

제13강

분배 함수

이제 열역학과 통계역학 사이의 관계를 이어주는
분배 함수partition function에 대해서 살펴봅시다.

본 장에서는 먼저
단일 입자 분배 함수를 살펴봅니다.

큰 그림: 통계역학에서 열역학으로

엔트로피 최대 원리 + 구속조건
constraints/ensembles

큰 그림: 통계역학에서 열역학으로

엔트로피 최대 원리 + 구속조건
constraints/ensembles



볼츠만 인자 $p_j \propto e^{-E_j/kT}$
Boltzmann factor

큰 그림: 통계역학에서 열역학으로

엔트로피 최대 원리 + 구속조건
constraints/ensembles



볼츠만 인자 $p_j \propto e^{-E_j/kT}$
Boltzmann factor



분배 함수 $Z = \sum p_j = e^{-F/kT}$
partition function

큰 그림: 통계역학에서 열역학으로

엔트로피 최대 원리 + 구속조건
constraints/ensembles



볼츠만 인자 $p_j \propto e^{-E_j/kT}$
Boltzmann factor



분배 함수 $Z = \sum p_j = e^{-F/kT}$
partition function



에너지 함수 $F = E - ST$
energy function

몇 가지 간단한 예를 통해
분배 함수를 쓰는 법을 살펴봅시다.

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}} = 2 \cosh \frac{\beta \Delta}{2}$$

2-레벨 시스템:
시스템의 에너지가 $-\frac{\Delta}{2}$ 또는 $\frac{\Delta}{2}$ 인 경우

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

단순조화진동자:
시스템의 에너지가 $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ 인 경우

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}} = \frac{1 - e^{-N\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

N -레벨 시스템:
시스템의 에너지가 $0, \hbar\omega, 2\hbar\omega, \dots, (N-1)\hbar\omega$ 인 경우

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-\beta \hbar^2 J(J+1)/2I}$$

회전 에너지 레벨:

시스템의 에너지가 $E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J + 1)$ 인 경우
 여기에서는 각 레벨의 **겹침**을 고려해야 합니다.

큰 그림: 통계역학에서 열역학으로

엔트로피 최대 원리 + 구속조건
constraints/ensembles



볼츠만 인자 $p_j \propto e^{-E_j/kT}$
Boltzmann factor



분배 함수 $Z = \sum p_j = e^{-F/kT}$
partition function



에너지 함수 $F = E - ST$
energy function

분배 함수로부터 열역학적 양들을 계산할 수 있게 됩니다.

$$E = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = - \frac{d \ln Z}{d\beta}$$

내부 에너지

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i = \frac{E}{T} + k \ln Z$$

엔트로피

$$F = -kT \ln Z$$

헬름홀츠 에너지

$$Z = e^{-\beta F}$$

또는 바른틀 앙상블의 분배함수는 다음과 같이 표현됩니다.

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = kT \left[2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V \right]$$

정적 열용량

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T$$

압력

$$H = E + pV = kT \left[T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \right]$$

엔탈피

$$G = F + pV = kT \left[-\ln Z + V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \right]$$

깁스 에너지

앞에서 구한 예를 적용해서 열역학적 양들을 계산해 봅시다.

$$Z = Z_1^N$$

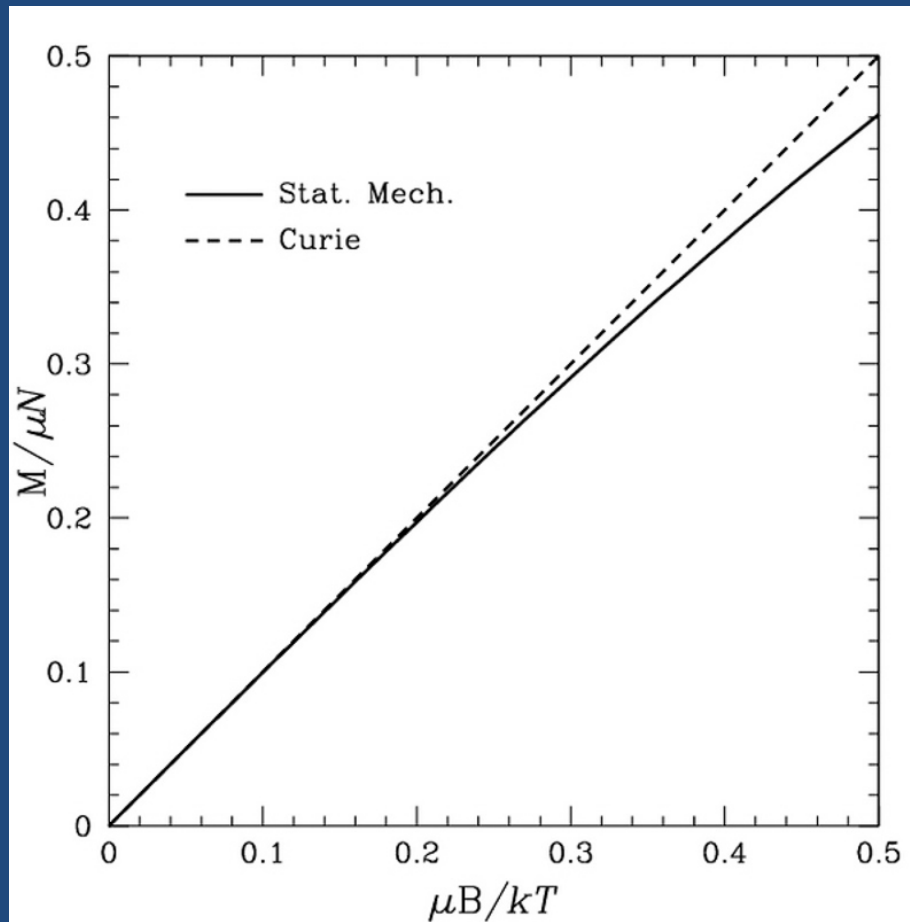
N 개의 독립적인 입자에 대한 분배함수는 위와 같이 됩니다.

$$Z = Z_{vib}Z_{rot}$$

독립적인 모드에 대한 분배함수는 곱으로 표현됩니다.

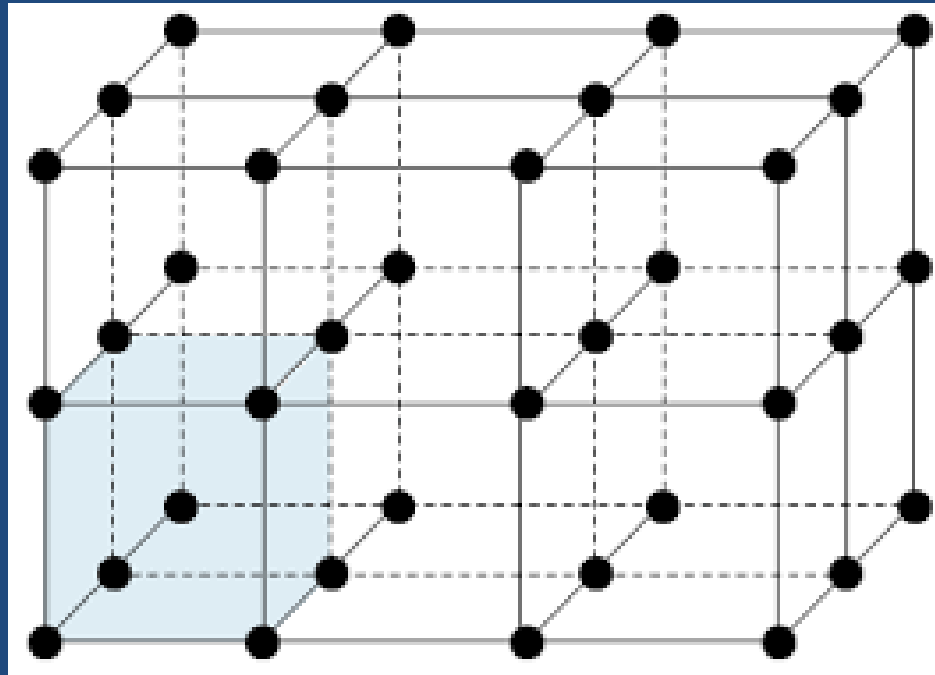
$$Z = (2 \cosh \beta \mu B)^N$$

상자석의 경우에는 서로 상호작용하지 않는
 N 개의 독립적인 스핀으로 생각할 수 있습니다.

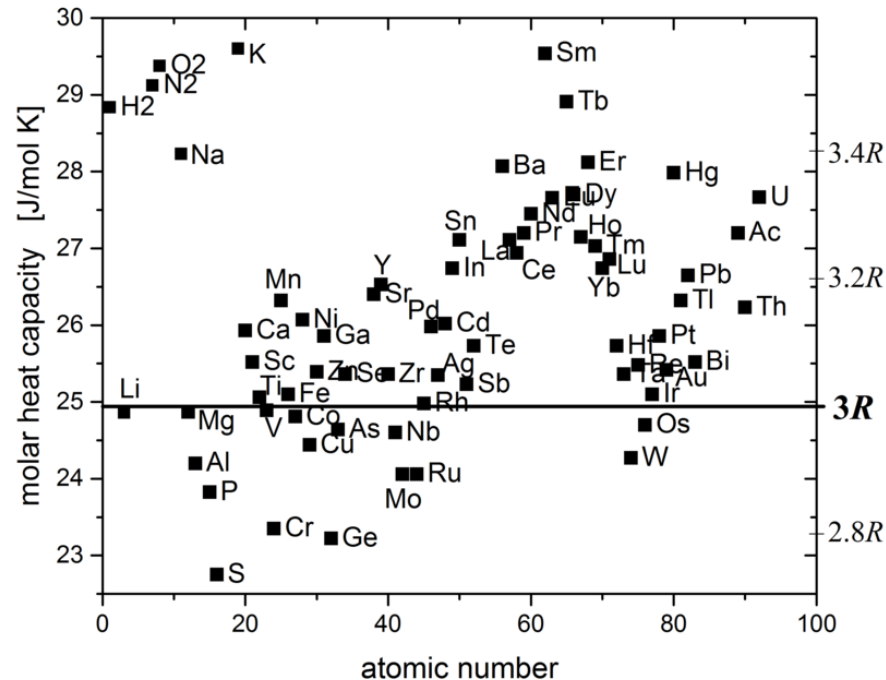


이로부터 퀴리의 법칙을 다시 유도할 수 있습니다.

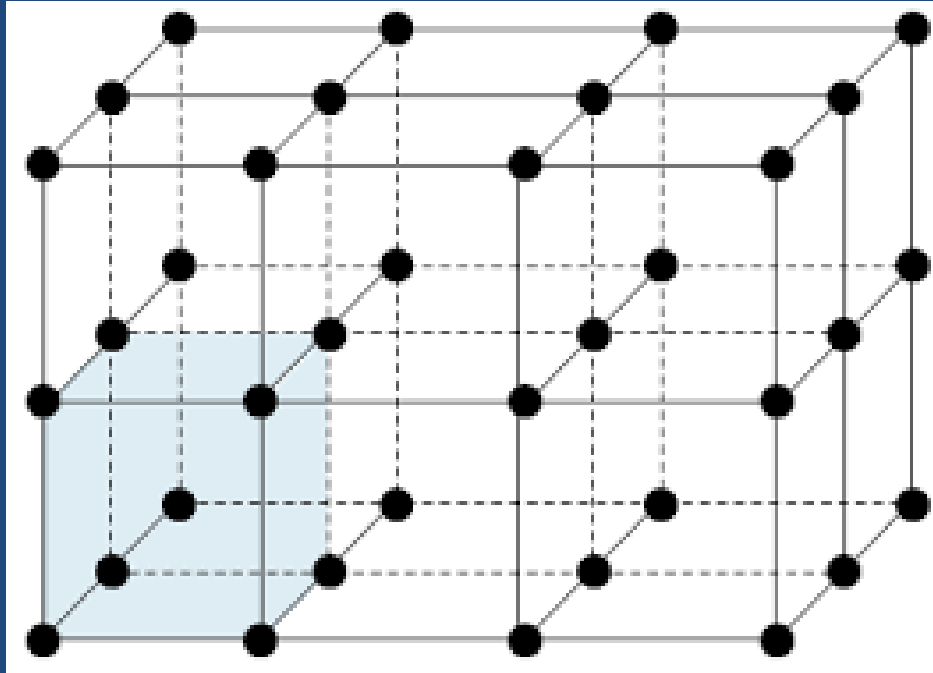
단일입자 분배함수를 확장한 한 가지 예로
포논phonon에 대해 다시 살펴봅시다.



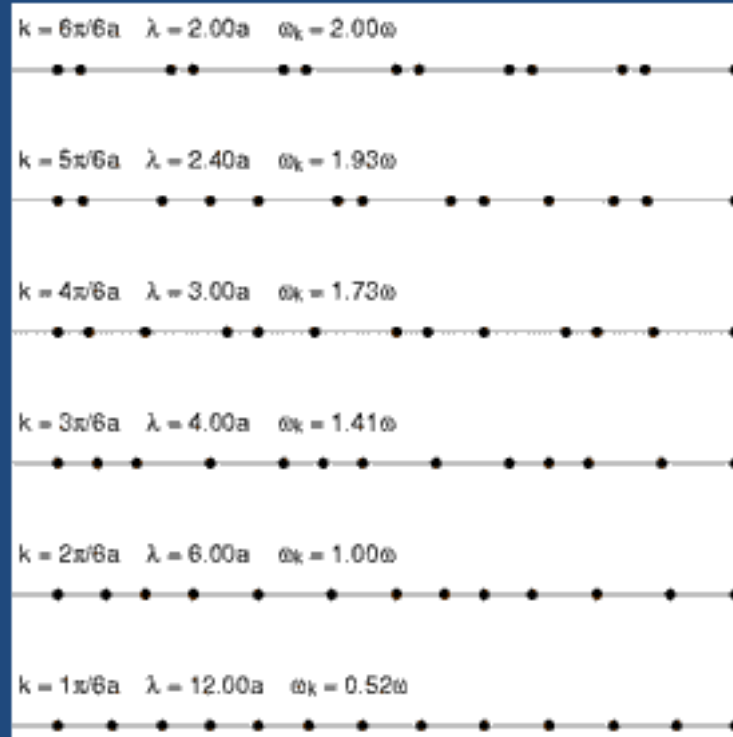
3차원 고체 격자의 경우, 병진 및 회전운동은 없으며
진동은 세 축으로 가능합니다.
따라서 $3 \times 2 = 6$ 의 자유도를 가지게 됩니다.
(딜롱-프티 Dulong-Petit 규칙)



3차원 고체 격자의 경우, 병진 및 회전운동은 없으며
진동은 세 축으로 가능합니다.
따라서 $3 \times 2 = 6$ 의 자유도를 가지게 됩니다.
(딜롱-프티 Dulong-Petit 규칙)



그러나 저온에서는 에너지 등분배가 잘 적용되지 않습니다.
이 때는 어떻게 기술할 수 있을까요?



이것은 양자화된 격자 진동, 즉 **포논**을 도입해서 설명할 수 있습니다.

$$Z = (Z_k)^{3N}$$

$$Z_k = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

아인슈타인 모델: $3N$ 개의 단순조화진동자

$$E = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = 3Nk\Theta \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\Theta/T} - 1} \right)$$

내부에너지는 위와 같이 표현됩니다.
여기에서 $\Theta = \hbar\omega/k$ 로 정의됩니다.

$$E \rightarrow 3NkT$$

$T \rightarrow \infty$

따라서 고온에서는 열용량이 뮐러-프티 규칙을 만족하게 됩니다.

$$\ln Z = \int_0^{\omega_D} (\ln Z_k) g(\omega) d\omega$$

$$Z_k = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

데바이 모델: 아인슈타인 모델을 좀 더 정교하게 만들어
주어진 진동수에 대한 진동 상태의 개수를 $g(\omega)$ 라고 합니다.

여기에서 $\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N$ 이라는 조건이 있습니다.

$$\ln Z = \int_0^{\omega_D} (\ln Z_k) g(\omega) d\omega$$

$$Z_k = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

아인슈타인 모델은 $g(\omega)$ 을 디랙 델타 함수로 생각한
데바이 모델의 한 예가 됩니다.

$$g(\omega)d\omega = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 v^3} d\omega$$

각각의 진동수에 대해 특별한 선호가 존재하지 않는다면,
 $g(\omega)$ 는 위와 같이 주어지게 됩니다.
여기에서 v 는 격자 진동의 속도를 의미합니다.

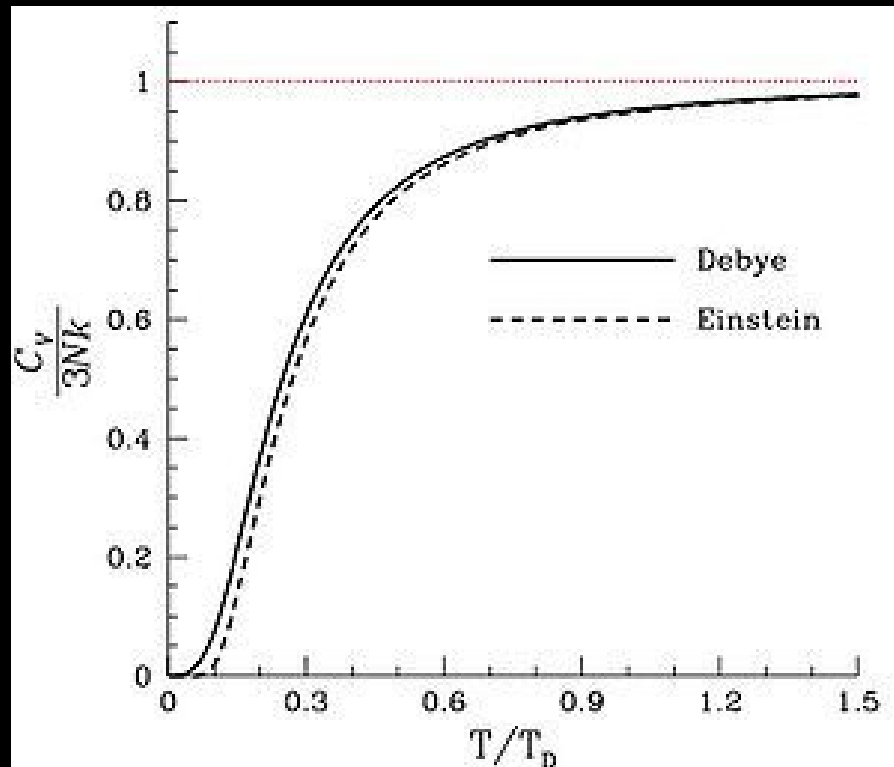
$$C \rightarrow 3R$$

$$T \rightarrow \infty$$

$$C \propto T^3$$

$$T \rightarrow 0$$

데바이 모델의 경우는 **고온**에서는 **딜롱-프티** 규칙을,
저온에서는 T^3 에 **비례**하는 열용량을 보여줍니다.



데바이 모델의 경우는 **고온**에서는 뮐롱-프티 규칙을,
저온에서는 T^3 에 비례하는 열용량을 보여줍니다.

이러한 단일 입자 분배 함수는
여러 개의 입자인 경우로 확대될 수 있습니다.
여기에서 중요한 것은 **중첩도**를 계산하는 것입니다.

감사합니다