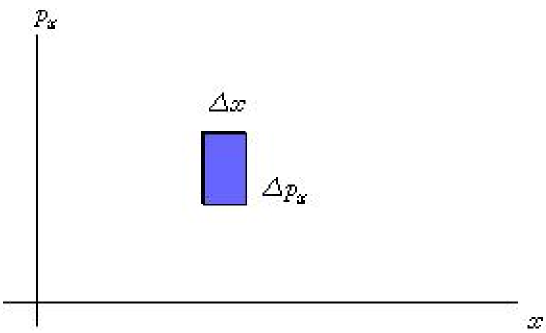
허용된 양자적 상태수

1.양자적 상태

불확정성의 원리에 의하면 입자는 본질적으로 파동의 성질을 가지고 있기 때문에 입자의 위치와 그 운동량을 동시에 정확하게 결정할 수는 없다. 즉 위치q 와 운동량p의 위상공간에서 입자와 운동량의 좌표를 정확하게 기입하는 것은 불가능하다. 우리가 알 수 있는 가장 정확한 것은 고작 그 상태의 좌표가 $\Delta x \Delta p_x = h$의 직사각형의 안에 존재 한다는 사실 뿐이다. 실제의 위상공간은 위치와 운동량의 6차원 위상공간이므로 위치(x,y,z)와 운동량(p_x, p_y, p_z) 사이의 불확정성의 원리에 의해 $\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = h^3$의 직육면체를 고려해야 한다. 즉 만일 우리가 어떤 입자의 위치와 운동량을 결정하고자 한다면 우리가 할수 있는 최상의 선택은 이 좌표들이 부피가 $\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = h^3$인 6차원 양자상태내의 어딘가에 있다고 말하는 것이 고작이다.



2.양자적 상태수의 계산

①Idea

위의 결론을 적용하여 입자의 양자적인 상태의 수를 계산해 보자.

단순히 생각해 보면 아래와 같은 관계식을 손쉽게 생각할 수 있을 것이다.

$$(\text{양자상태수}) = \frac{(\text{6차원전체부피})}{h^3}$$

즉 한 입자에 얼마나 많은 양자상태가 허용되었는가 하는 문제는 6차원위상공간상의 부피안에 존재하는 한 개의 위상상태의 부피의 개수와 같다.

②계산

이제 이러한 Idea를 이용하여 특정한 에너지의 범위를 가지는 계$(E, E+\delta E)$에서 N개의 입자들의 허용가능한 양자적 상태수Ω를 계산해 보자.

먼저 입자들의 Hamiltonian이 $H \le E$인 모든 양자 상태수 $\Sigma(E)$를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{H \le E} d^{3N}p \, d^{3N}q = \frac{V^N}{h^{3N}} \int_{H \le E} d^{3N}p$$

이제 단위 에너지당 허용되는 양자상태수를 계산하자. 만일 Σ가 충분히 크다면 연속적으로 분포한다는 가정이 타당하므로 허용되는 양자상태수 Σ를 에너지 E에 관하여 편미분하자. 즉 단위 에너지당 허용되는 양자상태수$w(E)$는 아래와 같다.

$$w(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E}$$

이제 우리가 원하는 Ω는 아래와 같다.

$$\Omega = w(E)\Delta$$

3.열역학적 계수들로의 적용

①Entropy, $S = k_B \ln W(E)\Delta$

②Temperature, $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N}$

③Pressure, $P = -\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{S,N}$

④Free Energy, $F = E - TS$

4.예제

-위에서 유도한 공식들을 사용해서 실제로 이상기체(Ideal gas) 문제에 적용시켜서 생각해 보자.

이상기체의 Hamiltonian이 다음과 같이 주어져 있다고 하자.

$$H(p,q) = \sum_{\nu=1}^{3N} \frac{p_\nu^2}{2m}$$

먼저 Hamiltonian이 $H \leq E$인 경우의 모든 양자상태 수 $\Sigma(E)$를 계산하자.

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{H \leq E} d^{3N}p\, d^{3N}q = \frac{V^N}{h^{3N}} \int_{H \leq E} d^{3N}p = \frac{\pi^{3N/2}}{3N/2\; \Gamma(3N/2)} (2mE)^{3N/2}$$

이때 마지막 계산은 3N 차원의 초공간에서의 구의 부피를 계산하는 일반적인 공식을 적용시켰다.

이제 허용가능한 상태의 수Ω를 구하자.

$$\Omega = w(E)\Delta = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E}\Delta = \frac{V^N}{h^{3N}} 2m\pi^{3N/2} E^{3N/2-1}\Delta = \frac{V^N}{h^{3N}} 2m\pi^{3N/2} E^{3N/2}\left(\frac{\Delta}{E}\right)$$

이제 정의를 이용하여 Entropy,S를 구하자.

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \ln\left[\frac{V^N}{h^{3N}} 2m\pi^{3N/2} E^{3N/2}\left(\frac{\Delta}{E}\right)\right] = k_B \ln\left[\frac{V^N}{h^{3N}} 2m\pi^{3N/2} E^{3N/2}\right] + k_B \ln\left(\frac{\Delta}{E}\right)$$

이때 마지막 과정에서 두 번째항 $k_B \ln\left(\frac{\Delta}{E}\right)$는 앞의 항에 비해 무시할 수 있을 정도로 작으므로 다음과 같은 근사가 가능하다.

$$S \approx k_B \ln\left[\frac{V^N}{h^{3N}} 2m\pi^{3N/2} E^{3N/2}\right]$$

또 이상기체분자는 일반적으로 각각의 입자들을 구분할 수 없다. 따라서 Gibbs's의 Indistinguishable condition을 적용시켜 Ω 를 $\frac{\Omega}{n!}$로 바꿔준다.

$$S = k_B \ln \Omega / n! \approx k_B \ln\left[\frac{V^N}{h^{3N}} 2m\pi^{3N/2} E^{3N/2}\right] - k_B \ln N! = Nk_B\left[\frac{5}{2} + \ln\left\{\frac{V}{Nh^3}\left(\frac{4\pi mE}{3N}\right)^{3N/2}\right\}\right]$$

이때 마지막 과정에서 Stirling의 Approximation이 사용되었다.