☞ BE; 고전통계보다 같은 상태에 입자들이 무리지어 함께 있으려는 경향이 더 크다.

☞ FD; 고전통계보다 입자들이 다른 상태에 떨어져 있으려는 경향이 더 크다.

파동함수에 의한 논의

한 개의 입자에 대한 단일 입자 파동함수

$$\psi_s(Q)$$

⊙ Maxwell-Boltzmann 통계

$$\psi_i(Q_A)\psi_j(Q_B)$$

$$i = 1, 2, 3 \text{ and } j = 1, 2, 3$$

☞ 가능한 파동함수의 수

$$3 \times 3 = 9$$

⊙ Bose-Einstein 통계

$$\psi_i(Q_A)\psi_i(Q_B)$$

$$i = 1, 2, 3$$

☞ 가능한 조합의 수: 3

$$\psi_i(Q_A)\psi_j(Q_B) + \psi_i(Q_B)\psi_j(Q_A)$$

$$j > i; \quad i = 1, 2, 3 \text{ and } j = 1, 2, 3$$

☞ 가능한 조합의 수: 3

☞ 총 6개의 대칭적 함수

⊙ Fermi-Dirac 통계

$$\psi_i(Q_A)\psi_j(Q_B) - \psi_i(Q_B)\psi_j(Q_A)$$

$$j > i; \quad i = 1, 2, 3 \text{ and } j = 1, 2, 3$$

☞ 가능한 조합의 수: 3

☞ 총 3개의 반대칭적 함수

9.2 통계문제의 공식화

동일 입자 기체 ; N, V, T

r (or s) ; 단일 입자의 가능한 양자상태

ϵ_r ; r 상태에 있는 입자의 에너지

n_r ; r 상태에 있는 입자의 수

R ; 전체 기체의 가능한 양자 상태

입자들 사이에 무시할 수 있는 상호작용을 가정한다면 R 상태의 총에너지는

$$E_R = n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + n_3\epsilon_3 + \dots = \sum_r n_r \epsilon_r$$

$$\sum_r n_r = N$$

분배함수 ; 다양한, 모든 가능한 수치들 n_1, n_2, n_3, \dots 을 포함

$$Z = \sum_R e^{-\beta E_R} = \sum_R e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)} \quad (9.2.3)$$

상태 s 의 평균 입자수

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_R n_s e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)}}{\sum_R e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)}}$$

$$\bar{n}_s = \frac{1}{Z} \sum_R \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \right) e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)} = -\frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial \epsilon_s}$$

or
$$\bar{n}_s = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s} \quad (9.2.5)$$

☞ 주어진 단일 입자 상태 s 에 있는 평균 입자수는 분배함수로 표현된다.

분산의 계산

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \overline{(n_s - \bar{n}_s)^2} = \overline{n_s^2} - \bar{n}_s^2 \quad (9.2.6)$$

$\overline{n_s^2}$ 은 정의에 의해

$$\overline{n_s^2} = \frac{\sum_R n_s^2 e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}}{\sum_R e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}}$$

따라서
$$\overline{n_s^2} = \frac{1}{Z} \sum \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \right) \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \right) e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)} = \frac{1}{Z} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \right)^2 Z$$

or
$$\overline{n_s^2} = \frac{1}{\beta^2 Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \epsilon_s^2}$$

(9.2.5)를 포함시켜 더 편리한 형태로 표현하면

$$\overline{n_s^2} = \frac{1}{\beta^2} \left[\frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \epsilon_s} \right) + \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \epsilon_s} \right)^2 \right] = \frac{1}{\beta^2} \left[\frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s} \right) + \beta^2 \bar{n}_s^2 \right]$$

따라서 (9.2.6)은

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \epsilon_s^2} \quad (9.2.9)$$

or
$$\overline{(\Delta n_s)^2} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \epsilon_s} \quad (9.2.10)$$

☞ 따라서 흥미 있는 모든 물리량의 계산은 단순히 분배함수 (9.2.3)을 구하면 된다.

Maxwell-Boltzmann 통계

각 상태에 있는 가능한 모든 입자들의 수를 더한다.

$$n_r = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{각각의 } r \text{에 대해}$$

$$\sum_r n_r = N \quad (9.2.12)$$

☞ 입자는 구별가능

☞ $\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$ 는 변하지 않더라도 다른 상태에 있는 두 입자가 서로 교환할 때는 구분되는 상태

Bose-Einstein과 광자(photon) 통계

☞ 입자는 구별 불가능

☞ 수치 $\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$ 의 단순한 명시로서 기체의 상태를 명시하는 데 충분

$$n_r = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{각각의 } r \text{에 대해}$$

$$\sum_r n_r = N$$

Fermi-Dirac 통계

- ☞ 입자는 구별 불가능
- ☞ 수치 $\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$ 의 단순한 명시로서 기체의 상태를 명시하는 데 충분
- ☞ 각 상태에 한 개 이상의 입자는 존재할 수 없다.

$n_r = 0, 1$ 각각의 r 에 대해

$$\sum_r n_r = N$$

9.3 양자 분포함수

이상기체에 대한 양자론의 본질적 특성

특정상태 s 내의 평균 입자수

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_{n_1, n_2, \dots} n_s e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots + n_s\epsilon_s + \dots)}}{\sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots + n_s\epsilon_s + \dots)}} \quad (9.3.1)$$

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_{n_s} n_s e^{-\beta n_s \epsilon_s} \sum_{n_1, n_2, \dots}^{(s)} e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)}}{\sum_{n_s} e^{-\beta n_s \epsilon_s} \sum_{n_1, n_2, \dots}^{(s)} e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)}} \quad (9.3.2)$$

광자 통계

총 입자수를 명기하지 않은 BE 통계

분자 분모의 $\sum^{(s)}$ 는 똑 같으므로 상쇄되어

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_{n_s} n_s e^{-\beta n_s \epsilon_s}}{\sum_{n_s} e^{-\beta n_s \epsilon_s}} \quad (9.3.3)$$

$$\bar{n}_s = \frac{(-1/\beta)(\partial/\partial\epsilon_s) \sum e^{-\beta n_s \epsilon_s}}{\sum e^{-\beta n_s \epsilon_s}} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial\epsilon_s} \ln(\sum e^{-\beta n_s \epsilon_s}) \quad (9.3.4)$$

그런데 $\sum_{n_s=0}^{\infty} e^{-\beta n_s \epsilon_s} = 1 + e^{-\beta\epsilon_s} + e^{-2\beta\epsilon_s} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon_s}}$

따라서 $\bar{n}_s = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial\epsilon_s} \ln(1 - e^{-\beta\epsilon_s}) = \frac{e^{-\beta\epsilon_s}}{1 - e^{-\beta\epsilon_s}}$

or $\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_s} - 1} \quad (9.3.5)$

Fermi-Dirac 통계

총 입자수 N

$n_r = 0, 1$ 각각의 r 에 대해

$$\sum_r n_r = N$$

s 상태를 제외한 모든 상태에 대해 sum

$$Z_s(N) \equiv \sum_{n_1, n_2, \dots}^{(s)} e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)}$$

N 개의 입자가 이 상태에 존재한다면

$$\sum_r^{(s)} n_r = N \quad (s \text{ 상태는 이 sum에서 제외})$$

$n_s = 0$ 와 1에 대해 합하면

$$\bar{n}_s = \frac{0 + e^{-\beta\epsilon_s} Z_s(N-1)}{Z_s(N) + e^{-\beta\epsilon_s} Z_s(N-1)}$$

$$\text{or } \bar{n}_s = \frac{1}{[Z_s(N)/Z_s(N-1)]e^{\beta\epsilon_s} + 1}$$

$Z_s(N-1)$ 을 $Z_s(N)$ 에 연관시켜 간단히 할 수 있다. $\Delta N \ll N$ 이면

$$\ln Z_s(N - \Delta N) = \ln Z_s(N) - \frac{\partial \ln Z_s}{\partial N} \Delta N = \ln Z_s(N) - \alpha_s \Delta N$$

$$\text{or } Z_s(N - \Delta N) = Z_s(N) e^{-\alpha_s \Delta N} \quad (9.3.10)$$

$$\text{여기서 } \alpha_s \equiv \frac{\partial \ln Z_s}{\partial N} \quad (9.3.11)$$

α_s 가 s 에 무관하다면

$$\alpha_s = \alpha \quad (9.3.12)$$

$$\alpha = \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \quad (9.3.13)$$

(9.3.10)에서 $\Delta N = 1$ 이면

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta\epsilon_s} + 1} \quad (9.3.14)$$

☞ Fermi-Dirac 분포

⊙ α 의 결정

$$\sum_r \bar{n}_r = N$$

$$\text{or } \sum_r \frac{1}{e^{\alpha + \beta\epsilon_r} + 1} = N$$

since the free energy $F = -kT \ln Z$, 와 (9.3.13)

$$\alpha = - \frac{1}{kT} \frac{\partial F}{\partial N} = - \frac{\mu}{kT} = - \beta\mu$$

★ μ : 입자당 화학퍼텐셜(chemical potential)

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} + 1} \quad (9.3.18)$$

★ $\epsilon_s \gg 1$ then $\bar{n}_s \rightarrow 0$

★ $0 \leq \bar{n}_s \leq 1$; 파울리의 배타율

근사의 타당성에 대한 유의

$$Z(N) = Z_s(N) + e^{-\beta\epsilon_s} Z_s(N-1) = Z_s(N)(1 + e^{-\alpha - \beta\epsilon_s})$$

$$\text{or } \ln Z = \ln Z_s + \ln(1 + e^{-\alpha - \beta\epsilon_s})$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial N} = \frac{\partial \ln Z_s}{\partial N} - \frac{e^{-\alpha - \beta \epsilon_s}}{1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_s}} \frac{\partial \alpha}{\partial N}$$

or $\alpha = \alpha_s - \bar{n}_s \frac{\partial \alpha}{\partial N}$

☞ if $\frac{\partial \alpha}{\partial N} \bar{n}_s \ll \alpha$ then $\alpha_s = \alpha$

Bose-Einstein 통계

$n_r = 0, 1, 2, 3, \dots$ 각각의 r 에 대해

$$\sum_r n_r = N$$

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_{n_s} n_s e^{-\beta n_s \epsilon_s} \sum_{n_1, n_2, \dots}^{(s)} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}}{\sum_{n_s} e^{-\beta n_s \epsilon_s} \sum_{n_1, n_2, \dots}^{(s)} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}} \quad (9.3.2)$$

$$\bar{n}_s = \frac{0 + e^{-\beta \epsilon_s} Z_s(N-1) + 2e^{-2\beta \epsilon_s} Z_s(N-2) + \dots}{Z_s(N) + e^{-\beta \epsilon_s} Z_s(N-1) + e^{-2\beta \epsilon_s} Z_s(N-2) + \dots} \quad (9.3.20)$$

★ $Z_s(N - \Delta N) = Z_s(N) e^{-\alpha_s \Delta N}$ (9.3.10)

★ $\alpha_s \equiv \frac{\partial \ln Z_s}{\partial N}$ (9.3.11)

★ α_s 가 s 에 무관; $\alpha_s = \alpha$ (9.3.12)

$$\bar{n}_s = \frac{Z_s(N)[0 + e^{-\beta \epsilon_s} e^{-\alpha} + 2e^{-2\beta \epsilon_s} e^{-2\alpha} + \dots]}{Z_s(N)[1 + e^{-\beta \epsilon_s} e^{-\alpha} + e^{-2\beta \epsilon_s} e^{-2\alpha} + \dots]}$$

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_s n_s e^{-n_s(\alpha + \beta \epsilon_s)}}{\sum_s e^{-n_s(\alpha + \beta \epsilon_s)}} \quad (9.3.21)$$

(9.3.4)의 계산과 동일한 과정에 의해

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} - 1} \quad (9.3.22)$$

☞ Bose-Einstein 분포

⊙ 매개변수 α 의 결정

$$\sum_r \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_r} - 1} = N$$

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} - 1} \quad (9.3.24)$$

★ $\alpha = -\beta \mu$

★ 광자; $\alpha = 0 \rightarrow$ Planck 분포

9.4 Maxwell-Boltzmann 통계

Maxwell-Boltzmann 통계의 엄격한 고전 경우

$$Z = \sum_R e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}$$

☞ 모든 상태 R 에 대해 summation

☞ 입자들은 구별가능 : $\{n_1, n_2, \dots\}$ 의 가능한 배열 방법의 수

$$\star \frac{N!}{n_1! n_2! \dots}$$

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}$$

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} (e^{-\beta \epsilon_1})^{n_1} (e^{-\beta \epsilon_2})^{n_2} \dots$$

☞ 다항식의 전개 결과

$$Z = (e^{-\beta \epsilon_1} + e^{-\beta \epsilon_2} + \dots)^N$$

$$\blacktriangleright \ln Z = N \ln \left(\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \right) \quad (9.4.4)$$

따라서

$$\bar{n}_s = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s} = -\frac{1}{\beta} N \frac{-\beta e^{-\beta \epsilon_s}}{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r}}$$

$$\blacktriangleright \bar{n}_s = N \frac{e^{-\beta \epsilon_s}}{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r}} \quad (9.4.7)$$

☞ Maxwell-Boltzmann 분포

분산의 계산

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta n_s)^2} &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \epsilon_s} = -\frac{N}{\beta} \left[\frac{-\beta e^{-\beta \epsilon_s}}{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r}} - \frac{-\beta e^{-\beta \epsilon_s} e^{-\beta \epsilon_s}}{(\sum_r e^{-\beta \epsilon_r})^2} \right] \\ &= \bar{n}_s \left(1 - \frac{\bar{n}_s}{N} \right) \approx \bar{n}_s \end{aligned} \quad (9.4.8)$$

★ 마지막 단계는 $\bar{n}_s \ll N$ 이므로

상대분포는

$$\blacktriangleright \frac{\overline{(\Delta n_s)^2}}{\bar{n}_s^2} = \frac{1}{\bar{n}_s} \quad (9.4.9)$$

9.5 광자 통계

분배함수

$$Z = \sum_R e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}$$

☞ $n_r = 0, 1, 2, \dots$, 그 외 제한사항 없음

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta n_1 \epsilon_1} e^{-\beta n_2 \epsilon_2} e^{-\beta n_3 \epsilon_3} \dots$$

$$Z = \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta n_1 \epsilon_1} \right) \left(\sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\beta n_2 \epsilon_2} \right) \left(\sum_{n_3=0}^{\infty} e^{-\beta n_3 \epsilon_3} \right) \dots$$

위 식은 간단히 더해지고 \bar{n}_s 는

$$Z = \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon_1}} \right) \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon_2}} \right) \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon_3}} \right) \dots$$

$$\ln Z = - \sum_r \ln(1 - e^{-\beta\epsilon_r})$$

$$\bar{n}_s = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s} = \frac{e^{-\beta\epsilon_s}}{1 - e^{-\beta\epsilon_s}}$$

▶ $\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_s} - 1}$; Planck 분포

분산의 계산

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \epsilon_s} = \frac{e^{\beta\epsilon_s}}{(e^{\beta\epsilon_s} - 1)^2}$$

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \frac{(e^{\beta\epsilon_s} - 1) + 1}{(e^{\beta\epsilon_s} - 1)^2} = \bar{n}_s + \bar{n}_s^2$$

hence $\overline{(\Delta n_s)^2} = \bar{n}_s(1 + \bar{n}_s)$

▶ $\frac{\overline{(\Delta n_s)^2}}{\bar{n}_s^2} = \frac{1}{\bar{n}_s} + 1$; 상대분산도

☞ 분산이 MB 경우보다 크다.

☞ $\bar{n}_s \gg 1$ 이라도 상대분산은 임의적으로 작지 않다.

9.6 Bose-Einstein 통계

분배함수

$$Z = \sum_R e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)} \quad (9.6.1)$$

☞ $n_r = 0, 1, 2, \dots$

$$\sum_r n_r = N ; \text{ 총 입자수} \quad (9.6.3)$$

☞ 광자의 경우 수의 제한이 없음

총 입자수의 제한에 의해 분배함수 (9.6.1)의 합을 구하는 문제가 복잡해진다.

☞ 분배함수는 총 입자수에 의존한다.

$$Z = Z(N)$$

총 입자수가 N 이 아니고 N' 일 때 ; $Z(N')$

☞ N' 에 따라 매우 급히 증가하는 함수

이 함수에 매우 급히 감소하는 함수 $e^{-\alpha N'}$ 를 곱하여

적절한 양의 매개변수 α 를 선택하여, $Z(N')e^{-\alpha N'}$ 가 $N' = N$ 에서 극대가 되도록 한다.

다음 식에 의해 $Z(N)$ 을 구한다.

$$\sum_{N'} Z(N')e^{-\alpha N'} = Z(N)e^{-\alpha N} \Delta^* N' \quad (9.6.4)$$

☞ 극댓값 $Z(N)e^{-\alpha N}$ 에 극댓값의 폭 $\Delta^* N'$ 를 곱한 것. ($\Delta^* N' \ll N$)

약자를 도입하여

▶ $\mathcal{Z} \equiv \sum_{N'} Z(N')e^{-\alpha N'}$; grand partition function (9.6.5)

$$\blacktriangleright \ln Z(N) = \alpha N + \ln \mathcal{Z} \quad (9.6.6)$$

☞ $\ln(\Delta^* N')$ 는 생략하였다.

☞ (9.6.5)는 제한조건 없이 모든 가능한 수에 걸쳐있으므로, 쉽게 합할 수 있다.

$$\mathcal{Z} = \sum_R e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)} e^{-\alpha(n_1 + n_2 + \dots)}$$

항들을 regroup지어

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-(\alpha + \beta\epsilon_1)n_1 - (\alpha + \beta\epsilon_2)n_2 - \dots} \\ &= \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-(\alpha + \beta\epsilon_1)n_1} \right) \left(\sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-(\alpha + \beta\epsilon_2)n_2} \right) \dots \\ \mathcal{Z} &= \left(\frac{1}{1 - e^{-(\alpha + \beta\epsilon_1)}} \right) \left(\frac{1}{1 - e^{-(\alpha + \beta\epsilon_2)}} \right) \dots \end{aligned}$$

$$\text{or } \ln \mathcal{Z} = - \sum_r \ln(1 - e^{-\alpha - \beta\epsilon_r})$$

$$\blacktriangleright \ln Z = \alpha N - \sum_r \ln(1 - e^{-\alpha - \beta\epsilon_r}) \quad (9.6.9)$$

적절한 양의 매개변수 α 를 선택하여, $Z(N')e^{-\alpha N'}$ 가 $N' = N$ 에서 극대가 되도록 하므로

$$\frac{\partial}{\partial N'} [\ln Z(N') - \alpha N'] = \frac{\partial \ln Z(N)}{\partial N} - \alpha = 0$$

α 는 N 의 함수이므로, (9.6.6)에 의해 이 조건식은

$$\left[\alpha + \left(N + \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \alpha} \right) \frac{\partial \alpha}{\partial N} \right] - \alpha = 0$$

$$\text{or } N + \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \alpha} = \frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha} = 0 \quad (9.6.11)$$

(9.6.11)관계식을 (9.6.9)에 적용시켜

$$N - \sum_r \frac{e^{-\alpha - \beta\epsilon_r}}{1 - e^{-\alpha - \beta\epsilon_r}} = 0$$

$$\text{or } \sum_r \frac{1}{e^{\alpha + \beta\epsilon_r} - 1} = N \quad (9.6.12)$$

(9.6.9)로부터

$$\bar{n}_s = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s} = - \frac{1}{\beta} \left[- \frac{\beta e^{-\alpha - \beta\epsilon_s}}{1 - e^{-\alpha - \beta\epsilon_s}} + \frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_s} \right]$$

마지막 항은 (9.6.11)에 의해 '0'이다.

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta\epsilon_s} - 1} \quad (9.6.13)$$

☞ Bose-Einstein 분포(를 다시 얻었다!)

α 를 결정하는 식 (9.6.12)는

$$\sum_r \bar{n}_r = N \quad (9.6.14)$$

◎ 화학퍼텐셜

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -kT \frac{\partial \ln Z}{\partial N} = -kT\alpha$$

$$\alpha = -\beta\mu$$

- ☞ 화학퍼텐셜의 등장은 계의 총 입자 수(N)가 제한된 결과이다.
- ☞ 총 입자수에 제한이 없으면 Z 는 N 에 독립이고 $\alpha = 0$ 이다.

분산의 계산

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \epsilon_s} = \frac{1}{\beta} \frac{e^{\alpha + \beta \epsilon_s}}{(e^{\alpha + \beta \epsilon_s} - 1)^2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_s} + \beta \right)$$

but $\frac{e^{\alpha + \beta \epsilon_s}}{(e^{\alpha + \beta \epsilon_s} - 1)^2} = \frac{(e^{\alpha + \beta \epsilon_s} - 1) + 1}{(e^{\alpha + \beta \epsilon_s} - 1)^2} = \bar{n}_s + \bar{n}_s^{-2}$

hence $\overline{(\Delta n_s)^2} = \bar{n}_s (1 + \bar{n}_s) \left(1 + \frac{1}{\beta} \frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_s} \right) \approx \bar{n}_s (1 + \bar{n}_s)$ (9.6.16)

$$\blacktriangleright \frac{\overline{(\Delta n_s)^2}}{\bar{n}_s^{-2}} \approx \frac{1}{\bar{n}_s} + 1 \quad (9.6.17)$$

- ☞ 광자의 상대분산 (9.5.6)과 정확히 같다.
- ☞ MB의 경우보다 크다. $\bar{n}_s \gg 1$ 에서도 상대분산은 임의로 적을 수 없다.

- ⊙ (9.6.16)의 수정항의 계산
(9.6.12)를 ϵ_s 로 미분하여

$$\sum_r \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_r} - 1} = N \quad (9.6.12)$$

$$-\frac{\beta e^{\alpha + \beta \epsilon_s}}{(e^{\alpha + \beta \epsilon_s} - 1)^2} - \sum_r \frac{e^{\alpha + \beta \epsilon_r}}{(e^{\alpha + \beta \epsilon_r} - 1)^2} \frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_s} = 0$$

or $-\beta(\bar{n}_s + \bar{n}_s^{-2}) - \left[\sum_r (\bar{n}_r + \bar{n}_r^{-2}) \right] \frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_s} = 0$

hence $\frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_s} = -\beta \frac{\bar{n}_s (1 + \bar{n}_s)}{\sum_r \bar{n}_r (1 + \bar{n}_r)}$

$$\text{and } \overline{(\Delta n_s)^2} = \bar{n}_s (1 + \bar{n}_s) \left[1 - \frac{\bar{n}_s (1 + \bar{n}_s)}{\sum_r \bar{n}_r (1 + \bar{n}_r)} \right] \quad (9.6.18)$$

- ☞ 수정항에 의해 분산이 조금 줄어들었다.
- ☞ 수정항은 $T \rightarrow 0$ 인 극한에서 중요한 역할을 한다.
 - ★ $\bar{n}_1 = N$ and $\bar{n}_s \approx 0$ for $s \neq 1$
 - ★ 바닥상태의 요동이 '0'이 됨을 예상할 수 있다.

9.7 Fermi-Dirac 통계

$$n_r = 0 \text{ and } 1 \quad \text{for each } r$$

$$\sum_r n_r = N : \text{ 총 입자수}$$

$$\mathcal{Z} = \sum_R e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)} e^{-\alpha(n_1 + n_2 + \dots)}$$

$$\mathcal{Z} = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_1)n_1 - (\alpha + \beta \epsilon_2)n_2 - \dots}$$

$$= \left(\sum_{n_1=0}^1 e^{-(\alpha+\beta\epsilon_1)n_1} \right) \left(\sum_{n_2=0}^1 e^{-(\alpha+\beta\epsilon_2)n_2} \right) \dots \quad (9.7.2)$$

합이 오직 2개의 항에 대해 이루어지므로

$$\mathcal{Z} = (1 + e^{-\alpha-\beta\epsilon_1})(1 + e^{-\alpha-\beta\epsilon_2}) \dots$$

or $\ln \mathcal{Z} = \sum_r \ln(1 + e^{-\alpha-\beta\epsilon_r})$

▶ $\ln Z = \alpha N + \sum_r \ln(1 + e^{-\alpha-\beta\epsilon_r})$ (9.7.4)

☞ BE 경우의 식과 부호만 바뀌었을 뿐!

α 의 조건 (9.6.11)으로부터

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha} = N - \sum_r \frac{e^{-\alpha-\beta\epsilon_r}}{1 + e^{-\alpha-\beta\epsilon_r}} = 0$$

or

▶ $\sum_r \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon_r} + 1} = N$ (9.7.5)

$$\bar{n}_s = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s} = \frac{1}{\beta} \frac{\beta e^{-\alpha-\beta\epsilon_s}}{1 + e^{-\alpha-\beta\epsilon_s}}$$

▶ $\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon_s} + 1}$ (9.7.6)

☞ Fermi-Dirac 분포

☞ α 를 결정하는 (9.7.5)는 계의 총 입자수의 제한과 관계를 갖는다.

☞ 화학퍼텐셜은

★ $\alpha = -\beta\mu$ 의 관계식으로부터!

★ 화학퍼텐셜의 등장은 계의 총 입자 수(N)가 제한된 결과이다.

분산의 계산

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \epsilon_s} = \frac{1}{\beta} \frac{e^{\alpha+\beta\epsilon_s}}{(e^{\alpha+\beta\epsilon_s} + 1)^2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_s} + \beta \right)$$

but $\frac{e^{\alpha+\beta\epsilon_s}}{(e^{\alpha+\beta\epsilon_s} + 1)^2} = \frac{(e^{\alpha+\beta\epsilon_s} + 1) - 1}{(e^{\alpha+\beta\epsilon_s} + 1)^2} = \bar{n}_s - \bar{n}_s^2$

hence $\overline{(\Delta n_s)^2} = \bar{n}_s(1 - \bar{n}_s) \left(1 + \frac{1}{\beta} \frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_s} \right) \approx \bar{n}_s(1 - \bar{n}_s)$ (9.7.7)

▶ $\frac{\overline{(\Delta n_s)^2}}{\bar{n}_s^2} \approx \frac{1}{\bar{n}_s} - 1$ (9.7.8)

☞ MB의 경우보다 상대분산이 적다.

☞ $\bar{n}_s \rightarrow 1$ (배타원리에 의한 최대값)이면 분산은 사라진다.

☞ 완전히 채워진 상태에서는 요동이 없다.

9.8 고전극한에서의 양자통계

◎ 이상기체의 양자통계

$$\blacktriangleright \bar{n}_r = \frac{1}{e^{\alpha + \beta\epsilon_r} \pm 1} \quad (9.8.1)$$

☞ '+' ; FD통계 '-' ; BE통계

⊙ α 의 결정

$$\blacktriangleright \sum_r \bar{n}_r = \sum_r \frac{1}{e^{\alpha + \beta\epsilon_r} \pm 1} = N \quad (9.8.2)$$

⊙ 분배함수

$$\blacktriangleright \ln Z = \alpha N \pm \sum_r \ln(1 \pm e^{-\alpha - \beta\epsilon_r}) \quad (9.8.3)$$

어떤 극한 경우의 α 의 크기

⊙ 주어진 온도에서 밀도가 충분히 낮은 경우

☞ N is sufficiently small

$$\bar{n}_r \ll 1 \quad \text{or} \quad \exp(\alpha + \beta\epsilon_r) \gg 1 \quad \text{for all states } r$$

⊙ 입자의 수 N 은 고정, 온도가 충분히 높은 경우

$$\beta\epsilon_r \ll \alpha \quad \Rightarrow \quad \beta \rightarrow 0$$

☞ 큰 값의 ϵ_r 를 갖는 항이 sum (9.8.2)에 실질적으로 기여하고

☞ 이 sum이 N 을 초과하는 것을 방지하기위해, 각 항이 충분히 작도록 α 가 필요한 만큼 커야 한다.

$$\exp(\alpha + \beta\epsilon_r) \gg 1 \quad (9.8.4)$$

$$\text{or} \quad \bar{n}_r \ll 1 \quad (9.8.5)$$

☞ 고전극한 ; 충분히 낮은 밀도 혹은 충분히 높은 온도

☞ (9.8.4)와 (9.8.5)를 만족

$$\bar{n}_r = e^{-\alpha - \beta\epsilon_r} \quad (9.8.6)$$

$$\sum_r e^{-\alpha - \beta\epsilon_r} = e^{-\alpha} \sum_r e^{-\beta\epsilon_r} = N$$

$$\text{or} \quad e^{-\alpha} = N \left(\sum_r e^{-\beta\epsilon_r} \right)^{-1} \quad (9.8.7)$$

$$\text{Thus} \quad \bar{n}_r = N \frac{e^{-\beta\epsilon_r}}{\sum_r e^{-\beta\epsilon_r}} \quad (9.8.8)$$

☞ 고전극한(충분히 낮은 밀도 혹은 충분히 높은 온도)에서 양자분포, FD or BE 모두 MB로 정리된다.

분배함수(9.8.3)은 고전극한에서, 로그항을 전개하여

$$\ln Z = \alpha N \pm \sum_r (\pm e^{-\alpha - \beta\epsilon_r}) = \alpha N + N$$

$$\begin{aligned} \text{☞ for } x \ll 1, \ln(1+x) = y &\Rightarrow e^y = 1+x \\ 1+y+y^2/2!+\dots = 1+x &\Rightarrow x \simeq y \end{aligned}$$

(9.8.7)로부터

$$\alpha = -\ln N + \ln \left(\sum_r e^{-\beta\epsilon_r} \right)$$

따라서 $\ln Z = -N \ln N + N + N \ln \left(\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \right)$ (9.8.9)

이것은 Z_{MB} (9.4.4)와 같지 않다.

$$\ln Z_{MB} = N \ln \left(\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \right) \quad (9.4.4)$$

실제로는

$$\ln Z = \ln Z_{MB} - (N \ln N - N)$$

Thus $\ln Z = \ln Z_{MB} - \ln N!$

or $Z = \frac{Z_{MB}}{N!}$ (9.8.11)

- ☞ $N!$; 입자의 가능한 순열의 수. 동일입자에서는 물리적으로 의미가 없다!
- ☞ 분배함수는 (9.8.9)에 의해 올바르게 계산되고, Gibbs의 파라독스는 없고, 모든 것이 사실과 일치한다!
- ☞ 축퇴되지 않음(non-degenerate) ; 기체가 고전극한에서 (9.8.6)이 성립할 때
- ☞ 축퇴(degenerate) ; FD분포나 BE분포가 사용되어야하는 농도와 온도에서는 기체는 축퇴되었다고 한다.

고전극한에서 이상기체

9.9 단일 입자의 양자상태

파동함수

상호작용하지 않는 단일입자의 양자상태 s 와 대응하는 에너지 ϵ_s 의 계산

$$\Psi = A e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} = \psi(\vec{r}) e^{i\omega t}$$

$$\epsilon = \hbar \omega ; \text{ 입자의 에너지}$$

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} ; \text{ de Broglie relation}$$

$$\epsilon = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \quad (9.9.4)$$

- ☞ 병진자유도만을 고려하였다.
- ⊙ 고유스핀 각운동량을 갖는 경우
 - ☞ 다만 다른 파동함수가 필요

$$\psi_{\pm} ; \text{ 양자수 } m = \pm \frac{1}{2} \text{에 대응하는 파동함수}$$

경계조건과 상태의 계산

경계조건 ; \vec{k} 혹은 \vec{p} 의 양자화 \rightarrow 에너지의 양자화

- ⊙ 가장 작은 선형크기 L 이 de Broglie 파장보다 훨씬 큰 경우

$$\lambda = \frac{2\pi}{|k|}$$

용기 벽 바로 가까이에 있지 않은 기체의 성질을 논의하는데, 각 입자의 경계조건의 정확한 성질은 중요하지 않다.

- ⊙ 기본 체적 V ; 모서리가 좌표축에 나란한 직각 평행육면체

$$V = L_x L_y L_z$$

파동함수는 다음의 조건을 만족해야 한다.

$$\left. \begin{aligned} \psi(x + L_x, y, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y + L_y, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y, z + L_z) &= \psi(x, y, z) \end{aligned} \right\} \quad (9.9.11)$$

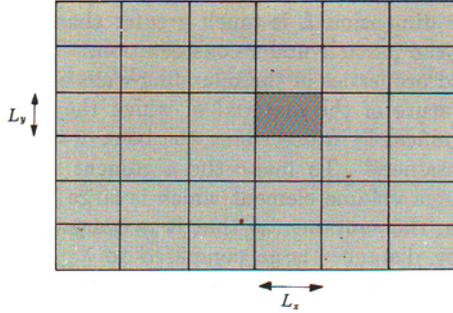
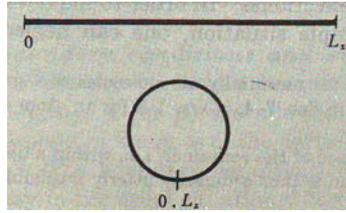


Fig. 9·9·1 The volume under consideration (indicated in darker gray) is here considered embedded in an array of similar volumes extending throughout all space. Wall effects are thus effectively eliminated.

$$\psi(x + L_x) = \psi(x) \quad (9.9.12)$$



(9.9.11)을 만족하기 위해 다음의 양자화 조건을 만족해야 한다.

$$k_x(x + L_x) = k_x x + 2\pi n_x \quad (n_x ; \text{integer})$$

$$\text{or } \left. \begin{aligned} k_x &= \frac{2\pi}{L_x} n_x \\ k_y &= \frac{2\pi}{L_y} n_y \\ k_z &= \frac{2\pi}{L_z} n_z \end{aligned} \right\} \quad (9.9.13)$$

입자의 에너지는 양자화 되어

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

☞ (9.9.13)의 파수벡터 성분의 가능한 값의 간격은 매우 조밀하다.

주어진 k_y, k_z 에 대해 $k_x \sim k_x + dk_x$ 사이의 가능한 정수 n_x 의 수는

$$\Delta n_x = \frac{L_x}{2\pi} dk_x \quad (9.9.15)$$

($k_x \sim k_x + dk_x, k_y \sim k_y + dk_y, k_z \sim k_z + dk_z$)사이의 병진 상태의 수 $\rho(\vec{k})d^3\vec{k}$

$$\rho(\vec{k})d^3\vec{k} = \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \left(\frac{L_x}{2\pi} dk_x \right) \left(\frac{L_y}{2\pi} dk_y \right) \left(\frac{L_z}{2\pi} dk_z \right) = \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z$$

$$\text{or } \rho d^3\vec{k} = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3\vec{k} \quad (9.9.16)$$

☞ 상태밀도 ρ 는 파수벡터 \vec{k} 에 무관하고 부피 V 에 비례한다.

☞ 단위부피당의 상태수는 부피의 크기나 형태에 무관하다.

Remark

위상공간에서의 상태밀도

$$\rho_p d^3\vec{p} = \rho d^3\vec{k} = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{d^3\vec{p}}{\hbar^3} = V \frac{d^3\vec{p}}{\hbar^3} \quad (9.9.17)$$

☞ 부피 V 인 상자내의 입자의 운동량이 $\vec{p} \sim \vec{p} + d\vec{p}$ 인 상태의 수
 $k \leq |\vec{k}| \leq k + dk$ 내의 상태의 수

$$\rho_k dk = \frac{V}{(2\pi)^3} (4\pi k^2 dk) = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk \quad (9.9.18)$$

Remark

에너지 공간에서의 상태밀도

$$|\rho_\epsilon d\epsilon| = |\rho_k dk| = \rho_k \left| \frac{dk}{d\epsilon} \right| d\epsilon = \rho_k \left| \frac{d\epsilon}{dk} \right|^{-1} d\epsilon$$

$$\epsilon = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \quad (9.9.4)$$

$$\rho_\epsilon d\epsilon = \frac{V}{2\pi^2} k^2 \left| \frac{dk}{d\epsilon} \right| d\epsilon = \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{1/2}}{\hbar^3} \epsilon^{1/2} d\epsilon$$

대안으로서의 논의

용기의 벽에서의 반사를 고려

$$\psi = 0 \quad \begin{cases} \text{whenever } x = 0 \text{ or } L_x \\ y = 0 \text{ or } L_y \\ z = 0 \text{ or } L_z \end{cases} \quad (9.9.20)$$

$$(e^{ik_x x} - e^{-k_x x}) \propto \sin k_x x \quad (9.9.21)$$

$$k_x L_x = \pi n_x$$

$$n_x = 1, 2, 3, \dots$$

$$\sin(-k_x)x = -\sin k_x x$$

구별되는 새로운 파동함수가 아니다.

$$\psi = A(\sin k_x x)(\sin k_y y)(\sin k_z z)$$

경계조건에 의해

$$k_x = \frac{\pi}{L_x} n_x, \quad k_y = \frac{\pi}{L_y} n_y, \quad k_z = \frac{\pi}{L_z} n_z$$

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

$$\Delta n_x = \frac{L_x}{\pi} dk_x$$

$$\rho d^3\vec{k} = \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \left(\frac{L_x}{\pi} dk_x \right) \left(\frac{L_y}{\pi} dk_y \right) \left(\frac{L_z}{\pi} dk_z \right)$$

$$\text{or } \rho d^3\vec{k} = \frac{V}{\pi^3} d^3\vec{k} \quad (9.9.25)$$

$k_x, k_y, k_z > 0$ 이므로

$$\rho_k dk = \frac{V}{\pi^3} \left(\frac{4\pi k^2 dk}{8} \right) = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk \quad (9.9.26)$$

☞ (9.9.18)과 같은 결과

9.10 분배함수의 계산

충분히 낮은 밀도 혹은 충분히 높은 온도의 고전 극한에 있는 단원자 이상기체의 분배함수를 계산

$$\ln Z = N(\ln \zeta - \ln N + 1) \quad (9.10.1) \leftarrow (9.8.9)$$

$$\zeta \equiv \sum_r e^{-\beta \epsilon_r}$$

(9.10.1)은 (7.3.3)과 같은 표현

$$Z = \frac{\zeta^N}{N!} \quad (7.3.3)$$

$$\begin{aligned} \zeta &= \sum_{k_x, k_y, k_z} \exp \left[-\frac{\beta \hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \right] \\ \zeta &= \left(\sum_{k_x} e^{-(\beta \hbar^2/2m)k_x^2} \right) \left(\sum_{k_y} e^{-(\beta \hbar^2/2m)k_y^2} \right) \left(\sum_{k_z} e^{-(\beta \hbar^2/2m)k_z^2} \right) \end{aligned} \quad (9.10.5)$$

\sum 내의 인접 항들의 k_x 의 증가폭과 인접 항들의 차이는

$$\begin{aligned} \Delta k_x &= \frac{2\pi}{L_x} \quad \text{증가폭} \\ \left| \frac{\partial}{\partial k_x} [e^{-(\beta \hbar^2/2m)k_x^2}] \left(\frac{2\pi}{L_x} \right) \right| &\ll e^{-(\beta \hbar^2/2m)k_x^2} \end{aligned} \quad (9.10.6)$$

(9.10.5)를 적분으로 근사한다.

$$\begin{aligned} \Delta n_x &= (L_x/2\pi) dk_x \\ \sum_{k_x=-\infty}^{\infty} e^{-(\beta \hbar^2/2m)k_x^2} &\approx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta \hbar^2/2m)k_x^2} \left(\frac{L_x}{2\pi} dk_x \right) \\ &= \frac{L_x}{2\pi} \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2} \right)^{1/2} = \frac{L_x}{2\pi \hbar} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

따라서 (9.10.5)는

$$\blacktriangleright \zeta = \frac{V}{(2\pi \hbar)^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} \quad (9.10.7)$$

$$\ln Z = N \left(\ln \frac{V}{N} - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{h^2} + 1 \right)$$

$$\text{Hence } \bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} = \frac{3}{2} N k T \quad (9.10.9)$$

$$\blacktriangleright S = k(\ln Z + \beta \bar{E}) = N k \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \sigma_0 \right)$$

$$\blacktriangleright \sigma_0 \equiv \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k}{h^2} + \frac{5}{2}$$

☞ (7.3.5)와 정확히 일치

☞ 단하나의 중요한 차이 ; 양자역학적으로 접근하여 σ_0 가 플랑크 상수로 정확한 값으로 표현됨

$$S = kN \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \sigma_0 \right] \quad (7.3.5)$$

조건식 (9.10.6)이 정말로 만족하는 것을 증명

(9.10.6)의 조건식은

$$\left| \frac{\beta \hbar^2}{m} k_x \frac{2\pi}{L_x} \right| \ll 1 \quad (9.10.12)$$

$$\frac{\hbar^2 \overline{k_x^2}}{2m} = \frac{1}{3} \frac{\hbar^2 \overline{k^2}}{2m} = \frac{1}{2} kT ; \text{균등분배원리}$$

or $\hbar \overline{k_x} \approx \sqrt{mkT}$

$$\frac{\hbar}{mkT} \sqrt{mkT} \frac{2\pi}{L_x} = \frac{h}{\sqrt{mkT}} \frac{1}{L_x} \ll 1$$

I.e. $\overline{\lambda} \ll L_x \quad (9.10.13)$

where $\overline{\lambda} = h/\overline{p}$

☞ (9.10.12) 조건은 입자의 평균파장이 용기의 최소차원(크기, L)보다 작아야 한다는 표현

$$\overline{\lambda} \ll \frac{L}{N^{1/2}} \quad (9.10.14)$$

☞ 고전근사가 잘 적용되는 조건은 입자의 평균파장이 입자간 평균거리보다 훨씬 작아야 한다. → (9.10.13)보다 엄격한 조건

각 입자가 고유 스핀 각운동량 J 를 가질 때

가능한 배열 : $(2J+1)$ 개의 가능한 상태수

$$m_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J$$

☞ $\zeta' = (2J+1) \times \zeta$

☞ $\Delta S = Nk \ln(2J+1)$

9.11 상태에 대한 양자역학적 계산의 물리적 의미

⊙ 분배함수에 대한 양자역학적 계산이 준 고전적 계산보다 탁월한 점

☞ 입자 수(N)에 대한 $\ln Z$ 의 의존성은 이론의 자동적 결론. Gibbs 파라독스는 일어나지 않는다.

☞ Z 나 엔트로피 S 를 유도할 때 생기는 임의의 상수가 나타나지 않는다. 대신 Z 는 플랑크 상수를 포함하는 잘 정의된 수이다.

가능한 양자상태의 수를 정확히 헤아릴 수 있음은 입자들의 상 변태를 다룰 때 탁월하게 기능한다.

이는 화학퍼텐셜에서 명확하다.

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T} = -kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{V, T} \quad (9.11.1)$$

(9.11.1)과 (9.10.1)로부터

$$\mu = -kT \ln \frac{\zeta}{N} \quad (9.11.2)$$

☞ N 과 플랑크 상수(ζ 에 포함)에 의존

☞ Z 의 양자역학적 계산은, 고전통계역학에 기초한 이론으로는 예측 불가능한 영역에서의 예측을 가능하게 한다.

수소원자의 열 이온화

⊙ 높은 온도(T)에서 부피 V 인 용기 안에 있는 수소원자들



★ ϵ_0 ; 이온화 퍼텐셜, 이온화 에너지

화학평형의 표준 꼴

$$-\text{H} + \text{H}^+ + \text{e}^- = 0$$

질량작용의 법칙

$$\frac{N_+ N_-}{N_H} = K_N \quad (9.11.4)$$

where $K_N = \frac{\zeta_+ \zeta_-}{\zeta_H}$

+ ; H^+ ion, - ; electron, H ; H atom

H^+ 와 e^- 의 농도는 비교적 적어서 이 고온에서 고전적 극한이 적용한다.

☞ 분리된 양성자와 전자의 쿨롱인력은 무시한다.

$$\zeta_- = 2 \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} \quad ; \text{ for the electron}$$

☞ 각 병진상태에 대해 2개의 스핀 상태

$$\zeta_+ = 2 \frac{V}{h^3} (2\pi M k T)^{3/2} \quad ; \text{ for the proton}$$

$$M + m \approx M$$

모든 수소원자는 바닥상태에 있으므로, 수소원자에 대해서는

$$\zeta_H = 4 \frac{V}{h^3} (2\pi M k T)^{3/2} e^{\epsilon_0/kT}$$

☞ 각 원자에 대해 4개의 가능한 상태. 2개의 전자스핀 방향 + 2개의 핵의 스핀 방향

$$K_N = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} e^{-\epsilon_0/kT} \quad (9.11.9)$$

가장 확률이 높은 상황은 free energy가 최소일 때

$$F = E - TS$$

저온에서

$$F \approx E$$

온도가 높아지면 엔트로피는 커지고, free energy는 작아져 해리된다.

충분히 낮은 온도에서

$$N_- = N_+ \approx 0$$

$$\xi \equiv \frac{N_+}{N_0} \quad ; \text{ 해리율}$$

$$N_+ = N_- = N_0 \xi$$

and $N_H = N_0 - N_0 \xi = N_0 (1 - \xi) \approx N_0$

★ $\xi \ll 1$

해리 율은 질량 작용법칙 (9.11.4)와 (9.11.9)로부터

$$\xi^2 = \left(\frac{V}{N_0}\right) \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\epsilon_0/kT} \quad (9.11.11)$$

고체의 증기압

단원자 분자 고체가 증기와 평형

예 ; 고체 아르곤

$$\mu_1 = \mu_2 \quad ; \text{평형조건}$$

☞ μ_1, μ_2 ; 증기와 고체의 화학 퍼텐셜

온도가 극히 높지 않으면, 증기는 이상기체로 취급가능

증기의 화학퍼텐셜 ; N_1, V_1

$$\mu_1 = -kT \ln \left[\frac{V_1}{N_1} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \right] \quad (9.11.13)$$

☞ 스핀자유도가 없는 경우

고체의 화학퍼텐셜 ; N_2, V_2

$$\mu_2 = \left(\frac{\partial F}{\partial N_2}\right)_{T, V_2} = -kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N_2}\right)_{T, V_2} \quad (9.11.14)$$

논의를 더 일반화하여 Z 를 바로 비열과 연관시킨다.

$$\bar{E}(T) = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_V = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$$

쉽게 적분할 수 있어

$$\ln Z(T) - \ln Z(T_0) = \int_{T_0}^T \frac{\bar{E}(T')}{kT'^2} dT' \quad (9.11.15)$$

◎ $T_0 \rightarrow 0$ 의 경우

since $(\partial \bar{E} / \partial T)_V = N_2 c$

★ $c(T)$; 고체의 원자 당 비열

$$\bar{E}(T) = -N_2 \eta + N_2 \int_0^T c(T'') dT''$$

☞ $\bar{E}(0) \equiv -N_2 \eta$; 고체의 바닥상태의 에너지.

☞ η ; $T=0$ 에서의 원자 당 승화열

$T \rightarrow 0 \quad \beta \rightarrow \infty$ 이고

$$Z = \sum e^{-\beta \epsilon_r} \rightarrow \Omega_0 e^{-\beta(-N_2 \eta)}$$

$$\text{or} \quad \ln Z(T_0) = \frac{N_2 \eta}{kT_0} \quad \text{as } T_0 \rightarrow 0 \quad (9.11.17)$$

☞ 바닥상태에서 고체의 가능한 상태 수 Ω_0 는 1 order 정도이다.

$$\ln Z(T) = \frac{N_2 \eta}{kT} + N_2 \int_0^T \frac{dT'}{kT'^2} \int_0^T c(T'') dT''$$

$$\mu_2(T) = -\eta - T \int_0^T \frac{dT'}{T'^2} \int_0^T c(T'') dT''$$

평형조건 (9.11.12)는

$$\ln \left[\frac{V_1}{N_1} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \right] = - \frac{\mu_2(T)}{k T} \quad (9.11.20)$$

$$\bar{p} V = N_1 k T$$

(9.11.20)은

$$\ln \left[\frac{k T}{\bar{p}} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \right] = - \frac{\mu_2}{k T}$$

$$\text{hence } \ln \bar{p} = \ln \left[\frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} (k T)^{3/2} \right] + \frac{\mu_2}{k T}$$

$$\text{and } \bar{p}(T) = \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} (k T)^{3/2} \exp \left[- \frac{\eta}{k T} - \frac{1}{k} \int_0^T \frac{dT'}{T'^2} \int_0^{T'} c(T'') dT'' \right]$$

☞ 중기압에 대한 바라던 표현

9.12 다원자 분자의 분배함수

■ N 개의 다원자 분자로 된 이상기체에 대한 분배함수

고전 극한 ; 질량중심 운동의 운동량과 연관된 de Broglie 파장이 분자사이의 평균거리보다 작은 경우

$$Z = \frac{\zeta^N}{N!}$$

$$\zeta = \sum_s e^{-\beta \epsilon(s)}$$

☞ 개별분자에 대한 분배함수 ; 모든 양자상태 s 에 대해 summation 분자의 Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_r + \mathcal{H}_v \quad (12.4)$$

☞ \mathcal{H}_t and $\epsilon_t(s_t)$; 병진운동의 하밀토니안, 병진상태 s_t 의 에너지

☞ \mathcal{H}_e and $\epsilon_e(s_e)$; 정지핵에 대한 전자의 하밀토니안, 전자상태의 에너지

☞ \mathcal{H}_r and $\epsilon_r(s_r)$; 질량중심에 대한 핵들의 회전운동 하밀토니안, 회전에너지

☞ \mathcal{H}_v and $\epsilon_v(s_v)$; 분자의 핵들의 상호 진동 하밀토니안, 진동에너지

분배함수

$$\zeta = \sum_{s_t, s_e, \dots} e^{-\beta [\epsilon_t(s_t) + \epsilon_e(s_e) + \epsilon_r(s_r) + \epsilon_v(s_v)]}$$

$$= \left(\sum_{s_t} e^{-\beta \epsilon_t(s_t)} \right) \left(\sum_{s_e} e^{-\beta \epsilon_e(s_e)} \right) \left(\sum_{s_r} e^{-\beta \epsilon_r(s_r)} \right) \left(\sum_{s_v} e^{-\beta \epsilon_v(s_v)} \right)$$

$$\text{or } \zeta = \zeta_t \zeta_e \zeta_r \zeta_v$$

■ 이원자분자의 분배함수

질량중심의 병진운동

$$\mathcal{H}_t = \frac{\vec{p}^2}{2(m_1 + m_2)}$$

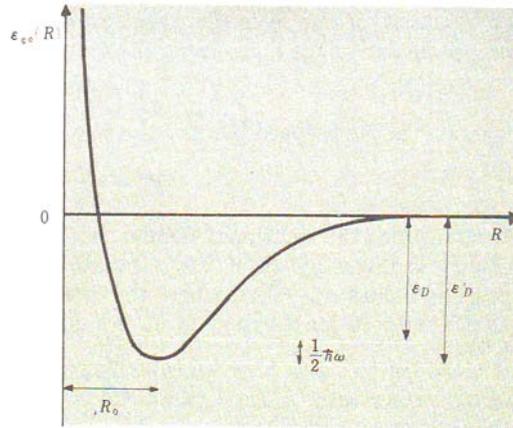
$$\zeta_t = \frac{V}{h^3} [2\pi(m_1 + m_2)kT]^{3/2} \quad (9.12.6)$$

전자운동

고정된 핵에 대한 전자의 바닥상태 에너지 ϵ_{e0} ; 핵간 거리 R 의 함수, Fig. 9.12.1

$$\epsilon_{e0} = -\epsilon_D' \quad \text{at } R_0 \text{ (핵간 평형거리.)}$$

Fig. 9·12·1 Energy of the electronic ground state $\epsilon_{e0}(R)$ of a diatomic molecule as a function of the internuclear separation R . The dissociation energy is denoted by ϵ_D , the vibrational zero-point energy by $\frac{1}{2}\hbar\omega$.



- ☞ 거의 모든 분자에서 제1들뜬 상태의 에너지는 바닥상태로부터 수 eV로서, kT 에 비해서 매우 높다.
- ☞ 전자분배함수에서 바닥상태 이외의 들뜬 상태의 기여는 무시할 수 있다.
- ☞ 분자는 바닥상태에 거의 대부분의 확률로 존재한다.

$$\zeta_e = \Omega_0 e^{\beta\epsilon_D} \quad (9.12.7)$$

Ω_0 ; 바닥상태의 겹침도

회전

R_0 떨어진 m_1, m_2 로 이루어진 단단한 아령의 회전

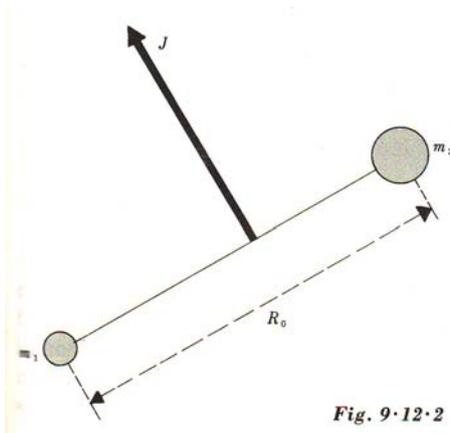


Fig. 9·12·2 Rotation of a rigid dumbbell molecule.

두 핵을 잇는 선에 수직이면서 질량중심을 통과하는 축에 대한 관성모멘트 A

$$A = \frac{1}{2} \mu^* R_0^2$$

$$\mu^* = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad ; \text{ 환산질량}$$

$$\epsilon_r = \frac{(\hbar \vec{J})^2}{2A} = \frac{\hbar^2}{2A} J(J+1) \quad (9.12.10)$$

\vec{J} 의 공간 양자화

$m_J = -J, -J+1, \dots, (J-1), J$; $2J+1$ 개의 가능한 양자상태

회전분배함수

$$\zeta_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-(\beta \hbar^2 / 2A) J(J+1)} \quad (9.12.11)$$

- ☞ 낮은 온도(\sim 상온) 혹은 작은 관성모멘트에서 $\hbar^2 / (2AkT) \gg 1$ 이므로
- ☞ 실제로 모든 분자는 가장 낮은 몇몇 회전 상태에 있게 되고, 따라서 (9.12.11)의 sum에서 처음 몇 항을 넘는 모든 항들은 무시할 수 있다.

⊙ 적당히 높은 온도와 관성모멘트가 너무 작지 않는 경우

$$\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2AkT} \ll 1 \text{인 경우}$$

- ☞ 많은 2원자 분자의 경우 ; ϵ_r 의 간격 $\sim 10^{-4}$ eV
- ☞ 분자의 회전은 고전통계역학으로 취급할 수 있다.
 $u = J(J+1)$

$$\zeta_r \approx \int_0^{\infty} du e^{-(\beta \hbar^2 / 2A) u} = \frac{2A}{\beta \hbar^2}$$

or
$$\zeta_r \approx \frac{2AkT}{\hbar^2} \quad (9.12.12)$$

동일성(identity)과 구별불가능(indistinguishable)의 고려

$$\zeta_r = \frac{2AkT}{\hbar^2 \sigma}$$

- ☞ 여기서 $\sigma = \begin{cases} 1 & \text{if the nuclei are unlike} \\ 2 & \text{if they are identical} \end{cases}$
- ☞ 회전을 준 고전적으로 다룰 수 없는 경우(예: 낮은 온도에서의 H_2), 더 복잡해져서 매우 세밀한 방법으로 회전과 함께 핵스핀을 포함해야 한다.

Remark

⊙ 고전극한

$$\ln \zeta_r = -\ln \beta + \text{constant}$$

$$\epsilon_r = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \zeta_r = \frac{1}{\beta} = kT ; \text{ 평균 회전에너지}$$

- ☞ 2개의 자유도에 적용된 균등분배원리

진동

⊙ 평형거리 R_0 주위의 진동

극소 지점 근방에서의 에너지

$$\epsilon_{e0}(R) = -\epsilon_D' + \frac{1}{2} b \xi^2 \quad (9.12.16)$$

여기서 $b \equiv \frac{\partial^2 \epsilon_{e0}(R_0)}{\partial R^2}$ and $\xi \equiv R - R_0$ (9.12.17)

$$K = \frac{1}{2} \mu^* \dot{R}^2 = \frac{1}{2} \mu^* \dot{\xi}^2$$

$$\omega = \sqrt{\frac{b}{\mu^*}}$$

$$\epsilon_v = \hbar \omega (n + 1/2) \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

진동의 분배함수

$$\zeta_v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} \quad (9.12.21)$$

$$\text{Thus } \zeta_v = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (9.12.22)$$

보통 온도에서

$$\hbar\omega \sim 0.1\text{eV} \rightarrow \beta\hbar\omega \gg 1$$

$$\zeta_v \approx e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}$$

☞ 진동자유도는 고전적으로 취급할 수 없다.

9.13 동공내에서 열평형에 있는 전자기 복사

Black-Body Radiation

- ☞ 전자기 복사 ; 포톤의 집합
- ☞ 구분 불가능한 입자
- ☞ 동공내의 입자들의 수는 고정되지 않고 벽의 온도에 의존한다.

각 가능한 상태의 평균 포톤의 수

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_s} - 1} \quad ; \text{ Planck 분포}$$

◎ 파동방정식

$$\nabla^2 \vec{\mathcal{E}} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{\mathcal{E}}}{\partial t^2}$$

평면파의 해

$$\vec{\mathcal{E}} = \vec{A} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} = \vec{\mathcal{E}}_0(\vec{r}) e^{-i\omega t}$$

$$k = \frac{\omega}{c}, \quad k \equiv |\vec{k}|$$

Remark

시간에 독립인 파동방정식

$$\nabla^2 \vec{\mathcal{E}}_0 + \frac{\omega^2}{c^2} \vec{\mathcal{E}}_0 = 0$$

☞ 비 상대론적 Schrödinger 방정식과 완전히 똑 같다.

전자기파의 양자화

$$\epsilon = \hbar\omega \quad \vec{p} = \hbar\vec{k}$$

$$|\vec{p}| = \frac{\hbar\omega}{c}$$

Maxwell 방정식

$$\nabla \cdot \vec{\mathcal{E}} = 0 \rightarrow \vec{k} \cdot \vec{\mathcal{E}} = 0$$

- ☞ $\vec{\mathcal{E}}$ 는 파동의 전파방향, \vec{k} 에 수직
- ☞ $\vec{\mathcal{E}}$ 는 파동의 전파방향에 수직인 2가지의 성분을 가질 수 있다.
- ☞ 각 \vec{k} 에 대해 전장의 분극의 2가지 가능한 방향에 대응하는 2가지 가능한 광자가

있다.

단위부피당의 포톤의 수 : $f(\vec{k})d^3\vec{k}$

☞ 한 주어진 분극방향에서 파수벡터 $\vec{k} \sim \vec{k} + d\vec{k}$ 내의 단위부피당의 포톤의 수

$$f(\vec{k})d^3\vec{k} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3}$$

2 분극방향에서 $\omega \sim \omega + d\omega$ 내의 단위부피당의 포톤의 수

$$k = \frac{\omega}{c} \quad \text{and} \quad dk = \frac{d\omega}{c}$$

$$2f(k)(4\pi k^2 dk) = \frac{8\pi}{(2\pi c)^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (9.13.8)$$

단위부피당의 평균에너지

$$\bar{u}(\omega; T)d\omega = [2f(k)(4\pi k^2 dk)](\hbar\omega) = \frac{8\pi\hbar}{c^3} f(k)\omega^3 d\omega \quad (9.13.9)$$

$$\text{혹은} \quad \bar{u}(\omega; T)d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (9.13.10)$$

중요 무차원 매개변수

$$\eta \equiv \beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{kT}$$

$$\bar{u}(\omega; T)d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 \frac{\eta^3 d\eta}{e^\eta - 1} \quad (9.13.12)$$

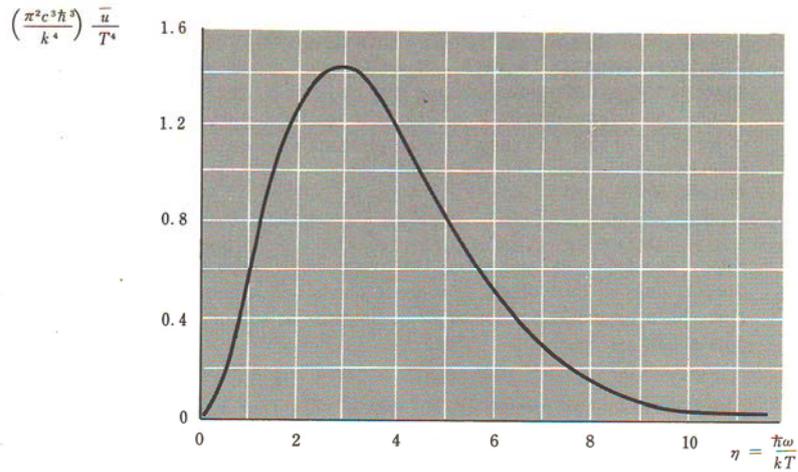


Fig. 9-13-1 The energy density $\bar{u}(\eta)$ (per unit dimensionless frequency range $d\eta$) as a function of $\eta = \hbar\omega/kT$.

☞ $\eta = \tilde{\eta} \approx 3$ 에서 극대지점

$$\frac{\hbar\tilde{\omega}_1}{kT_1} = \frac{\hbar\tilde{\omega}_2}{kT_2} = \tilde{\eta}$$

$$\frac{\tilde{\omega}_1}{T_1} = \frac{\tilde{\omega}_2}{T_2} \quad (9.13.13)$$

☞ Wien의 이동법칙

◎ 평균 총에너지 밀도

$$\bar{u}_0(T) = \int_0^\infty \bar{u}(T; \omega) d\omega$$

$$\bar{u}_0(T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^4 \int_0^\infty \frac{\eta^3 d\eta}{e^\eta - 1}$$

☞ 적분은 상수

$$\bar{u}_0 \propto T^4$$

☞ Stefan-Boltzmann 법칙

$$\int_0^\infty \frac{\eta^3 d\eta}{e^\eta - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

$$\bar{u}_0(T) = \frac{\pi^2}{15} \frac{(kT)^4}{(c\hbar)^3} \quad (9.13.17)$$

T^4 법칙의 의미

$$\hbar\omega' = \frac{\hbar k'}{c} \approx kT$$

$$\bar{N} \propto k'^3 \propto T^3$$

$$\bar{u}_0 \propto \bar{n}(kT) \propto T^4$$

복사압의 계산

동공 벽의 복사에 의한 평균압력

$$\bar{p} = \sum_s \bar{n}_s \left(- \frac{\partial \epsilon_s}{\partial V} \right) \quad (9.13.20)$$

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_s} - 1} \quad ; \text{ Planck 분포}$$

$$L_x = L_y = L_z \equiv L \quad V = L^3$$

$$\epsilon_s = \hbar\omega = \hbar ck = \hbar c(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{1/2} = \hbar c \left(\frac{2\pi}{L} \right) (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}$$

$$\epsilon_s = CL^{-1} = CV^{-1/3} \quad \text{where } C = \text{constant}$$

$$\text{Hence } \frac{\partial \epsilon_s}{\partial V} = - \frac{1}{3} CV^{-4/3} = - \frac{1}{3} \frac{\epsilon_s}{V}$$

$$\bar{p} = \sum_s \bar{n}_s \left(\frac{1}{3} \frac{\epsilon_s}{V} \right) = \frac{1}{3V} \sum_s \bar{n}_s \epsilon_s = \frac{1}{3V} \bar{E}$$

$$\text{or } \bar{p} = \frac{1}{3} \bar{u}_0$$

☞ 복사압은 복사의 평균에너지 밀도에 의존한다.

⊙ 운동론 논의에 의한 복사압 계산

$G_z^{(+)}$; z방향에 수직인 동공 벽면 dA 에 부딪치는 광자가 전달하는 단위시간당 평균 운동량

$-G_z^{(+)}$; 같은 수의 광자가 동공 벽면을 떠나므로 같은 크기 반대방향의 운동량의 흐름을 준다

벽에 미치는 압력

$$\bar{p} = \frac{1}{dA} [G_z^{(+)} - (-G_z^{(+)})] = \frac{2G_z^{(+)}}{dA}$$

단위시간당 dA 에 도달하는 총 광자의 운동량

$$G_z^{(+)} = \frac{1}{dt} \int_{k_z > 0} [2f(\vec{k})d^3\vec{k}] (c dt dA \cos\theta) (\hbar k_z)$$

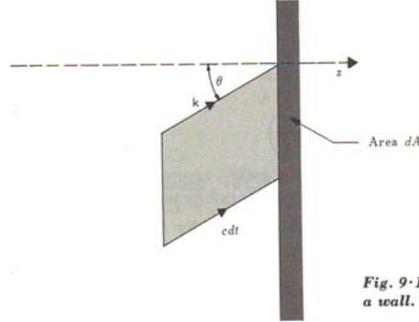


Fig. 9-13-2 Photons impinging upon a wall.

$$\bar{p} = 2c\hbar \int_{k_z > 0} [2f(\vec{k})d^3\vec{k}] \frac{k_z^2}{k}$$

$$\star \cos\theta = \frac{k_z}{k}$$

$$\bar{p} = c\hbar \int [2f(k)d^3\vec{k}] \frac{k_z^2}{k} = \frac{1}{3} c\hbar \int [2f(k)d^3\vec{k}] \frac{(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{k}$$

$$\bar{p} = \frac{1}{3} \int [2f(\vec{k})d^3\vec{k}] (c\hbar k) = \frac{1}{3} \bar{u}_0$$

★ $c\hbar k$; 광자의 에너지

9.14 임의의 동공 내에 있는 복사의 성질

■ 몇 가지 간단한 논의에 의한 완전한 일반성의 검토

⊙ 안에 여러 물체가 있는 임의의 모양의 동공, T

☞ 동공은 열원의 역할

☞ 평형상황 ; 최대 확률과 엔트로피는 동공과 물체 모두 같은 온도 T 에 있을 때

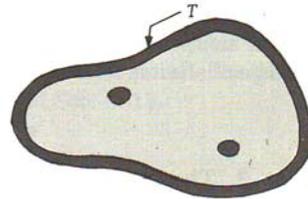


Fig. 9-14-1 Electromagnetic radiation in equilibrium inside an enclosure of arbitrary shape. The radiation must be homogeneous.

동공 안 복사 장(radiation field)의 성질

$$f_\alpha(\vec{k}, \vec{r})d^3\vec{k} ; \text{단위 부피당의 평균 광자수} \leftarrow \vec{r}, \vec{k} \sim \vec{k} + d\vec{k}, \text{ polarization } \alpha$$

동공이 평형상태

1. 복사장은 균일(homogeneous) ; 광자수 f 는 위치에 무관;

$$f_\alpha(\vec{k}, \vec{r}) = f_\alpha(\vec{k})$$

2. 복사장은 등방성(isotropic) ; f 는 \vec{k} 의 방향에 무관, 오직 $|\vec{k}|$ 에 의존

$$f_{\alpha}(\vec{k}) = f_{\alpha}(k) \quad \text{where } k \equiv |\vec{k}|$$

3. 복사장은 편극되지 않음 ; f 는 편극의 방향에 무관

$$f_1(k) = f_2(k)$$

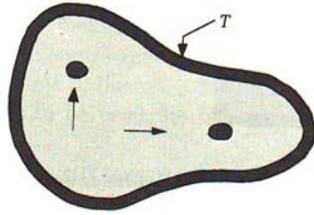


Fig. 9·14·2 The radiation in equilibrium inside the enclosure is isotropic.

4. f 는 동공의 모양, 체적, 그것을 만든 물질은 물론 그 안에 들어 있는 물체에 무관

$$f_{\alpha}^{(1)}(k) = f_{\alpha}^{(2)}(k)$$

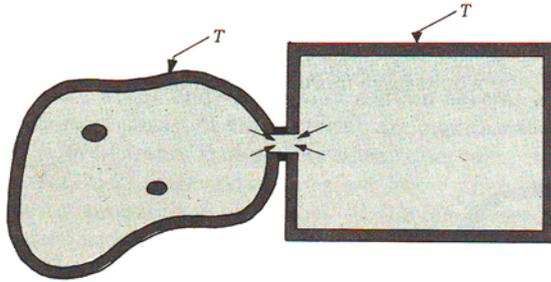


Fig. 9·14·3 Two different enclosures at the same temperature joined through a small hole.

9.15 온도 T 의 물체에서 방출되는 복사

물체 내의 원자가 복사를 방출하는 과정에 대한 상세한 검토

- ☞ 양자역학과 전자기 이론의 만만찮은 문제
- ☞ 평형 상황에 기초한 매우 현명한 일반적 논의로 이 문제를 우회한다.
- ☞ 복사체가 온도 T 에서 복사를 유지하는 동공 내에 있다고 가정
- ☞ 상세균형: 물체가 평형을 유지하기 위해서 물체의 방출과정은 (조사되는 복사가 흡수되는) 역과정과 균형을 이룬다.

복사의 방출체와 흡수체로의 물체

방출률(emissivity)

$$\mathcal{P}_e(\vec{k}; \alpha) d\omega d\Omega ; \vec{k} \text{ 근방에서 } \omega \sim \omega + d\omega \text{ 영역에서 } d\Omega \text{의 입체각으로 편극 } \alpha \text{로}$$

단위 면적당의 복사 일을

- ☞ 방출률은 물체의 성질과 온도에 의존한다.

조사 일률(incident power)

$$\mathcal{P}_i(\vec{k}', \alpha) d\omega d\Omega$$

흡수 일률

$$a(\vec{k}', \alpha) \mathcal{P}_i(\vec{k}', \alpha) d\omega d\Omega$$

흡수률(absorptivity) ; $a(\vec{k}', \alpha)$

- ☞ 조사 복사선에 대한 흡수율
- ☞ 물체의 특성을 나타내고 온도에 의존한다.

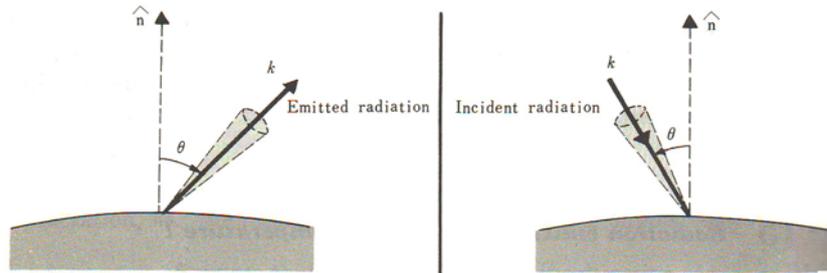


Fig. 9·15·1 Diagram illustrating emission and absorption of radiation by a body.

상세균형

온도 T 인 동공내에서 평형을 이루고 있는 복사체

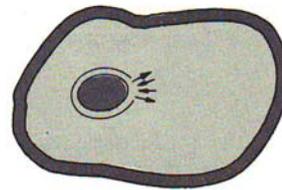
- ☞ 평형통계열역학 문제

$$\text{물체의 복사 일률} = \text{물체가 흡수한 일률} \quad (9.15.1)$$

- ◎ 상세균형원리(principle of detailed balance) ; 평형상태에서 물체에 의한 복사일률과 흡수일률은 다음의 경우에서 반드시 같아야 한다.

1. 그 물체의 특정 면적 요소에 대해
2. 특정 편극 방향에 대해
3. 어떤 진동수 범위에 대해

Fig. 9·15·2 A body located inside an enclosure and surrounded by a shield which is only transparent in one small element of area to radiation of one direction of polarization and of one narrow frequency range.



미시적 논의

미시적 물리학의 기본법칙에 의한 상세균형원리의 증명

- ☞ Schrodinger equation, Maxwell's equation

- ◎ 약하게 상호작용하는 여러 개의 부분으로 이루어진 하나의 고립계

- ☞ 상호작용에 의해 r, s 등의 양자상태 사이의 천이가 일어난다.

w_{rs} ; $r \rightarrow s$ 로의 천이 확률

$w_{s^*r^*} = w_{rs}$; 미시적 가역성의 원리

- ☞ $s^* \rightarrow r^*$ 로의 역천이 확률은 $r \rightarrow s$ 로의 천이 확률과 같다.

$$W_{AB} = \sum_r \sum_s P_r w_{rs}$$

$$W_{B^*A^*} = \sum_{s^*} \sum_{r^*} P_{s^*} w_{s^*r^*}$$

$$W_{B^*A^*} = P \sum_{s^*} \sum_{r^*} w_{s^*r^*} = P \sum_s \sum_r w_{rs}$$

so that $W_{B^*A^*} = W_{AB}$ (9.15.5)

☞ 상세균형의 원리

물체에 의한 복사 방출

온도 T 의 동공 내에서 이와 평형을 이루는 같은 온도 T 인 물체에 상세균형원리를 적용한다.

$$\mathcal{P}_e(-\vec{k}, \alpha) = a(\vec{k}, \alpha) \mathcal{P}_i(\vec{k}, \alpha) \quad (9.15.6)$$

$$\frac{\mathcal{P}_e(-\vec{k}, \alpha)}{a(\vec{k}, \alpha)} = \mathcal{P}_i(\vec{k}, \alpha) \quad (9.15.7)$$

- ☞ 좌변은 특정 물체의 성질이나 온도에 관한하는 량. 그 물체가 위치하는 동공내의 복사장에 영향을 받지 않는다.
- ☞ 우변은 동공내 평형복사장의 온도에만 관계하고 물체의 성질에 영향을 받지 않는다.
- ☞ 따라서 좌변의 비율은 온도에만 의존한다. → 물체의 방출률(\mathcal{P}_e)와 흡수율(a)는 밀접한 관계가 있다.

Kirchhoff의 법칙

- ☞ ; 복사파를 잘 방출하는 물질은 복사파를 잘 흡수하기도 한다. 반대도 같다.
- ☞ 이 관계는 물체가 평형에 있지 않을 때도 유효하다.
- ☞

Remark ; 키르히호프의 법칙은 미시현상의 타당한 결과

- ☞ 복사파의 방출과 흡수는 에너지 준위간의 천이의 결과
- ☞ 이들 준위간의 천이가 쉽게 이루어진다는 것은 천이확률이 높다는 말
- ☞ 낮은 준위에서 높은 준위로의 천이, 즉 흡수율이 높으면, 이 열적 동요에 의해 높은 준위에서 낮은 준위로의 방출 천이도 쉽게 일어난다.

◎ 흑체(black body)

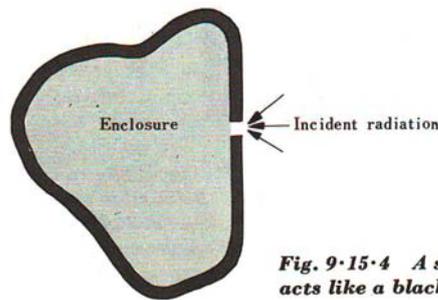


Fig. 9-15-4 A small hole in an enclosure acts like a black body.

$$a(\vec{k}, \alpha) = 1$$

☞ 완전 흡수체 → 반사하지 않으므로 검게 보인다.

$$\mathcal{P}_{eb}(-\vec{k}, \alpha) = \mathcal{P}_i(\vec{k}, \alpha) \quad (9.15.8)$$

- ☞ 작은 구멍을 가진 동공
- ☞ 어떠한 흑체로부터의 방출 일률은 모두 같은 특성을 갖는다.

흑체로부터의 방출률

☞ 싸고 있는 울타리의 구멍으로부터 분출되는 광자의 문제와 동일

⊙ 온도 T 인 동공안의 물체에 조사되는 단위면적당의 일률 $\mathcal{P}_i(\vec{k}, \alpha)$ 의 계산 (9.13.7)과 (9.13.2)로부터

$$\mathcal{P}_i(\vec{k}, \alpha) d\omega d\Omega = (\hbar\omega)(c \cos\theta f(k) d^3\vec{k})$$

$$d^3\vec{k} = k^2 dk d\Omega = \frac{\omega^2}{c^3} d\omega d\Omega$$

$$\mathcal{P}_i(\vec{k}, \alpha) = \frac{\hbar\omega^3}{c^2} f(k) \cos\theta$$

☞ 편극의 방향에는 무관하나 입사각에 관계 상세균형 논의 (9.15.6)으로부터

$$\mathcal{P}_e(\vec{k}', \alpha) d\omega d\Omega = a(-\vec{k}', \alpha) \frac{\hbar\omega^3}{c^2} f(k) \cos\theta d\omega d\Omega \quad (9.15.10)$$

☞ 물체가 등방적으로 흡수한다면 $\rightarrow a(-\vec{k}', \alpha)$ 는 \vec{k}' 의 방향에 무관
☞ Lambert의 법칙 ; 복사 일률은 $\cos\theta$ 에 비례한다.

총 일률 $\mathcal{P}_e(\omega)$

$\mathcal{P}_e(\omega) d\omega$; 편극의 2방향에 대한 $\omega \sim \omega + d\omega$ 사이로 단위 면적당의 총 일률
 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_e(\omega) d\omega &= 2 \int_{\Omega} \mathcal{P}_e(\vec{k}', \alpha) d\omega d\Omega \\ &= a(\omega) \frac{2\hbar\omega^3}{c^2} f(k) d\omega \left(2\pi \int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta d\theta \right) \end{aligned}$$

$$\mathcal{P}_e(\omega) d\omega = a(\omega) \frac{2\pi\hbar\omega^3}{c^2} f(k) d\omega \quad (9.15.11)$$

$$\mathcal{P}_e(\omega) d\omega = a(\omega) \left[\frac{1}{4} c \bar{u}(\omega) d\omega \right] \quad (9.15.12)$$

$$\mathcal{P}_e(\omega) d\omega = a(\omega) \frac{\hbar}{4\pi^2 c^2} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (9.15.13)$$

☞ (9.13.9)와 (9.13.10)의 결과로부터

⊙ $a(\omega) = 1$; 흑체 \rightarrow 흑체복사의 스펙트럼 분포에 대한 Planck 법칙

$$\bar{u}(\omega; T) d\omega = [2f(k)(4\pi k^2 dk)](\hbar\omega) = \frac{8\pi\hbar}{c^3} f(k) \omega^3 d\omega \quad (9.13.9)$$

$$\bar{u}(\omega; T) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (9.13.10)$$

총 일률 $\mathcal{P}_e^{(0)}$

$$\mathcal{P}_e^{(0)} = a \left(\frac{1}{4} c \bar{u}_0 \right) = a(\sigma T^4) ; \text{ Stefan-Boltzmann 법칙}$$

$$\sigma \equiv \frac{\pi^2}{60} \frac{k^4}{c^2 \hbar^3} ; \text{ Stefan-Boltzmann 상수}$$

$$\sigma = (5.6697 \pm 0.0029) \times 10^{-5} \text{ erg sec}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ deg}^{-4}$$

금속에서의 전도전자

9.16 Fermi-Dirac 분포의 결과

- ☞ 금속의 전도전자들 사이의 상호작용은 무시 가능 → 이상기체
- ☞ 금속내의 농도가 너무 높아 고전통계 근사로는 취급불가
- ☞ 반드시 Fermi-Dirac 통계의 사용

s 상태의 평균 입자수

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta\epsilon_s} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} + 1}$$

$$\mu \equiv -\frac{\alpha}{\beta} = -kT\alpha \quad ; \text{ Fermi energy}$$

α 와 μ 는 다음 조건에 의해 결정된다.

$$\sum_s \bar{n}_s = \sum_s \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} + 1} = N \quad (9.16.3)$$

- ☞ μ 는 온도의 함수

Fermi 함수

$$F(\epsilon) \equiv \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \quad (9.16.4)$$

If $\beta\mu \ll 0$, then $e^{\beta(\epsilon - \mu)} \gg 1 \Rightarrow$ Maxwell-Boltzmann 분포

반대의 극한의 경우

$$\beta\mu = \frac{\mu}{kT} \gg 1 \quad (9.16.5)$$

If $\epsilon \ll \mu$, then $\beta(\epsilon - \mu) \ll 0$ so that

$$F(\epsilon) = 1$$

If $\epsilon \gg \mu$, then $\beta(\epsilon - \mu) \gg 0$ so that

$$F(\epsilon) = e^{\beta(\mu - \epsilon)}$$

- ☞ 고전적 Boltzmann 분포처럼 떨어진다.

If $\epsilon = \mu$, then $F = \frac{1}{2}$

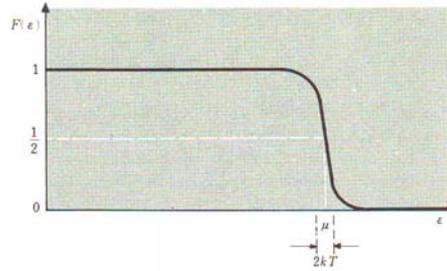


Fig. 9·16·1 The Fermi function at a finite temperature T .

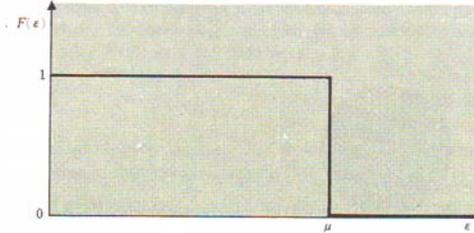


Fig. 9·16·2 The Fermi function at $T = 0$.

Fermi energy $\mu = \mu_0$ at $T = 0$

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$T = 0$ 에서는 페르미 에너지까지 모든 낮은 에너지는 채워진다.

$$2 \frac{V}{(2\pi)^3} \left(\frac{4}{3} \pi k_F^3 \right) = N$$

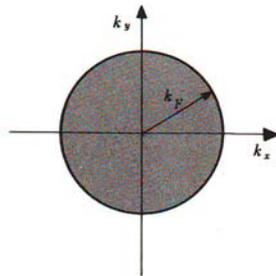


Fig. 9·16·3 The Fermi sphere in κ space. At $T = 0$ all states with $\kappa < \kappa_F$ are completely occupied by particles, those with $\kappa > \kappa_F$ are completely empty.

$$p_F = \hbar k_F$$

$$\mu_0 = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

$$2 \frac{V}{(2\pi)^3} \left(\frac{4}{3} \pi k_F^3 \right) = N$$

$$\blacktriangleright k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}$$

$$\lambda_F \equiv \frac{2\pi}{k_F} = \frac{2\pi}{(3\pi^2)^{1/3}} \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3}$$

☞ de Broglie 파장은 입자간 간격 $(V/N)^{1/3}$ order

☞ at $T = 0$, $\lambda = 2\pi k^{-1} > \lambda_F$ 은 모두 채워지고

☞ $\lambda < \lambda_F$ 의 모든 상태는 비어있다.

$T = 0$ 에서의 Fermi energy

$$\mu_0 = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (9.16.10)$$

구리의 Fermi energy

at $T=0$

$$\frac{N_a}{V} = 8.4 \times 10^{22} \text{ electrons/cm}^3, \quad m \approx 10^{-27} \text{ g}$$

$$T_F \equiv \frac{\mu_0}{k} \approx 80,000 \text{ }^\circ\text{K} ; \text{ Fermi 온도}$$

$$kT \ll \mu \text{ at room temperature}$$

$$\mu \approx \mu_0$$

☞ 상온에서의 Fermi energy는 0K의 값과 크게 다르지 않다.

전도전자의 비열에의 기여

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V$$

전자가 MB 통계를 만족한다면 모든 전자에 대해 $F \propto e^{-\beta\epsilon}$

$$\bar{E} = \frac{3}{2} NkT \quad \text{and} \quad C_V = \frac{3}{2} Nk$$

FD 분포에 의한 비열기여

☞ Fermi energy 근방에서 kT order의 좁은 영역의 전자만이 비열에 기여한다.

☞ 이 영역의 전자는 $\frac{3}{2}k$ 정도의 비열을 갖는다.

$$N_{eff} \approx \rho(\mu) kT$$

비열은

$$C_V \approx N_{eff} \left(\frac{3}{2} k \right) \approx \frac{3}{2} k^2 \rho(\mu) T$$

더욱 거친 근사 ; 전체 전도전자중 FD 분포의 꼬리 영역의 전자, kT/μ 에만 에너지가 분배되어

$$N_{eff} \approx \left(\frac{kT}{\mu} \right) N C_V \approx \frac{3}{2} Nk \left(\frac{kT}{\mu} \right) = \nu \frac{3}{2} R \left(\frac{T}{T_F} \right) \quad (9.16.17)$$

☞ $T/T_F \ll 1$ 이므로 고전적 비열 $(3/2)R$ 에 비해 훨씬 적다.

☞ 도체의 비열이 부도체의 비열과 크게 다르지 않다.

전자의 비열

$$c_V^{(e)} = \gamma T \quad (9.16.18)$$

상온에서는 격자의 비열 $c_V^{(L)}$ 에 의해 완전히 가려진다.

극 저온에서

$$c_V^{(L)} = AT^3$$

☞ 전자의 기여에 비해 훨씬 빠른 속도로 '0'에 접근한다.

☞ 극 저온의 비열 측정에 의해 전자의 비열의 온도 의존성을 조사할 수 있다.

저온에서의 비열

$$c_V = c_V^{(e)} + c_V^{(L)} = \gamma T + AT^3$$

$$\frac{c_V}{T} = \gamma + AT^2$$

☞ T^2 에 대해 c_V/T 를 도표로 그리면 직선을 만족하고 절편(외삽에 의한)이 γ 이다.

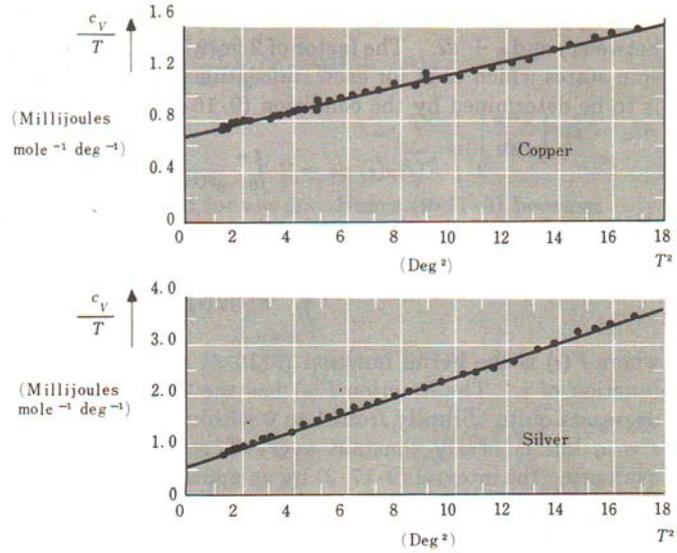


Fig. 9.16.4 The measured specific heat c_V for copper and silver presented in plots of c_V/T versus T^2 (after Corak, Garfunkel, Satterthwaite, and Wexler, *Phys. Rev.*, vol. 98, p. 1699 (1955)).

9.17 전자에 의한 비열의 정량적 계산

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} k^2 \frac{N}{\mu_0} T = \frac{\pi^2}{2} k N \frac{kT}{\mu_0} \quad (9.17.23)$$

$$c_V = \frac{3}{2} R \left(\frac{\pi^2}{3} \frac{kT}{p u_0} \right) \quad (9.17.24)$$