제6장 통계역학의 기본적인 방법과 결과

§목표

1. 물리적으로 흥미로운 다양한 상황에 대한 일반적인 통계적 기술 방법
2. 계의 미시적 성질로부터 거시적 양(엔트로피, 비열 등)을 계산하는 실질적 방법을 기술

물리적으로 흥미 있는 상황의 앙상블로 표현

6.1 고립계

조건(condition) : 고려대상 계의 물리적 상황에 대한 정보 (예) 고립계

⊙ **고립계 :** $A^{(0)} = A + A'$

N : 입자 수

V 부피. 단 하나의 외부 변수

$E \sim E + \delta E$: 내부 에너지

☑ 통계역학의 기본 가설

: $E < E_r < E + \delta E$ 을 만족하는 모든 미시상태 r은 동일한 확률로 분포

$$P_r = \begin{cases} C & \text{if } E < E_r < E + \delta E \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \qquad (6.1.1)$$

$\sum P_r = 1$: 정규화 조건

☑ microcanonical ensemble

ⅰ 식(6.1.1)에 의해 확률이 결정되는 ensemble

ⅱ 평형상태에 있는 고립계는 식(6.1.1)의 확률을 만족하는 계들 즉, microcanonical ensemble로 구성된다.

6.2 열 저장체와 상호작용하는 계

$A^{(0)} = A + A'$: 고립계

A : small system. be in the 'one' definite state r(특정 하나의 상태 r)

A' : reservoir(열 저장체)

☞ $A \ll A'$

※질문 : 평형일 때, '특정' 미시 상태 $r(E_r)$에 A가 있을 확률 P_r은 얼마인가?

$E^{(0)} \sim E^{(0)} + \delta E$

$E^{(0)} = E_r + E'$

☑ A가 특정 r상태일 때 $A^{(0)}$의 가능 상태는 A'가 $E' = E^{(0)} - E_r$의 에너지를 가질 때의 가능상태이다.

$P_r = C'\Omega'(E^{(0)} - E_r)$ $\qquad$ C' : r에 무관한 상수

$\sum_r P_r = 1$: 확률의 규격화

$E_r \ll E^{(0)}$ 이므로 $E' \simeq E^{(0)}$ $\quad (E_r \simeq 0)$

$$\ln \Omega'(E^{(0)} - E_r) = \ln \Omega'(E^{(0)}) - \left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'}\right]_0 E_r \cdots$$

$$\left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'}\right]_0 \equiv \beta \qquad : A'\text{의 온도}\left(= \frac{1}{kT} = \text{일정}\right)$$

✓ $E_r \ll E'$이므로 A'가 소량의 에너지를 A에 주어도 온도는 변하지 않는다.

$|E_r| \ll 1$ 이면 E_r의 1차 항까지 근사 가능

$$\ln\Omega'(E^{(0)}-E_r) = \ln\Omega'(E^{(0)}) - \beta E_r \quad \text{혹은}$$

$$\Omega'(E^{(0)}-E_r) = \Omega'(E^{(0)})e^{-\beta E_r}$$

Since $\Omega'(E^{(0)}) = \text{constant}$

$$P_r = Ce^{-\beta E_r} \qquad (6.2.7)$$

$$\sum_r P_r = C\sum_r e^{-\beta E_r} \quad \text{이므로}$$

$$C^{-1} = \sum_r e^{-\beta E_r}$$: normalization condition

☞ $e^{-\beta E_r}$: Boltzmann factor

✓ 식(6.2.7)을 canonical distribution

✓ canonical ensemble : 확률분포가 식(6.2.7)로 주어지는 계의 ensemble

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \qquad (6.2.8)$$

✓ 식(6.2.7)과 $\Omega(E) \propto E^f$ (E의 증가함수)는 서로 모순되지 않는가?

i 식(6.2.7)은 $\Omega'(E')$으로부터 얻은 결과

ii E_r이 크지면 E'는 작아지므로 $\Omega'(E')$는 감소

→ 모순 없음

Example A simple numerical illustration is provided by Fig. 6·2·1 where the bar graphs show the number of states accessible to A and A' for various values of their respective energies. Assume that the total energy of the combined system is known to be 1007. Suppose that A is in one of its states, call it r, of energy 6. Then the energy of the reservoir A' must be 1001 so that it can be in any one of 400,000 possible states. In an ensemble

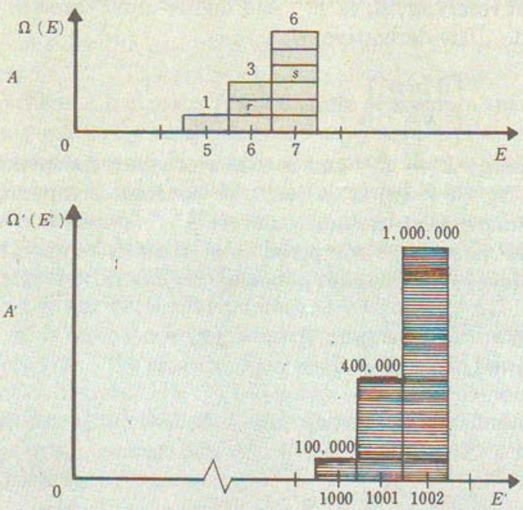


Fig. 6·2·1 Schematic illustration (not drawn to scale) showing the number of states accessible to a system A and to a heat reservoir A' as a function of their respective energies. (The energy scale is in terms of an arbitrary unit.)

☑ A의 에너지가 $E < E_r < E + \delta E$ 일 때의 확률

$$P(E) = \sum_r P_r \qquad (\neq 1\text{임에 유의 왜?})$$

$|\delta E| \ll 1$ 이면 $E_r \simeq E$

$\Omega(E)$: $E_r \simeq E$ 인 미시상태의 수

$E_r \simeq E$ 인 미시상태는 동일한 가중치(확률분포)를 가지므로

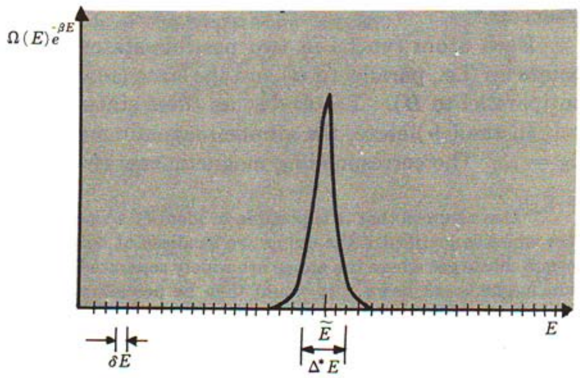
$$P(E) = C\,\Omega(E)\,e^{-\beta E} \qquad (6.2.9)$$

☞ $\Omega(E)$: E에 대해서 빠르게 증가

☞ $e^{-\beta E}$: E에 대해서 빠르게 감소

✓ 식(6.2.9)는 극대 값을 갖는다.

✓ A가 클수록 $P(E)$의 극대 값은 더욱 예리하게(shaper) 된다.



☑ 평균값

✓ 확률분포 (6.2.7)로부터 다양한 평균값이 구해진다.

$$\bar{y} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} y_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}}$$

☞ y_r : r 상태에서 변수 y의 값

6.3 정준분포의 간단한 응용

⊙ Paramagnetism(상자성)

N_0 : 단위부피당의 자기 원자의 수

$\vec{H}$: 외부 자기장

μ : 원자의 자기모멘트

§ 양자역학 : 전자의 스핀은 외부 자기장과 동일 혹은 반대방향으로 정렬.

☑ 원자의 평균 자기모멘트 $\overline{\mu}_H$

작은 계(small system), A를 단 하나의 원자(a single atom)로 가정한다.

자기 상호작용 에너지 $U_H = -\vec{\mu}\cdot\vec{H}$

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m_e} g\vec{S} \qquad (\vec{S} : \text{스핀 각운동량})$$

g : Lande g-factor ($g_e = 2,\ g_p = 2.79, g_n = -1.91$)

q : 입자의 전하

m : 입자의 질량

(+)상태 : $\vec{\mu}$와 $\vec{H}$가 같은 방향

$$\epsilon_+ = -\mu H \quad \rightarrow \quad P_+ = Ce^{-\beta\epsilon_+} = Ce^{\beta\mu H}$$

(-)상태 : $\vec{\mu}$와 $\vec{H}$가 반대 방향

$$\epsilon_- = \mu H \quad \rightarrow \quad P_- = Ce^{-\beta\epsilon_-} = Ce^{-\beta\mu H}$$

평균 자기모멘트

$$\overline{\mu}_H = \frac{P_+(\mu) + P_-(-\mu)}{P_+ + P_-} = \mu\frac{e^{\beta\mu H} - e^{-\beta\mu H}}{e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}}$$

$$\overline{\mu}_H = \mu\tanh\frac{\mu H}{kT}$$

☑ ※자화율

$\overline{M}_0 = N_0\,\overline{\mu}_H$: magnetization, 단위부피당의 마크네틱 모멘트

$y = \beta\mu H = \dfrac{\mu H}{kT}$ 라 하면 $\overline{M}_0 = N_0\mu\tanh y$

$$\tanh y \equiv \frac{e^y - e^{-y}}{e^y + e^{-y}}$$

for $y \ll 1$, $e^y \simeq 1 + y$, $e^{-y} \simeq 1 - y \quad \rightarrow \quad \tanh y = y$

$$\overline{M}_0 \simeq N_0\mu y = N_0\mu^2 H/kT = \chi H$$

$\chi = \dfrac{N_0\mu^2}{kT}$: 물질의 자기 투자율(magnetic susceptibility), Curie's law

for $y \gg 1$ 이면 $\sinh y \simeq \cosh y$, $\tanh y \simeq 1$

$$\overline{M}_0 \rightarrow N_0\mu$$

✓ 포화자화 : 최대 자화, 모든 magnetic moment가 한 방향으로 배열한다.

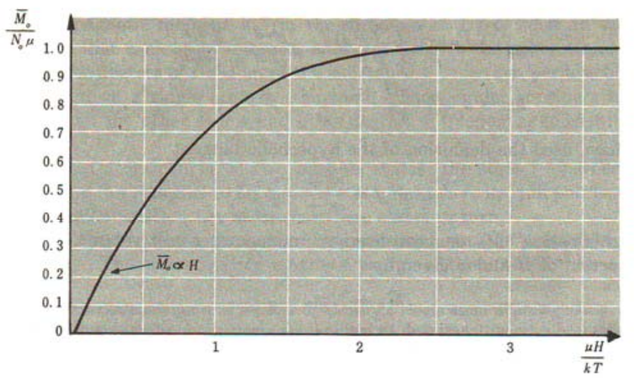


Fig. 6·3·1 Dependence of the magnetization $\bar{M}_0$ on magnetic field H and temperature T for noninteracting magnetic atoms of spin $\frac{1}{2}$ and magnetic moment μ.

⊙ 이상기체 분자 : T, V, 단원자 이상기체

매우 희박하여 분자 간 상호작용은 매우 약하여 고려하지 않음

A; 특정 한 분자에 대해서 고려한다.

A'; 열원, 나머지 분자들, 온도 T

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\frac{p^2}{m}$$

한 분자의 위치 : $\vec{r} \sim \vec{r} + d\vec{r}$, 운동량; $\vec{p} \sim \vec{p} + d\vec{p}$

이때 phase space에서의 체적은

$$d^3\vec{r}d^3\vec{p} = dxdydzdp_xdp_ydp_z$$

이 특정 cell에서 입자를 발견할 확률은

$$P(\vec{r}, \vec{p})d^3\vec{r}d^3\vec{p} \propto \left(\frac{d^3\vec{r}d^3\vec{p}}{h_0^3}\right)e^{-\beta(p^2/2m)}$$

운동량 $\vec{p} \sim \vec{p} + d\vec{p}$ 일 확률은

$$P(\vec{p})d^3\vec{p} = \int_{(r)} P(\vec{r}, \vec{p})d^3\vec{r}d^3\vec{p} \propto e^{-\beta(p^2/2m)}d^3\vec{p}$$

속도 $\vec{v}$에 대한 표현

$$\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m} \text{ 이므로 } \quad d^3p = md^3v$$

분자가 $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$ 에서 발견할 확률 $P'(\vec{v})$

$$P'(\vec{v})d^3\vec{v} = P(\vec{p})d^3\vec{p} = Ce^{-\beta mv^2/2}d^3\vec{v} \tag{6.3.13}$$

☞ Maxwell distribution of molecular velocities

※※※※$g(v)dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}v^2e^{-mv^2/2kT}dv$: 속력분포함수※※※

⊙ 중력장내의 이상기체

$-z$방향의 균일 중력장이 작용하는 이상기체

$$E = \frac{P^2}{2m} + mgz$$

$$\begin{aligned} P(\vec{r},\vec{p})d^3\vec{r}d^3\vec{p} &\propto \frac{d^3\vec{r}d^3\vec{p}}{h_0^3}e^{-\beta[p^2/2m + mgz]} \\ &\propto d^3\vec{r}d^3\vec{p}e^{-\beta(p^2/2m)}e^{-\beta mgz} \end{aligned}$$

$\vec{p} \sim \vec{p} + d\vec{p}$의 운동량을 갖는 분자의 확률

$$P(\vec{p})d^3\vec{p} = \int_{(r)} P(\vec{r},\vec{p})d^3\vec{r}d^3\vec{p}$$

$$P(\vec{p})d^3\vec{p} = Ce^{-\beta(p^2/2m)}d^3\vec{p}$$

운동량의 분포는 중력이 없는 경우와 동일하다.

$P(z)dz$: 입자의 위치가 $z \sim z + dz$일 확률

$$P(z)dz = \int_{(x,y)}\int_{(p)} P(\vec{r},\vec{p})d^3\vec{r}d^3\vec{p} \propto e^{-\beta mgz}dz$$

$$P(z)dz = C'e^{-\beta mgz}dz$$

$$P(z) = P(0)e^{-mgz/kT}$$

☞ 대기의 법칙; 지표면 근처에서 온도가 일정한 대기의 밀도의 변화. 실제 온도는 일정하지 않다.

☞ 분자를 발견한 확률은 높이에 따라 지수 함수적으로 감소

6.4 평균에너지 값이 주어진 계

입자 수 N, 부피 V인 계의 정보가 평균에너지 $\overline{E}$만 주어진 계

E_r : 계 A가 상태 r에 있을 때의 에너지

a : 계의 ensemble의 수, a_r : r상태에 있는 계의 수

☑ 평균에너지

$$\overline{E}=\frac{1}{a}\sum_s a_s E_s$$

$$\rightarrow \sum_s a_s E_s = a\overline{E}$$

$a\overline{E}-E_r$: 한 계가 상태 r에 있으면 나머지 $a-1$ 개의 계가 갖는 에너지

$\rightarrow$ $a-1$ 개의 계가 있을 수 있는 상태수 $\Phi(a\overline{E}-E_r)$

$a\overline{E}\gg E_r$ 이면

$$\ln\Phi(a\overline{E}-E_r)\simeq\ln\Phi(a\overline{E})-\left(\frac{\partial}{\partial E'}\ln\Phi\right)_0 E_r$$

$$\rightarrow P_r\propto\Phi(a\overline{E}-E_r)\propto e^{-\beta E_r} \qquad (6.4.2)$$

☞ $\left(\beta=\left(\dfrac{\partial}{\partial E'}\ln\Phi\right)_0\right)$ ***

$$\overline{E}=\frac{\sum_r E_r e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad : \text{평균에너지} \qquad (6.4.3)$$

✓ 정준분포 식(6.4.2)는 열원과 '열 접촉하고 있는 계'의 경우와 '평균에너지가 고정'된 계의 경우 모두 성립하지만....

✓ 열원과 접촉하고 있는 경우 $\beta=(\partial\ln\Phi/\partial E')=1/kT$로서 열원의 온도 변수를 나타내지만

✓ 평균에너지가 고정된 계의 경우의 $\beta=(\partial\ln\Phi/\partial E')$는 계의 평균에너지가 식(6.4.3)으로 성립하기위해, 식(6.4.3)으로부터 '구해져야할 변수'이다.

✓ 즉 ***은 온도 변수와 관계가 없다.

6.5 Canonical ensemble에서 평균값 계산

A가 열원과 접촉하고 있거나, 계의 평균에너지가 알려진 경우 ensemble의 통계적 분포는 $\rightarrow$ canonical distribution

$$P_r = Ce^{-\beta E_r}=\frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}$$

평균에너지는

$$\overline{E}=\frac{\sum_r e^{-\beta E_r}E_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \qquad (6.5.2)$$

식(6.5.2)의 분자는

$$\sum_r e^{-\beta E_r} E_r = -\sum_r \frac{\partial}{\partial\beta}(e^{-\beta E_r}) = -\frac{\partial}{\partial\beta} Z$$

$Z = \sum_r e^{-\beta E_r}$: partition function(분배함수) (6.5.3)

따라서 평균에너지는

$$\overline{E} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta} \tag{6.5.4}$$

$\overline{(\Delta E)^2} \equiv \overline{(E-\overline{E})^2} = \overline{E^2 - 2\overline{E}E + \overline{E}^2} = \overline{E^2} - \overline{E}^2$은 (6.5.5)

$$\overline{E^2} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} E_r^2}{\sum_r e^{-\beta E_r}}$$

그런데 $\sum_r e^{-\beta E_r} E_r^2 = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\sum_r e^{-\beta E_r} E_r\right) = \left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right)^2 \left(\sum_r e^{-\beta E_r}\right)$

따라서

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial\beta^2}$$

$$\overline{E^2} = \frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta}\right) + \frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial\beta}\right)^2 = -\frac{\partial\overline{E}}{\partial\beta} + \overline{E}^2$$

따라서 (6.5.5)는

$$\overline{(\Delta E)^2} = -\frac{\partial\overline{E}}{\partial\beta} = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial\beta^2} \tag{6.5.8}$$

✓ $\overline{(\Delta E)^2} > 0$이므로 $\partial\overline{E}/\partial\beta \le 0$ (or $\partial\overline{E}/\partial T \ge 0$)

유일한 외부변수 x에 대해 준정적 변화

$$x \rightarrow x + dx$$

$\Delta_x E_r$: x의 변화에 따른 E_r의 변화량

$$\Delta_x E_r = \frac{\partial E_r}{\partial x} dx$$

$$\left.\begin{array}{ll} (2.9.5) & đW = \sum_\alpha \overline{X}_\alpha dx_\alpha \\ (2.9.6) & \overline{X}_\alpha \equiv -\overline{\dfrac{\partial E_r}{\partial x_\alpha}} \end{array}\right\} \text{로부터}$$

$$đW = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r}\left(-\frac{\partial E_r}{\partial x} dx\right)}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \tag{6.5.9}$$

$$\sum e^{-\beta E_r}\frac{\partial E_r}{\partial x} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial x}\left(\sum_r e^{-\beta E_r}\right) = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial Z}{\partial x} \tag{6.5.10}$$

(6.5.9)는

$$đW = \frac{1}{\beta Z}\frac{\partial Z}{\partial x}dx = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial x}dx = \overline{X}dx$$

$$\overline{X} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial x} \tag{6.5.11}$$

[보기] $x = V$ 이면 $\overline{X} = \overline{p}$

$$\overline{p} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z \qquad (6.5.12)$$

☑ 비교

$\beta \equiv \frac{\partial}{\partial E}\ln \Omega$, $\overline{X} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial x}\ln Z$와 유사한 결과

그런데 무었이 다른가?

$\Omega(E)$: $E \sim E + \delta E$의 상태수. 실제 계산이 쉽지 않음

$Z = \sum_r e^{-\beta E_r}$: 에너지 값에 제한 없이 알려진 모든 E_r에 대해 합산.

☞ E_r만 알려지면 계산 방법과 과정은 매우 구체적이고 명쾌함

6.6 열역학과의 관계

⊙ **모든 중요한 물리량들이 ($\ln Z$)의 항으로 완전히 기술된다.**

⇒ $\overline{E}$와 $đW$가 $\ln Z$로 기술됨 → $d\overline{E}$ 와 $đW$가 곧 바로 연결됨

$E_r = E_r(x)$ 이면 $Z = Z(\beta, x)$

$$d\ln Z = \frac{\partial}{\partial x}\ln Z\, dx + \frac{\partial}{\partial \beta}\ln Z\, d\beta$$

※변화가 아주 천천히 진행되어 매 순간 평형상태에 있으며 따라서 매 순간 계를 정준분포로 나타낼 수 있으면

$\frac{\partial}{\partial x}\ln Z = \beta\overline{X}$, $\frac{\partial}{\partial \beta}\ln Z = -\overline{E}$ 이므로

$$\begin{aligned} d\ln Z &= \beta\overline{X}dx - \overline{E}d\beta = \beta đW - \overline{E}d\beta \\ &= \beta đW - d(\overline{E}\beta) + \beta d\overline{E} \\ &= \frac{1}{kT}(đW + d\overline{E}) - d(\overline{E}\beta) \\ &= \frac{1}{kT}đQ - d(\overline{E}\beta) \\ &= d\left(\frac{S}{k} - \beta\overline{E}\right) \end{aligned}$$

$$\rightarrow \quad S \equiv k(\ln Z + \beta\overline{E}) \qquad (6.6.5)$$

⊙ $S = k(\ln Z + \beta\overline{E})$ 와 $S = k\ln\Omega(\overline{E})$**의 동등성**

✓ single state E_r은 많은 상태들이 같은 에너지를 갖는다면

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_E e^{-\beta E}\Omega(E)$$

✓ E가 증가함에 따라 : $\Omega(E)$는 매우 빠르게 증가, $e^{-\beta E}$는 매우 빠르게 감소

→ $e^{-\beta E}\Omega(E)$: $E = \widetilde{E}(\simeq \overline{E})$에서 예리한 최댓값을 가지므로

$$Z \simeq e^{-\beta\overline{E}}\Omega(\overline{E})\frac{\Delta^*\overline{E}}{\delta E}$$ ($\Delta^*\overline{E}$ 에 포함된 간격 δE인 에너지의 상태수)

☞ $\Delta^* E$: $\overline{E}$근방의 선폭

$$\ln Z = \ln\Omega(\overline{E}) - \beta\overline{E} + \ln\frac{\Delta^* E}{\delta E} \simeq \ln\Omega(\overline{E}) - \beta\overline{E}$$

$$\rightarrow \quad k(\ln Z + \beta\overline{E}) \simeq k\ln\Omega(\overline{E})$$

$k\beta = T^{-1}$이므로

$$TS = kT\ln Z + \overline{E} \quad \text{or}$$

$$F \equiv \overline{E} - TS = -kT\ln Z$$: Helmholtz free energy

⊙ $T \to 0$ $(\beta \to \infty)$**의 극한**

$$Z \to \Omega_0 e^{-\beta E_0}$$

✓ E_0 : 바닥상태의 에너지, Ω_0 : 바닥에너지의 상태수

$$S = k[\ln Z + \beta E_0] = k[(\ln \Omega_0 - \beta E_0) + \beta E_0] = k \ln \Omega_0$$

☞ 열역학 제3법칙

⊙ **두 계로 이루어진 복합계**

$A^{(0)} = A + A'$: 고립계

두 계가 약하게 상호작용하면 상호작용에너지는 거의 무시가능

E_r : A(상태 r)의 에너지

E_s' : A'(상태 s')의 에너지

$\to E_{rs}^{(0)} = E_r + E_s'$

$A^{(0)}$의 분배함수는

$$Z^{(0)} = \sum_{r,s} e^{-\beta E_{r,s}^{(0)}} = \sum_{r,s} e^{-\beta(E_r + E_s')}$$
$$= \left(\sum_r e^{-\beta E_r}\right)\left(\sum_s e^{-\beta E_s'}\right) = ZZ'$$

☞ 동일한 β임에 주의

$$\ln Z^{(0)} = \ln Z + \ln Z'$$

또한 $\overline{E}^{(0)} = \overline{E} + \overline{E}'$ 이므로

$$S^{(0)} = k[\ln Z^{(0)} + \beta \overline{E}^{(0)}]$$
$$= k[\ln Z + \ln Z' + \beta(\overline{E} + \overline{E}')]$$

$S^{(0)} = S + S'$: 엔트로피는 크기 변수

⊙ A와 A'의 **온도가 다를 때**

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}, \quad P_s = \frac{e^{-\beta' E_s'}}{\sum_s e^{-\beta' E_s'}}$$

두 계가 열 접촉을 하고 있으나 약한 상호작용을 하고 있어서 각각의 확률은 독립이라면

$$P_{rs} = P_r P_s = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \frac{e^{-\beta' E_s'}}{\sum_s e^{-\beta' E_s'}} \tag{6.6.17}$$

$\beta = \beta'$ 이면 $P_{rs} = \dfrac{e^{-\beta(E_r + E_s')}}{\sum_{r,s} e^{-\beta(E_r + E_s')}}$ (6.6.18)

✓ 정준분포. $A + A'$가 평형상태를 나타냄

✓ $\beta \neq \beta'$ 이면 (6.6.18)은 정준분포가 아니므로 평형상태가 아님 → 계는 전이관정을 거쳐 식(6.6.18)로 표시되는 평형상태에 이름

⊙ **Partition function의 유용한 점**

$Z=\sum_r e^{-\beta E_r}$: 모든 E_r과 r에 대한 합

Ω : $E \sim E+\delta E$ 에 대한 합

→ Z를 이용하면 엔트로피를 비롯한 각종 물리량의 계산방법이 분명하여 실제 계산이 간단함

⊙ P_r을 이용한 엔트로피의 계산

$$P_r=\frac{e^{-\beta E_r}}{Z} \quad \rightarrow \quad E_r=-\frac{1}{\beta}\ln(P_r Z)$$

$$\begin{aligned} S &= k[\ln Z+\beta\overline{E}]=k[\ln Z+\beta\sum_r E_r P_r] \\ &= k[\ln Z-\sum_r P_r\ln(P_r Z)]=k[\ln Z-\sum_r P_r\ln P_r-\ln Z\sum P_r] \\ &= -k\sum_r P_r\ln P_r \end{aligned}$$

$$\because \quad \sum_r P_r=1$$

※Review points

- ☑ Micro canonical ensemble : Isolated system
- ☑ canonical ensemble : Energy exchange with heat reservoir, external parameters can change
- ☑ 에너지 E_r을 가질 확률

$$P_r \propto e^{-\beta E_r}, \qquad \sum_r P_r=1$$

$$\rightarrow \quad P_r=\frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}$$

- ☑ 평균값

$$\overline{y}=\frac{\sum_r y e^{-\beta E_r}}{\sum e^{-\beta E_r}}$$

- ☑ Partition function

$$Z\equiv\sum_r e^{-\beta E_r}$$

$$\overline{E}=\frac{\sum_r E_r e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z \quad \text{and} \quad \overline{(\Delta E)^2}=-\frac{\partial\overline{E}}{\partial\beta}=\frac{\partial^2\ln Z}{\partial\beta^2}$$

- ☑ Work

$$đW=\frac{\sum_r e^{-\beta E_r}\left(-\frac{\partial E_r}{\partial x}dx\right)}{\sum_r e^{-\beta E_r}}=\frac{1}{\beta}\frac{\partial\ln Z}{\partial x}dx=\overline{X}dx$$

$$\overline{X}\equiv\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial x}\ln Z \quad \text{: generalized force}$$

$$\overline{p}=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z$$

6.7 근사적 방법에서의 앙상블

⊙ Microcanonical ensemble

Isolated system(N, V, $E \sim E+\delta E$), 평형상태에서 주어진 에너지 영역의 모든 microcanonical ensemble은 같은 확률을 갖는다.

물리량의 평균값

$$\bar{y} = \frac{\sum_r y_r}{\Omega(E)} \qquad (6.7.1)$$

✓ y_r : 계의 에너지가 E_r 일때 단일상태의 물리량 y가 갖는 값

단 $E < E_r < E + E + \delta E$ (6.7.2)

구속조건 (6.7.2)는 $\Omega(E)$의 계산을 매우 어렵게 한다.

※보다 쉬운 접근 방법

⇒ 어떤 거시적 계 A가 열저장체와 열 접촉하여 → 평균 에너지 $\overline{E}$가 주어진 에너지 조건 E가 되도록 조건을 완화한다.

⇒ 정준분포(canonical distribution)을 적용할 수 있어서 에너지가 $E_1 \sim E_1 + \delta E_1$ 사이에서 가질 확률은

$$P(E_1) \propto \Omega(E_1) e^{-\beta E_1} \qquad (6.7.3)$$

⇒ 이 확률은 $\overline{E} = E$에서 매우 예리한 극대 값을 갖는다.

⇒ $\overline{(E_1 - \overline{E})^2}$의 선폭 $\Delta^* E$은

$\Delta^* E / \overline{E}$: order of $f^{-1/2}$

그리고 $\Delta^* E_1 < \delta E$ 이므로 (6.7.2)의 영역 밖의 E_1의 정준분포는 무시할 수 있는 확률이다.

⇒ 따라서 정준분포를 사용하여 평균값을 계산하여도 그 오차는 무시할 수 있을 정도이다.

$$\bar{y} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} y_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \qquad (6.7.4)$$

✓ 구속조건을 신경 쓸 필요 없이 모든 상태에 대해 summation하여도 된다.

✓ (6.7.1)의 계산적 어려움을 극복한다.

✓ 요지 : canonical ensemble 은 microcanonical ensemble의 근사로 충분하다.

6.9 Grand canonical and other ensemble

열저장체와 열 접촉하고 있는 계 : 에너지뿐만 아니라 입자들도 교환

$A'(E', N')$: 저장체, $A(E, N)$: 물리계

$E + E' = E^{(0)}$: constant

$N + N' = N^{(0)}$: constant $\qquad (N' \gg N)$

$P_r(E_r, N_r) \propto \Omega'(E^{(0)} - E_r,\ N^{(0)} - N_r)$

☞ (E_r, N_r)은 단일 상태임을 유의!

$$\ln\Omega'(E^{(0)}-E_r,\ N^{(0)}-N_r)=\ln\Omega'(E^{(0)},N^{(0)})-\left[\frac{\partial\ln\Omega}{\partial E'}\right]_0 E_r-\left[\frac{\partial\ln\Omega}{\partial N'}\right]_0 N_r$$

두 개의 상수

$$\beta\equiv\left[\frac{\partial\ln\Omega}{\partial E'}\right]_0 \quad \text{and} \quad \alpha\equiv\left[\frac{\partial\ln\Omega}{\partial N'}\right]_0$$

Then

$$\Omega'(E^{(0)}-E_r,\ N^{(0)}-N_r)=\Omega'(E^{(0)},\ N^{(0)})e^{-\beta E_r-\alpha N_r}$$

$P_r\propto e^{-\beta E_r-\alpha N_r}$: Grand canonical distribution

$$\overline{E}=\frac{\sum_r e^{-\beta E_r-\alpha N_r}E_r}{\sum_r e^{-\beta E_r-\alpha N_r}}$$: 평균에너지

$$\overline{N}=\frac{\sum_r e^{-\beta E_r-\alpha N_r}N_r}{\sum_r e^{-\beta E_r-\alpha N_r}}$$: 평균 입자수