報 文

(서울大學校 文理科大學 化學科) (4237. 5. 受理)

1. Canonical Ensemble 로 代表된 系의 에너지 分布則 및 熱力學的狀態量의 導出에關하여

金 舜 敬

A New Method on the Derivation of the Thermodynamical Quantities for a system Represented by the canonical Ensemble.

[Abstract] Fowler obtained thermodynamic quantities assuming the theory which could be derived by representing the system with microcanonical ensemble, in order to introduce the temperatnre T of the system proper, he considered the combined systems which are composed of the system proper and another arbitrary system that is in thermal contact with the former, and represented the combined system by a microcanonical ensemble, here, he used the steepest descent method in his calculation.(2)

This Fowler's treatment is not only unsatisfactory at the point of theoretical view but also he could not make the formulation of free energy of Helmholtz's so that the formula was forced to be assumed.(3)

From the point of Quantum Statistical Mechanical view, the materially closed system which is in a equilibrium state with the temperature T is best represented by canonical ensemble. At the actual derivation of the distribution law and thermodynamic quantities, however, in order to avoid the difficulty of calculation Tolman proceeded his calculation either representing the system proper by the grand-canonical ensemble(4) or adding a certain limitation.(5)

Dept. Chem.,
Coll. of Lib. Arts & Sci.,
Seoul National University.
Shoon-kyung Kim.

I. 序 論

Fowler는 溫度 T인 系의 熱力學的 諸量을 求함에 있어서 爲先 Microcanonical ensemble로서 系를 代表시켰을때 얻어지는 定理(1)를 假定으로 세웠으며, 溫度 T를 導入하기 爲하여는 考察할계는

系 以外에 또 하나의 系와 熱的接觸을 시키고 이두系를 合친것이 Microcanonical ensemble 이 代表할 수있는 條件即 斷熱條件을 滿足한다고生覺 함으로서 計算을 展開하였다. 그때 그가 使用한 計算法으로서 는 steepest descent method 를 使用하였다.(2)

이 Fowler 의 方法은 理論的으로 貧弱한것이며 그의 方法으로서는 Helmholtz 의 Free energy 의 表式을 理論的으로 導出할수는 없고 따라서 假定할수밖에 없었다.(3) 量子統計力學으로 볼때 溫度 T 인 closed system 을 代表하는 ensemble 은 canonical ensemble 인것이다. 그런데 Tolman 은 이와 같은 系의 Energy 分布則 및 熱力學的 諸量을 實際 算出하는데 있어서는 計算의 困難을 除去하기 爲하여 系를 grand canonical ensemble 로서 代表시킴으로서 行하거나(4) 制限된 條件下에 遂行하였다.(5)

著者는 여기서 이와같은 系의 energy 分布則 및 熱力學的 諸量을 算出하는데 있어서 系를 代表하는 ensemble 로서 理論的으로 타당한 canonical ensemble 을 擇하여도 近似計算法으로서 steepest descent method 을 使用하면 上記의 諸量의 算出이 可能함을 밝힐려고 한다。 同時에 이와같이하면 理論的으로 正當할뿐만 아니라 Fowler 가 行한것같은 考察系以外의 系를 더불여 生覺할 必要가 없는 故로 實際의 計算도 훨신 簡單하여진다.

II. 系의 Energy distribution law 와 熱力學的 諸量의 算出

이方法을 說明하기爲하여 實際로 取扱할려는 系는 n 個의 類似한 粒子로서 構成된 系이며 相互作用의 energy 는 無視할수있는 程度로 적다고한다。 各粒子의 Hamiltonian 은 $\mathbb{H}_1, \mathbb{H}_2, \mathbb{H}_3 \cdots\cdots \mathbb{H}_n$ 라고하면 各粒子의 波動方程式은

$$\mathbb{H}_i \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (i=1,2,\cdots\cdots n) \cdots (1)$$

이다。 이때 爲先 計算을 簡單하게하기 爲하여 energy 順位에 degeneracy 가 있으면 適當히 Perturbation term 을 넣어서 degeneracy 가 없어지게 하여두었다고 하자。 (이假定은 後에 除去될것이다) 또 系의 全 Hamiltonian 을 $\mathbb{H}$라하고 粒子의 相互作用의 energy 를 無視한다면

$$\mathbb{H} = \mathbb{H}_1 + \mathbb{H}_2 + \cdots\cdots + \mathbb{H}_n \cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

이고 系의 波動方程式은

$$\mathbb{H} \psi_m = E_m \psi_m \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

으로 주어진다。 Energy 固有値 Em 은

$$E_m = n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \cdots\cdots + n_i + \varepsilon_i + \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (4)$$

으로 주어지며, n_i 는 energy 가 ε_i 인 state 에 들어있는 粒子의 數이고

$$n_1 + n_2 + \cdots\cdots\cdots\cdots = n \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (5)$$

을 滿足한다。 또 波動函數ψ_m 도 各 ε_i 에 들어있는 粒子數 $(n_1, n_2, \cdots\cdots\cdots)$ 을 주면 一義的으로 決定된다。 (ε_i 는 non-degenerated level 임을 注意)。 그런데, particle 의 symmetry properties 에 依하여 n_i 가 取할수있는 값에 制限이 生긴다。 卽 粒子가 電子 或은 奇數個의 物質素粒子로서 構成된 原子, 分子의 경우 (Fermi-Dirac's Case) 에는 n_i 는 0 혹은 1 만이 可能하며, 光子 또는 偶數個의 物質素粒子로서 構成된 原子 分子의 경우 (Bose-Einstein's Case) 에는 n_i 에는 何等의 制限이 없다.

지금 이 系의 溫度를 T 라고하고,

canonical ensemble 로서 代表시키면 이 系가 ψm 라는 狀態에 있을 確率 Pm 은

$$Pm = \exp\{\frac{\phi - Em}{\theta}\} \ : \ \theta = kT \quad \cdots\cdots(6)$$

로서 주어진다. 여기 k 는 Boltzmann's constant 이고, ϕ 는 다음 條件을 滿足하는 常數이다. 即 모든 可能한 狀態에 對하여 確率 Pm 를 合한것은 1 이 되어야 함으로

$$\sum_m Pm = 1,$$

또는

$$e^{-\frac{\phi}{\theta}} = \sum_m e^{-\frac{Em}{\theta}} \ (=Z) \cdots\cdots\cdots(7)$$

이다. $\sum_m e^{-\frac{Em}{\theta}}$ 을 系의 Sum over state 라고 부른다,

量子統計力學의 一般論으로부터 (6) 系의 Helmholtz free energy F 는 다음 式으로 주어진다.

$$F = -kT \log Z \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(8)$$

이關係式은 後에 free energy 를 算出하는데 使用한다.

1. Bose-Einstein Case

爲先 sum over state Z 을 算出하자.(7) 式에 (4) 式을 代入하면

$$Z = \sum_{n_1+n_2+\cdots=n} e^{-\frac{n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \cdots}{\theta}} \quad \cdots\cdots(9)$$

여기 $\sum_{n_1+n_2+\cdots\cdots=n}$ 는 $n_1 + n_2 \cdots\cdots = n$ 라는 條件에서의 모든 可能한 ni 의 값의 셋트 (n_1, n_2, ……) 의 各各에 對하여 한번씩 合함을 意味한다.

지금 $\vartheta = e^{-\frac{1}{\theta}}$ 라고 놓으면

$$Z = \sum_{n_1+n_2+\cdots\cdots=n} \vartheta^{(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \cdots)} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(10)$$

을 얻는다. 計算을 遂行하기 爲하여 다음과 같은 無限級數의 無限積을 考察하자.

$$\prod_{r=1}^{\infty} \{1 + Z\vartheta^{\varepsilon_r} + (Z\vartheta^{\varepsilon_r})^2 + (Z\vartheta^{\varepsilon_r})^3 + \cdots\}$$
$$= \prod_{r=1}^{\infty} \frac{1}{1 - Z\vartheta^{\varepsilon_r}} \quad \cdots\cdots\cdots(11)$$

그러면 sum over state Z 는 上式을 Z 의 巾級數로 展開하였을때 Zn 의 係數와 같음을 안다. 따라서 Cauchy 의 定理로부터

$$Z = \frac{1}{2\pi i}\oint \frac{1}{Z^{n+1}} \prod_r \frac{1}{(1 - Z\vartheta^{\varepsilon_r})} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(12)$$

을 얻는다. 여기 積分路는 上記級數의 收斂半經 (Z=1) 內의 任意의 積分路에 따라 Z=0 을 中心으로하여 時計바늘과 反對方向으로 一週한다.

i) energy 分布則

ε_1 라는 狀態에 n_1 個의 粒子가 들어있을 確率은 $P(n_1)$ 라고하면, (6) 式으로부터

$$P(n_1) = e^{\frac{\psi}{\theta}} e^{-\frac{n_1\varepsilon_1}{\theta}} \sum_{n_2+n_3+\cdots=n-n_1} e^{-\frac{n_2\varepsilon_2 + n_3\varepsilon_3 + \cdots}{\theta}} = e^{\frac{\psi}{\theta}} \vartheta^{n_1\varepsilon_1} \cdot \sum_{n_2+n_3+\cdots=n-n_1} \vartheta^{n_2\varepsilon_2 + n_3\varepsilon_3 + \cdots}$$

따라서 (12)式을 얻은것과 同一한 方法으로서

$$P(n_1) = e^{\frac{\psi}{\theta}} \vartheta^{n_1\varepsilon_1} \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{1}{Z^{n-n_1+1}} \prod_{r=2}^{\infty} \frac{1}{1 - Z\vartheta^{\varepsilon_r}} \, dZ$$

$$= \quad z^{n_1}(1 - Z\vartheta^{\varepsilon_1})$$

$$) \, dZ$$

지금 ... 라고하면 $\frac{1}{Z^n} \prod_{r=1}^{\infty}$

$\overline{(1}$ ... 軸上에서 唯一하고

銳 ... 그리하여 steepest

desc ... 할수있다. 그러

면

$$P(\quad \vartheta^{n_1\varepsilon_1} \lambda^{n_1}(1-\lambda\varepsilon_1) \cdot \frac{1}{Z^{n+1}} \prod_{r=1}^{\infty} \frac{1}{(1-Z\vartheta^{\varepsilon_r})} \qquad \text{------------}(13)$$

여기 $\frac{1}{n} \prod_{r=1}^{\infty} \frac{1}{(1-\ \vartheta^{\varepsilon_r})}$ 가 實

數 ... 小値가 되는 點의 Z 의

값이 ... 서 對數微分함으로서 다음

關係 ... 되어짐을 안다.

$$- \quad \prod_{r=1}^{\infty} (1 - \lambda\vartheta^{\varepsilon_r})^{-1} \vartheta^{\varepsilon_r} = 0$$

또는

$$n = \sum \frac{\lambda\vartheta^{\varepsilon_r}}{1-\lambda\vartheta^{\varepsilon_r}} = \sum \frac{1}{\lambda^{-1}\vartheta^{-\varepsilon_r} - 1} \qquad \text{-----}(14)$$

(13) 式에 (12) 式을 代入하고 $e^{\frac{\psi}{\theta}} Z = 1$ (式) 임을 注意하면 곧

$$P(n_1) = (1 - \lambda\vartheta^{\varepsilon_1}) (\lambda\vartheta^{\varepsilon_1})^{n_1}$$

을 얻는다. ε_1 라는 狀態에 들어있는粒子의 平均値를 $\overline{n}_1$ 라고하면

$$\overline{n}_1 = \sum_{n_1=0}^{\infty} n_1 P(n_1)$$

$$= (1 - \lambda\vartheta^{\varepsilon_1}) \sum_{n_1=0}^{\infty} n_1 (\lambda\vartheta^{\varepsilon_1})^{n_1}$$

$$= \frac{1}{\lambda^{-1} e^{-\varepsilon_1}} \qquad \text{------}(15)$$

지금 $\lambda = n^{-\frac{\alpha}{\theta}}$ 라고 놓고 또 $\vartheta = n^{-\frac{1}{\theta}}$ 을 代入하면

$$\overline{n}_1 = \frac{1}{e^{\frac{\lambda + \varepsilon_1}{\theta}} - 1} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (16)$$

을 얻는다. 이것이 곧 Einstein-Bose particle 에 對한 energy distribution law 이다.

上記 近似計算結果가 系의 固定條件 (5) 式에 對하여 모순되지않음은 (14)式과 (15) 式으로부터

$$n = \sum_j \overline{n}_j \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (17)$$

이 成立됨으서 알수있을것이다.

지금까지는 particle 의 energy level ε_j 가 nondegenerated 라고 假定하였다 即 ε_1 의 degeneracy 가 g_1 인 경우에도 適當히 perturbation term 을 添加하여 nondegenerate 하게 만드렀든것이다. 지금 이 perturbation term 을 除去하여가면 g_1 個의 狀態가 같은 energy 값 ε_1 을 갖게 될터이니 degeneracy g_1 인 energy level ε_1 에 들어있을 粒子의 平均値 $\overline{n}_1$ 은

$$\overline{n}_1 = \frac{g_1}{e^{\frac{\lambda + \varepsilon_1}{kT}} - 1} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (1\ )$$

이 된다.

ii) 內部 energy $\overline{E}$

系의 內部에네지 $\overline{E}$ 는

$$\overline{E} = \sum_r \overline{n_r \varepsilon_r} = \sum_r \overline{n}_r \varepsilon_r$$

따라서 (18) 式을 代入하면

$$E=\sum_r \frac{g_r\ \varepsilon_r}{e^{\frac{\lambda+\varepsilon r}{\theta}}-1} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(19)$$

을얻는다.

iii) Free energy

Free energy F 는 (18) 式과 (12) 式으로부터

$$F=-kT\log\left\{\frac{1}{2\pi i}\oint\frac{1}{Z^{n+1}}\prod_r\frac{1}{(1-Z\vartheta^{\varepsilon r})}dZ\right\}\cdots(20)$$

n 가 充分히 클때, $\frac{1}{Z^n}\prod_r\frac{1}{(1-\vartheta\Sigma\varepsilon r)}$ 은 積分路上에서 $Z=\lambda$ 일때 銳敏한 極大가된다. 따라서 被積分函數의 積分에의 寄與는 $Z=\lambda$ 의 近방뿐이다. 따라서 積分을 $Z=\lambda$ 의 近방에서만 行하면된다. 그러면 $\frac{1}{Zn}\prod_r\frac{1}{1-Z\vartheta\varepsilon r}$ 은 대개 一定하며 $\frac{1}{\lambda n}\prod_r\frac{1}{1-\lambda\vartheta^{\varepsilon r}}$ 와 같다고 놓아 積分記號밖에 낼수있다. 나머지積分은 λ의 近處에서만 行하거나 積分路를 따라 一週시키거나 大差없으므로 一週시켜버리기로하자. 即

$$F\cong-kT\log\left\{\frac{1}{\lambda^n}\prod_r\frac{1}{1-\lambda\vartheta^{\varepsilon_r}}\frac{1}{2\pi i}\oint\frac{dZ}{Z}\right\}$$

$$=kT\left\{n\log\lambda-\sum_r\log(1-\lambda\vartheta^{\varepsilon_r})^{-1}\right\}$$

$$=n\alpha-kT\sum\log\left(\frac{e^{\frac{\alpha+\varepsilon_r}{kT}}}{e^{\frac{\alpha+\varepsilon_r}{kT}}-1}\right)$$

萬一 particle 의 energy level εr 가 gr 重으로 degenerate 한 경우에는

$$F=n\alpha-kT\sum_r gr\log\left(\frac{e^{\frac{\alpha+\varepsilon r}{kT}}}{e^{\frac{\alpha+\varepsilon r}{kT}}-1}\right)$$

를 얻는다. E 와 F 만 알면 다른 熱力學的狀態量을 求할수있다.

2. Fermi-Dirac case

이때 (5) 式의 ni 는 ... 다. 그리하여 sum over state 를 ... 為하여서는 다음과같은 ... 하면된다. 곧

$$\prod_r(1+Z\vartheta^{\varepsilon r})$$

이 無限積을 Z 의 ... 級數 ... 할때, Zn 의 系數가 sum over ... 를 준다. 곧

$$Z=\frac{1}{2\pi i}\oint\prod_r\frac{1}{Z^{n+1}}\prod_{r=1}^{\infty}(\ldots)dZ$$

$Zn\prod_r(1+Z\vartheta\varepsilon r)$ 의 ... 가 되는 點의 Z 의값 λ 는 ... 定하여진다.

$$n=\sum_r\frac{1}{\lambda^{-1}\vartheta^{-\varepsilon r}+1}\qquad\cdots)$$

Bose-Einstein 의 경우와 ... 로 steepest descent method 를 ... 分布則을 求하면

$$nr=\frac{gr}{e^{\frac{\alpha+\varepsilon r}{kT}}+1}\cdots\cdots\cdots$$

여기 $\lambda=kT\log\lambda$ gr 은 ... energy level εr 의 degeneracy 이다.

system 의 internal energy E ...

$$E=\sum_r\frac{gr}{e^{\frac{\lambda+\varepsilon r}{kT}}+1}\cdots\cdots\cdots\cdots(\ldots)$$

이 되며,

Free energy F 는

$$F=n\alpha-kT\sum g_r\log\left(\frac{e^{\frac{\alpha+\varepsilon}{kT}}}{e^{\frac{\alpha+\varepsilon}{kT}}\ldots}\right)$$

이 됨을 Bose-Einstein case 와 ... 한

方法으로 證明할수있다.

Literatures Cited :

(1) R. H. Fowler & E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics P. 7, § 102, Assumption II.

(2) ibid., P. 48, § 215.

(3) ibid., P. 62, § 223.

(4) Tolman, The Principles of Statistical Mechanics, P. 509–516, § 114.

(5) ibid., P. 571, § 134, (b).

(6) ibid., P. 567.

(7) R. H. Fowler & E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, P. 48, § 215.