

10장 통계 물리학

통계역학 ; 개개 원자의 운동을 통해 열역학적인 특성을 기술한다. 시료의 평균 크기 내에 있는 원자의 개수가 아보가드로수에 버금가면 개개의 원자의 운동을 기술하는 것은 불가능하므로 통계적인 접근을 한다.

10.1 Maxwell-Boltzmann 분포

James Clerk Maxwell(1831-1879)

기체분자의 평형 속력 분포의 함수적 표현.

평균분자속력, 최빈속력, 속력분포의 온도 의존성

Ludwig Boltzmann(1844-1908)

맥스웰의 연구를 한 단계 더 진척시킴.

시간에 의존하는 속력분포함수와 운동방정식을 이용하여 비 맥스웰 속력분포의 기체 입자계가 점차적으로 맥스웰 속력분포를 갖게 됨을 증명.

Josiah Willard Gibbs(1839-1903)

정밀한 수학을 기초로 하는 기체의 운동이론과 통계역학을 창안.

Maxwell-Boltzmann 분포의 가정

- 입자들의 물리적 특성은 동일하지만 그 위치로 구별이 가능하다.
- 평형상태분포는 입자의 수가 고정되어 있고, 총에너지가 일정한 구속조건하에서 여러 가능한 에너지 상태 중에서 입자가 분포할 확률이 가장 큰 분포이다.
- 주어진 에너지 상태에 있을 수 있는 총 입자 수에는 제한이 없다. 그러나 입자의 밀도는 충분히 낮고 온도는 충분히 높아서, 대체로, 하나 이상의 입자가 동시에 한 주어진 상태에 존재하지 않는다.

6개의 입자가 8E의 전체에너지를 갖는 분포

구별되지 않는 6개의 입자들 사이에 8E의 에너지를 가지는 방법 → 20가지

substates(부분상태) microstates(미시상태) ; 구별되는 6개의 입자들은 20가지 분포를 다시 총 1,287 가지의 미시상태로 구분

각각의 배열에 대한 미시상태의 개수

$$N_{MB} = \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!\dots} \quad (10.1)$$

N_{MB} ; 미시상태의 맥스웰-볼츠만 개수

N ; 총 입자수

n_1, n_2, n_3, \dots ; 점유된 에너지 준위의 입자수

$N=6$; $n_1(0E)=3$, $n_2(1E)=2$, $n_7(6E)=1$ 배열의 미시상태의 수

$$N_{MB} = \frac{6!}{3!2!1!} = 60$$

특정한 에너지 값에서의 평균 입자수 ; \bar{n}_j

$$\bar{n}_j = n_{j1}p_1 + n_{j2}p_2 + \dots$$

n_{j1} ; 1번째 배열에서 j 번째 준위에 있는 입자수

n_{j2} ; 2번째 배열에서 j 번째 준위에 있는 입자수

p_1 ; 배열 1을 발견할 확률

p_2 ; 배열 2을 발견할 확률

$$\bar{n}_0 = (5)\left(\frac{6}{1287}\right) + (4)\left(\frac{30}{1287}\right) + \dots = 2.307$$

$$\bar{n}_1 = 1.54, \bar{n}_2 = 1.00, \bar{n}_3 = 0.587, \bar{n}_4 = 0.325, \bar{n}_5 = 0.163, \dots$$

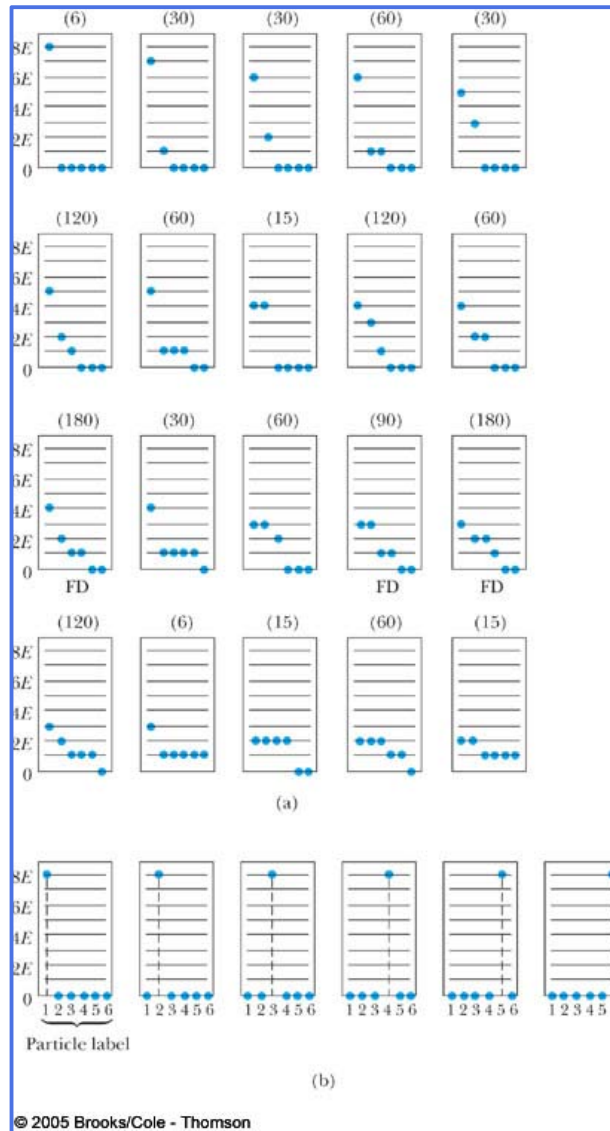


그림 10.1 (a) 전체 에너지 8E를 가지고 있는 구별 불가능한 여섯 개 입자들의 스무 가지 배열 상태. (b) 구별 가능한 입자들에 대해 여섯 가지의 구별 가능한 상태 중에서 (a)의 왼쪽 맨 위에 있는

배열의 분석. $\frac{6!}{15!} = 6$

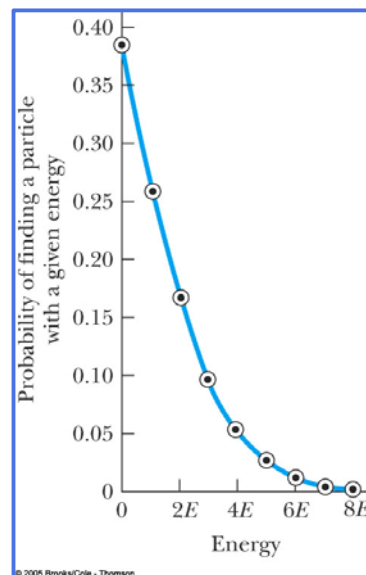
특정 에너지의 입자를 발견할 확률

$$p(0) = \frac{\bar{n}_0}{6} = \frac{2.307}{6} = 0.385 ; 0 \text{의 에너지를 가지는}$$

입자를 발견할 확률

$$\begin{aligned} p(1E) &= 0.256, & p(2E) &= 0.167 \\ p(3E) &= 0.0978, & p(4E) &= 0.0543 \\ p(5E) &= 0.0272, & p(6E) &= 0.0117 \\ p(7E) &= 0.00388, & p(8E) &= 0.000777 \end{aligned}$$

그림 10.2 전체 에너지 8E를 가지고 있는 여섯 개 입자들의 집합에 대한 분포 함수.



Maxwell-Boltzmann 분포

절대 온도 T에서 열적 평형을 이루는 맥스웰-볼츠만 분포

- 1. 임의의 온도에서 입자의 총 개수는 일정
- 2. 주어진 온도에서 계의 전체 에너지는 고정.

$$f_{MB} = Ae^{-E_i/kT} \quad (10.3) \quad \text{맥스웰-볼츠만 분포}$$

→ T에서 E_i 를 갖는 상태가 점유될 확률

E_i 를 가지는 입자의 개수 n_i 는

$$n_i = g_i f_{MB} \quad (10.4)$$

g_i ; E_i 를 갖는 상태의 개수, 축퇴, 통계가중치

$$N = \sum n_i \quad (10.5)$$

허용된 에너지 상태가 무수히 많고 매우 가까이 접하여 있는 경우 → 연속함수

$$g_i \rightarrow g(E)dE$$

$$f_{MB} \rightarrow Ae^{-E/kT}$$

$g(E)dE$; $E \sim E+dE$ 사이의 상태의 수

$g(E)$; E에서의 상태의 밀도

$$n_i = g_i f_{MB} \rightarrow n(E)dE = g(E)f_{MB}(E)dE \quad (10.6)$$

$n(E)dE$; $E \sim E+dE$ 사이의 에너지 값을 갖는 단위체적당의 입자수

$$N = \sum n_i \rightarrow \frac{N}{V} = \int_0^\infty n(E)dE = \int_0^\infty g(E)f_{MB}(E)dE \quad (10.7)$$

(10.6)과 (10.7)은 양자적 성질을 보이는 입자들로 이루어진 양자적 계에도 이용될 수 있다.

예제 10.1 성간수소(stellar hydrogen)로 부터의 방출선

(a) 실온에서의 수소원자의 바닥상태에 대한 첫 번째와 두 번째 들뜬 상태의 상태밀도의 비를 구하라.

(풀이)

$$E_n = (-13.6\text{eV}) \frac{1}{n^2}$$

$$g_n = 2n^2$$

■ 바닥상태 $E_1 = -13.6\text{eV}, g_1 = 2$

■ 첫 번째 들뜬상태 $E_2 = -3.40\text{eV}, g_2 = 8$

■ 두 번째 들뜬상태 $E_3 = -1.51\text{eV}, g_3 = 18$

$$\begin{aligned} \frac{n_2}{n_1} &= \frac{g_2 A e^{-E_2/kT}}{g_1 A e^{-E_1/kT}} = \frac{g_2}{g_1} e^{+(E_1 - E_2)/kT} \\ &= \frac{8}{2} e^{-10.2\text{eV}/(8.617 \times 10^{-5}\text{eV/k})(300\text{K})} \\ &= 4e^{-395} \approx 0 \end{aligned}$$

$$\frac{n_3}{n_1} \sim 0$$

실온(300K)에서 거의 모든 전자들은 바닥상태에 있다.

(b) 별에서 온도가 20,000K인 수소에 대해 바닥상태에 대한 첫 번째와 두 번째 들뜬상태에 대한 상태밀도비를 구하라.

(풀이)

$$T = 20,000\text{K}, kT = 1.72\text{eV}$$

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{(E_1 - E_2)/kT} = 4e^{-10.2/1.72} = 0.0107$$

$$\frac{n_3}{n_1} = \frac{g_3}{g_1} e^{(E_1 - E_3)/kT} = 9e^{-12.1/1.72} = 0.00807$$

(c) 20,000K에서 $E_2 \rightarrow E_1$ 의 전이에 대한 $E_3 \rightarrow E_1$ 과 $E_3 \rightarrow E_2$ 전이의 비에 대응하는 스펙트럼선의 방출세기를 구하라.

(풀이)

방출 혹은 흡수선의 세기 \propto 단위 시간당 전이되는 원자수
방출세기의 비

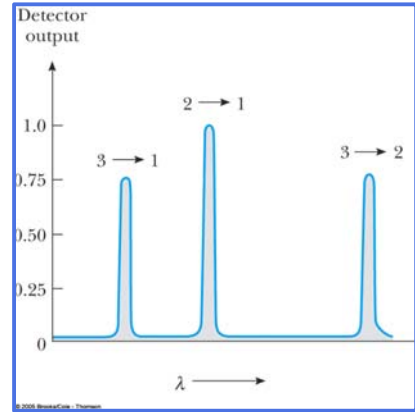
$$\frac{S(3 \rightarrow 1)}{S(2 \rightarrow 1)} = \frac{n_3 P(3 \rightarrow 1)}{n_2 P(2 \rightarrow 1)}$$

$$\frac{S(3 \rightarrow 2)}{S(2 \rightarrow 1)} = \frac{n_3 P(3 \rightarrow 2)}{n_2 P(2 \rightarrow 1)}$$

$P(2 \rightarrow 1) = P(3 \rightarrow 1) = P(3 \rightarrow 2)$ 전이 확률은 같다.

$$\begin{aligned} \frac{S(3 \rightarrow 1)}{S(2 \rightarrow 1)} &= \frac{n_3}{n_2} = \frac{g_3}{g_2} e^{(E_2 - E_3)/kT} \\ &= \frac{18}{8} e^{-1.89/1.72} = 0.75 \end{aligned}$$

$$\frac{S(3 \rightarrow 2)}{S(2 \rightarrow 1)} = 0.75$$



온도 T의 열평형 상태에 있는 기체분자들의 Maxwell 속력분포

$$n(v)dv = \frac{4\pi N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} dv$$

●기체들의 Maxwell 속도분포●

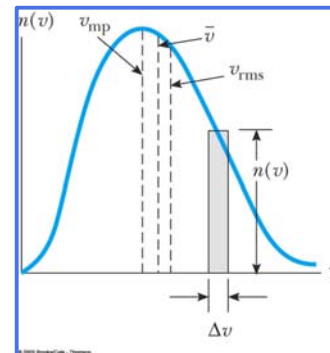


그림 10.4 어떤 온도에서 기체분자들의 속력분포

$$n(E)dE = g(E)f_{MB}dE = g(E)Ae^{-mv^2/2kT}dE$$

▶ 상태밀도 $g(E)$ 를 구한다.

$v \sim v + dv$ 사이의 상태의 수 ; 속도공간의 $v \sim v + dv$ 사이의 구각의 부피에 비례한다.
속도공간에서의 상태의 밀도는 속도공간에서 균일하다.

그림 10.5 속도공간

$$f(v)dv = C4\pi v^2 dv$$

각각의 속도는 하나의 에너지($E = mv^2/2$)에 대응하므로

$$g(E)dE = f(v)dv = C4\pi v^2 dv$$

$$n(E)dE = A4\pi v^2 e^{-mv^2/2kT} dv$$

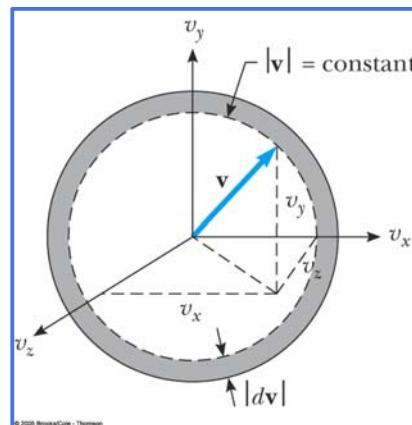
$$n(E)dE = n(v)dv = A4\pi v^2 e^{-mv^2/2kT} dv$$

A 값을 구한다.

$$\frac{N}{V} = \int_0^\infty n(v)dv = \int_0^\infty 4\pi A v^2 e^{-mv^2/2kT} dv$$

정적분 공식

$$\int_0^\infty z^{2j} e^{-az^2} dz = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2j-1)}{2^{j+1} a^j} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$



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

$j = 1$, $a = \frac{m}{2kT}$ 인 경우

$$\frac{N}{V} = \frac{(4\pi A)}{2^2(m/2kT)} \sqrt{\frac{\pi 2kT}{m}} = A \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{3/2}$$

$$A = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}$$

따라서

$$n(v)dv = 4\pi \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} dv \quad (10.8)$$

▶ 평균속도 ; \bar{v}

$$\bar{v} = \frac{\int_0^\infty vn(v)dv}{N/V} = \frac{4\pi \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-mv^2/2kT} dv}{N/V}$$

정적분 공식

$$\int_0^\infty z^3 e^{-az^2} dz = \frac{1}{2\pi a^2}$$

$$\bar{v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{2kT}{m} \right)^2 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (10.12)$$

▶ rms 속도 ; v_{rms}

$$\overline{v^2} = \frac{\int_0^\infty v^2 n(v)dv}{N/V} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^4 e^{-mv^2/2kT} dv$$

정적분 공식

$$\int_0^\infty z^4 e^{-az^2} dz = \frac{3}{8a^2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\overline{v^2} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left[\frac{3}{8 \left(\frac{m}{2kT} \right)^2} \right] \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{1/2} = \frac{3kT}{m}$$

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (10.13)$$

▶ 최빈 속력 ; v_{mp}

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} ; \text{가장 잦은 속력}$$

에너지 등분배

온도 T에서 열적 평형 상태에 있는 고전적인 분자는 각각의 독립적인 운동 모드, 또는 자유도 하나에 대해 $\frac{k_B T}{2}$ 의 평균 에너지를 갖는다.

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} k_B T$$

특정한 계의 에너지에 대한 식에서 제곱의 형태로 나타나는 각각의 에너지 성분은 등분배의 영향을 받는 자유도를 나타낸다.

$$E = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} k x^2 \quad \text{일차원 조화진동자}$$

→ 2 개의 자유도

조화진동자의 평균에너지

$$\bar{E} = \bar{K} + \bar{U} = k_B T/2 + k_B T/2 = k_B T$$

연습문제 1

(a) 절대온도 T 를 갖는 이상기체에 있어서 에너지 $E \sim E + dE$ 사이에 있는 분자 수에 대한 공식을 증명하라.

$$n(E)dE = \frac{2\pi(N/V)}{(\pi k_B T)^{3/2}} E^{1/2} e^{-E/k_B T} dE$$

(b) 기체의 단위체적당 총 에너지가

$$E_{total} = \frac{3}{2} \frac{Nk_B T}{V}$$

10.2 어떠한 물리적 조건에서 맥스웰-볼츠만 통계가 적용되는가?

맥스웰-볼츠만 분포는 입자 간의 평균 거리 d 가 입자위치의 양자 역학적 불확정성 Δx 보다 클 때 유효하다.

$$\Delta x \ll d \quad (10.15)$$

T 에서 열적 평형 상태인 입자로 이루어진 계

$$\overline{P_x} = 0, \quad \overline{P_x^2}/2m = k_B T/2$$

$$\Delta P_x = \sqrt{\overline{P_x^2} - (\overline{P_x})^2} = \sqrt{mk_B T}$$

$$\Delta x \geq \frac{\hbar}{2\sqrt{mk_B T}} \quad (10.17)$$

맥스웰-볼츠만 분포 ; $\Delta x \ll d$

$$d = (V/N)^{1/3}$$

$$\frac{\hbar}{2\sqrt{mk_B T}} \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$$

맥스웰-볼츠만 분포의 조건

$$\left(\frac{N}{V}\right) \frac{\hbar^3}{8(mk_B T)^{3/2}} \ll 1 \quad (10.18)$$

예제 10.2 Maxwell-Boltzmann 통계는 언제 사용할 수 있는가?

(a) 표준온도, 압력 하에 수소기체에 대해 Maxwell-Boltzmann 통계는 효과적인가?

(b) 온도 300K의 은(Ag)에 있는 전도전자들에 대해 Maxwell-Boltzmann 통계는 효과적인가?

(풀이)

(a) 표준조건 H_2 기체 1mole

$$V = 22.4 \times 10^{-3} m^3, \quad N = 6.02 \times 10^{23} \text{ molecules}$$

$$m_{H_2} = 3.34 \times 10^{-27} \text{ kg}, \quad \hbar = 21.055 \times 10^{-34} \text{ (J} \cdot \text{s)}$$

$$k_B T = 3.77 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$\left(\frac{N}{V}\right) \frac{\hbar^3}{8(mk_B T)^{3/2}} = 8.83 \times 10^{-8}$$

1 보다 훨씬 적으므로 Maxwell-Boltzmann 통계에 의해 잘 묘사될 수 있다.

(b) Ag의 전도전자

$$\rho = 10.5 \text{ g/cm}^3 ; \text{ 은의 밀도}$$

$$107.9 \text{ g/mol} ; \text{ 은의 mol 질량}$$

은 원자당 하나의 자유전자를 갖는다면 자유전자 밀도는

$$\frac{10.5\text{g/cm}^3}{107.9\text{g/mol}}(6.02 \times 10^{23}\text{electrons/mol})$$

$$= 5.86 \times 10^{22}\text{electrons/cm}^3 = 5.86 \times 10^{28}\text{electrons/m}^3$$

은의 자유전자의 밀도는 표준상태의 수소기체분자의 밀도보다 2000배 크다.

$$\frac{(N/V)_{\text{Ag의 전자}}}{(N/V)_{\text{표준온도 압력하의 H}_2}} = \frac{5.86 \times 10^{28}\text{m}^{-3}}{2.69 \times 10^{25}\text{m}^{-3}} = 2180$$

$$m = 9.109 \times 10^{-31}\text{kg}, kT = 4.14 \times 10^{-21}\text{J} \quad (T = 300\text{K})$$

$$\left(\frac{N}{V}\right) \frac{h^3}{8(mkT)^{3/2}} = 8.99 \times 10^3$$

자유전자의 질량은 작고 밀도는 높기 때문에 은의 자유전자의 거동은 MB 분포로 기술되지 않는다 → Fermi-Dirac 분포

※Serway 2nd Ed.

과동함수가 중첩될 때 또는 입자밀도가 높을 때에는 고전적인 Maxwell-Boltzmann 분포는 양자분포로 대체되어야 한다.

양자통계학 ; 금속내의 전자, 흑체공동내의 광자 등과 같이 입자 밀도가 높은 경우

▶ Maxwell-Boltzmann 분포

$$\lambda \ll d$$

d ; 입자간 평균거리

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

이상기체

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{3}{2}kT ; \text{평균 운동에너지}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{3mkT}}$$

입자간의 평균거리 d

$$d = \sqrt[3]{V/N}$$

$$\therefore \frac{h}{\sqrt{3mkT}} \ll \sqrt[3]{\frac{V}{N}}$$

Maxwell-Boltzmann 분포는

$$\left(\frac{N}{V}\right) \frac{h^3}{(3mkT)^{3/2}} \ll 1$$

일 때 타당하다.

예제 10.2 Maxwell-Boltzmann 통계는 언제 사용할 수 있는가?

(a) 표준온도, 압력하에 수소기체에 대해 Maxwell-Boltzmann 통계는 효과적인가?

(b) 온도 300K의 은(Ag)에 있는 전도전자들에 대해 Maxwell-Boltzmann 통계는 효과적인가?

(풀이)

(a) 표준조건 H₂기체 1mole

$$V = 22.4 \times 10^{-3}\text{m}^3, \quad N = 6.02 \times 10^{23}\text{molecules}$$

$$m_{\text{H}_2} = 3.34 \times 10^{-27}\text{kg}, \quad h^3 = 290.9 \times 10^{-102}(\text{J} \cdot \text{s})^3$$

$$kT = 3.77 \times 10^{-21}\text{J}$$

$$\left(\frac{N}{V}\right) \frac{h^3}{(3mkT)^{3/2}} = 3.37 \times 10^{-5}$$

1 보다 훨씬 적으므로 Maxwell-Boltzmann 통계에 의해 잘 묘사될 수 있다.

(b) Ag의 전도전자

$\rho = 10.5 \text{g/cm}^3$; 은의 밀도

107g/mol ; 은의 mol 질량

은 원자당 하나의 자유전자를 갖는다면 자유전자 밀도는

$$\frac{10.5 \text{g/cm}^3}{107.9 \text{g/mol}} (6.02 \times 10^{23} \text{electrons/mol})$$

$$= 5.86 \times 10^{22} \text{electrons/cm}^3 = 5.86 \times 10^{28} \text{electrons/m}^3$$

은의 자유전자의 밀도는 표준상태의 수소기체분자의 밀도보다 2000배 크다.

$$\frac{(N/V)_{\text{Ag의 전자}}}{(N/V)_{\text{표준온도 압력하의 H}_2}} = \frac{5.86 \times 10^{28} \text{m}^{-3}}{2.69 \times 10^{25} \text{m}^{-3}} = 2180$$

$$m = 9.109 \times 10^{-31} \text{kg}, kT = 4.14 \times 10^{-21} \text{J} \quad (T = 300 \text{K})$$

$$\left(\frac{N}{V}\right) \frac{h^3}{(3mkT)^{3/2}} = 1.42 \times 10^4$$

자유전자의 질량은 작고 밀도는 높기 때문에 은의 자유전자의 거동은 MB 분포로 기술되지 않는다 → Fermi-Dirac 분포

※Serway 2nd Ed. End

10.3 양자 통계

구별 가능한 두 입자

두 가지 양자상태에서의 가능한 파동함수

$$\psi_A = \psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2)$$

$$\psi_B = \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)$$

맥스웰-볼츠만 분포의 두 개의 구별 가능한 입자가 같은 상태에 있을 확률

$$\psi_{MB}^* \psi_{MB} = \psi_a^*(\vec{r}_1)\psi_a^*(\vec{r}_2)\psi_a(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2) = |\psi_a(\vec{r}_1)|^2 |\psi_a(\vec{r}_2)|^2$$

구별 불가능한 두 입자의 교환 대칭성

Boson의 대칭의 파동함수

$$\psi_B = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) + \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)]$$

Fermion의 반대칭 파동함수

$$\psi_F = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) - \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)]$$

두 개의 Boson이 같은 상태에 있을 확률

$$\psi_B = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2) + \psi_a(\vec{r}_2)\psi_a(\vec{r}_1)] = \sqrt{2} \psi_a(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2)$$

$$\psi_B^* \psi_B = 2 |\psi_a(\vec{r}_1)|^2 |\psi_a(\vec{r}_2)|^2 = 2 \psi_{MB}^* \psi_{MB}$$

→ 보손은 구별 가능한 입자보다 같은 상태에 있을 확률이 2 배 높다.

→ 보손의 이상 기체는 충분히 낮은 온도에서 이상한 종류의 응집을 갖는다.

⇒ 보즈-아인슈타인 응집(BEC)

두 개의 Fermion이 같은 상태에 있을 확률은 '0'이다.

$$\psi_F = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2) - \psi_a(\vec{r}_2)\psi_a(\vec{r}_1)] = 0$$

⇒ 파울리의 배타원리

Bose-Einstein 분포와 Fermi-Dirac 분포

Maxwell-Boltzmann 분포의 가정

- 입자들의 특성은 동일하지만 그 위치로 구별가능하다.
-입자의 크기가 입자간의 평균거리에 비해 작은 경우-
- 평형상태분포는 고정된 입자의 수와 총에너지가 일정한 구속조건하에서 여러 가능한 상태 중, 입자가 분포할 확률이 가장 큰 방법(의 분포)
- 주어진 에너지 상태에서 있을 수 있는 입자 수에는 제한이 없다.

Bose-Einstein 분포

- 입자들은 동일하여 완전히 구별 불가능하다.
MB의 2,3가정은 성립
- 정수의 spin 값을 갖는다.
- boson ; α -입자($S=0$), 광자($S=1$), 중양자($S=1$)

Fermi-Dirac 분포

- 입자들은 동일하여 완전히 구별 불가능하다.
 - 하나의 에너지 상태에 단지 2 개의 입자만이 점유한다.
 - 반정수의 spin 값을 갖는다.
- 4 fermion ; 전자, 양성자, 중성자($S=\frac{1}{2}$)

Bose-Einstein 분포의 예

(그림 10.1) 입자들은 구별 불가능하기 때문에 20 가지의 배열은 똑 같은 가능성이 있으며 따라서 각각 1/20 의 확률을 가진다.

'0'의 에너지를 가지는 입자 수

$$\begin{aligned} \bar{n}_0 &= 5 \times \frac{1}{20} + 4 \times \frac{1}{20} + 3 \times \frac{1}{20} + \dots + 0 \times \frac{1}{20} \\ &= \frac{49}{20} = 2.45 \end{aligned}$$

같은 방법으로

$$\bar{n}_1 = \frac{31}{20} = 1.55, \quad \bar{n}_2 = \frac{18}{20} = 0.90, \quad \dots \quad \bar{n}_8 = 0.05$$

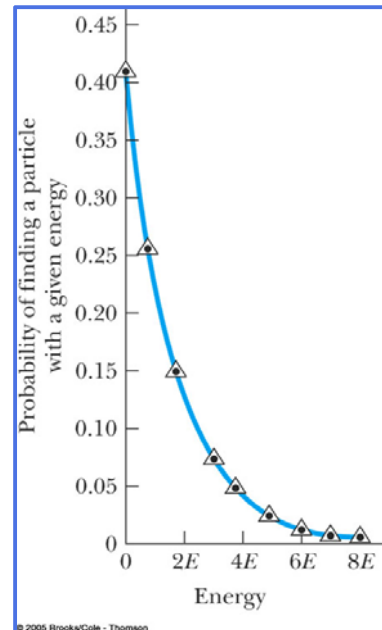
주어진 에너지에서 입자를 찾을 확률

$$p_0 = \frac{\bar{n}_0}{6} = \frac{2.45}{6} = 0.408$$

$$\begin{aligned} p(E) &= 0.258 & p(2E) &= 0.150 \\ p(3E) &= 0.0750 & p(4E) &= 0.0500 \\ p(5E) &= 0.0250 & p(6E) &= 0.0167 \\ p(7E) &= 0.00833 & p(8E) &= 0.00833 \end{aligned}$$

B-E 분포의 특성 ; 대체로 M-B 분포와 비슷하다.

- 낮은에너지 상태에서 M-B 분포보다 더 많은 입자를 갖는다.
- 높은 에너지에서 M-B 분포곡선과 비슷해지고
- 에너지가 증가하면서 지수함수적으로 감소함은 M-B 분포와 같다.



Fermi-Dirac 분포의 예

(그림 10.1) 8E를 가지는 6개의 구별 불가능한 입자.

하나의 에너지 상태에는 2개 이상의 입자들이 지정될 수 없다. -Pauli의 배타원리-
Pauli의 배타원리를 만족하는 배열은 3가지뿐이며 동일한 확률을 가진다.

$$\bar{n}_0 = 2 \times \frac{1}{3} + 2 \times \frac{1}{3} + 2 \times \frac{1}{3} = 2.00$$

$$\bar{n}_1 = 2 \times \frac{1}{3} + 2 \times \frac{1}{3} + 1 \times \frac{1}{3} = 1.67$$

$$\bar{n}_2 = 1 \times \frac{1}{3} + 2 \times \frac{1}{3} = \frac{3}{3} = 1$$

$$\bar{n}_3 = 1, \bar{n}_4 = 1/3 = 0.33, \bar{n}_5 = \bar{n}_6 = \bar{n}_7 = \bar{n}_8 = 0$$

주어진 에너지에서 입자를 찾을 확률

$$p(0) = 0.33 \quad p(1E) = 0.278$$

$$p(2E) = 0.167 \quad p(3E) = 0.167$$

$$p(4E) = 0.0550$$

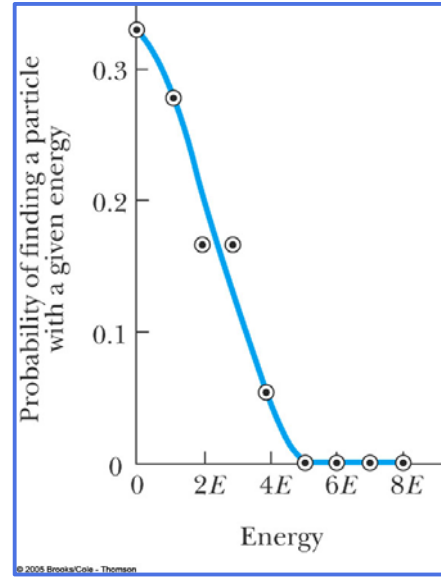
$$p(5E) = p(6E) = p(7E) = p(8E) = 0$$

많은 수의 양자적 입자를 고려할 때

→ B-E 분포, F-D 분포 ⇒ 연속적인 분포함수를 얻을 수 있다.

$$f_{BE}(E) = \frac{1}{Be^{E/kT} - 1} ; \text{B-E 분포}$$

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{He^{E/kT} + 1} ; \text{F-D 분포}$$



절대온도 T에서 특정한 에너지 E를 갖는 입자를 발견할 확률(규격화는 고려할 필요는 없다)

$E \sim E + dE$ 사이의 에너지를 갖는 단위부피당의 입자수는

$$n(E)dE = g(E)f_{BE}(E)dE ; \text{boson} \quad (10.21)$$

$$n(E)dE = g(E)f_{FD}(E)dE ; \text{fermion} \quad (10.22)$$

→ B와 H는 전체 입자의 개수 N에 의해 정해진다.

$$\left(\frac{N}{V}\right)_{\text{boson}} = \int_0^\infty g(E)f_{BE}dE = \int_0^\infty \frac{g(E)}{Be^{E/k_B T} - 1} dE \quad (10.23)$$

$$\left(\frac{N}{V}\right)_{\text{fermion}} = \int_0^\infty g(E)f_{FD}dE = \int_0^\infty \frac{g(E)}{He^{E/k_B T} + 1} dE \quad (10.24)$$

photon과 phonon의 경우 ; B=1

$$f(E)_{\text{photon}} = \frac{1}{e^{E/kT} - 1}$$

Fermi-Dirac 분포 ; $H = e^{-E_F/kT}$

E_F ; Fermi 에너지

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$$

$$E = E_F \text{ 이면 } f_{FD} = \frac{1}{2}$$

어떠한 온도에서도 fermi 에너지와 같은 에너지를 갖는 전자를 발견할 확률은 1/2이다.

M-B, B-E, F-D 분포함수들의 비교

- 큰 E 값에서 점유확률이 $e^{-E/kT}$ 로 감소한다.
- $E \rightarrow 0$ 으로 접근함에 따라 점유확률은
 - F-D ; 1에서 포화상태로 되고
 - M-B ; 일정하게 증가하지만 한계 값을 가진다.
 - B-E ; 무한히 커진다.

Bose-Einstein 응축

- 충분히 낮은 에너지에서 대부분의 입자들은 바닥 상태로 떨어진다.
- 물리적 특성이 다른 새로운 물질의 상이 나타난다.

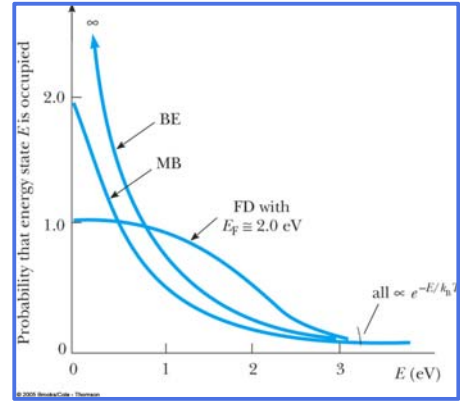
예) 2.18K 의 L-He

→보통의 액체와 모든 액체분자들이 바닥상태에 있는 상의 혼합물이 된다.

L-He II ; 점성 '0'의 상

fermion ; F-D 분포

- $E \ll E_F \Rightarrow f_{FD} \simeq 1$
거의 100% 점유율
- Pauli의 배타율에 의해 동일에너지 상태에 2개의 전자만이 채워진다.



양자분포의 발견

Satyendra Nath Bose(인도), 1924

- ☞ 흑체복사에 관한 Planck 공식의 새로운 증명
- ☞ 광양자(photon)에 통계역학의 일상적인 방법을 적용시켰으나 양자를 절대적으로 구별 불가능한 것으로 다루었다.
- Bose-Einstein 통계

Wolfgang Pauli ; 1925

- ☞ Zeeman 효과에서 분리되는 원자준위에 지정되는 양자수 연구
- ☞ 한 원자내의 2개의 전자는 같은 양자수를 가질 수 없다.

Enrico Fermi ; 1926

- ☞ 구별 불가능성의 조건과 Pauli의 배타원리를 결합하여 양자통계의 두 번째 형식을 얻음.
- ☞ Paul Dirac(1926)은 이러한 통계들에 대한 엄밀한 양자역학적 취급수행
- Fermi-Dirac 통계

Wolfgang Pauli, 1940

- ☞ 상대론과 인과론에 의해 spin으로 boson과 fermion을 구분 설명
- 정수의 spin ; boson → Bose-Einstein 통계
- 반정수의 spin ; fermion → Fermi-Dirac 통계

10.4 Bose-Einstein 통계의 응용

흑체복사(Blackbody Radiation) 광자기체

흑체복사문제 ; 온도 T에서 물질공동을 채우고 있는 광자기체의 에너지 밀도

Bose-Einstein 통계

$E \sim E + dE$ 사이의 에너지를 갖는 단위 부피당 광자의 개수는

$$n(E)dE = g(E)f(E)dE$$

광자의 에너지 밀도는

$$u(E)dE = En(E)dE = \frac{g(E)E dE}{e^{E/kT} - 1} \quad (10.26)$$

공동내의 $g(E)$ 의 계산 (부록A)

$f \sim f + df$ 사이의 진동수를 갖는 광자들의 단위부피당 개수

$$N(f)df = \frac{8\pi f^2 df}{c^3} = \frac{8\pi (hf)^2 d(hf)}{(hc)^3} = \frac{8\pi E^2 dE}{(hc)^3}$$

$E = hf$ 를 이용

$N(f)df = g(E)dE$ 이므로

$$N(f)df = \frac{8\pi E^2 dE}{(hc)^3} = g(E)dE$$

$$g(E) = \frac{8\pi E^2}{(hc)^3} \quad (10.27)$$

(10.27)을 (10.26)에 대입하면

$$u(E)dE = g(E)E f(E)dE = \frac{8\pi}{(hc)^3} \frac{E^3 dE}{e^{E/kT} - 1} \quad (10.28)$$

(10.28)을 진동수로 바꾸어 표현하면

$$u(f, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{f^3}{e^{hf/kT} - 1} \quad (3.9)$$

Planck의 흑체복사 공식

예제 10.3 상자안에 있는 광자

(a) $E \sim E + dE$ 사이의 에너지를 가지고 온도 T인 공동 안에 있는 단위체적당 광자수에 대한 표현 식을 찾아라

(b) 모든 에너지에서 단위체적당 총 광자수에 대한 표현식을 찾아라.

(c) 벽이 3000K로 가열된 공동의 내부에 있는 광자수밀도를 구하라.

(풀이)

$$(a) n(E)dE = g(E)f(E)dE \Big|_{\text{photon}} = \frac{8\pi E^2 dE}{(hc)^3 (e^{E/kT} - 1)}$$

$$(b) \frac{N}{V} = \int_0^\infty n(E)dE = \frac{8\pi (kT)^3}{(hc)^3} \int_0^\infty \frac{(E/kT)^2 (dE/kT)}{e^{E/kT} - 1}$$

$$= \frac{8\pi (kT)^3}{(hc)^3} \int_0^\infty \frac{z^2 dz}{e^z - 1}$$

$$\int_0^\infty \frac{z^2 dz}{e^z - 1} \simeq 2.40$$

$$\frac{N}{V}(\text{at } 3000\text{K}) = 8\pi \left[\frac{(8.62 \times 10^{-5} \text{eV/K})(3000\text{K})}{1.24 \times 10^{-4} \text{eV} \cdot \text{cm}} \right]^3 \cdot (2.40)$$

$$= 5.47 \times 10^{11} \text{ photons/cm}^3$$

$$\frac{N}{V}(3\text{K}) = 5.47 \times 10^2 \text{ photons/cm}^3$$

아인스타인의 고체의 비열이론 ; 격자파동의 양자화, 포논

(Einstein's Theory of Specific Heat ; Quantized Lattice Waves, or Phonons)

물질의 몰 비열(molar specific heat of a substance) ; 1 mole의 물질에 더해진 미분소 열에너지 dU 에 대한 이로부터 얻어지는 미분소 온도의 증가분에 대한 비

$$C = \frac{dU}{dT} \quad (\text{cal/mol} \cdot \text{K})$$

실험 결과를 만족하는 고체의 비열을 구한다.

- 1) 고체의 내부 열에너지를 온도의 함수로 구한다.
- 2) 이 함수를 온도로 미분하여 비열을 온도의 함수로 표현한다.

Einstein의 가정

1. 고체내의 각 분자는 자유로이 3차원 운동
2. 모든 분자는 각 방향으로 같은 진동수 f 로 진동한다.
3. $E_n = nhf$

하나의 3차원 진동자에 에너지 균등분배원리를 적용하여

$$\bar{u} = 3 \times 2 \times \frac{1}{2} k_B T = 3k_B T ; \text{평균에너지}$$

$$U = 3N_A k_B T = 3RT ; \text{1 mole의 내부에너지} \quad (10.30)$$

$$R = N_A k_B = 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K} = 1.99 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$$

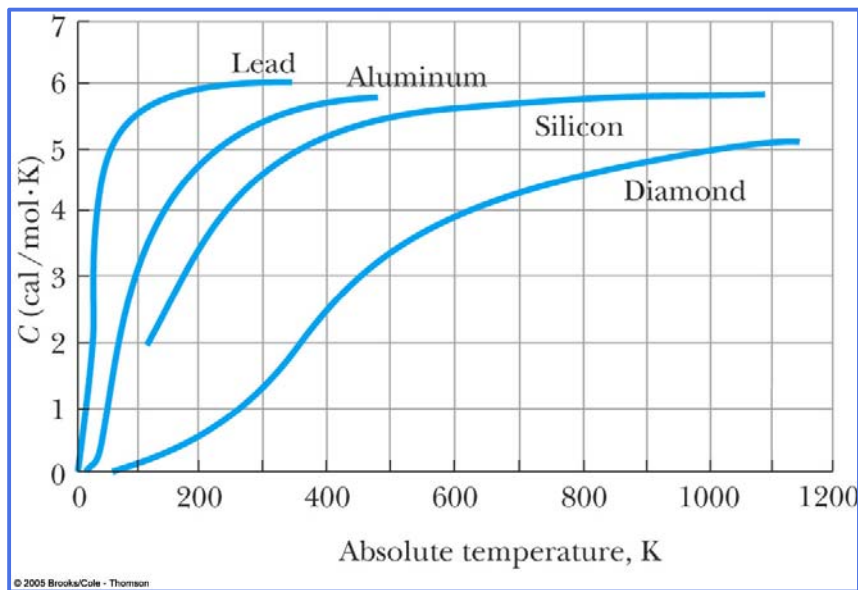
$C = dU/dT$ 이므로

$$C = \frac{d}{dT}(3RT) = 3R = 5.97 \text{ cal/mol} \cdot \text{K} \quad (10.31)$$

→ Dulong-Petit 의 법칙

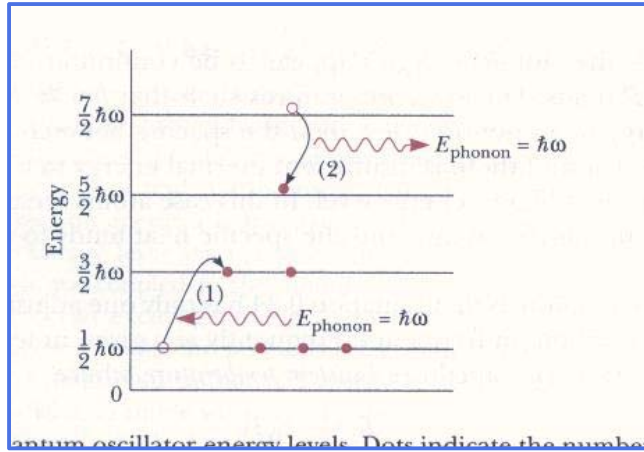
고체비열의 특성

- 1) 모든 고체는 충분히 높은 온도에서 $U = 3R$ 의 특성을 만족한다.
- 2) 특정온도에서 급격히 떨어져서 0K에 접근함에 따라 $U \rightarrow 0$ 으로 접근한다.



포논(phonon)

1. 고체내의 음파 혹은 격자진동은 에너지가 양자화 되어 입자처럼 행동하여 phonon이라 한다.
2. 양자화된 조화진동자(quantum harmonic oscillator)의 에너지 $E_n = \hbar\omega(1 + 1/2)$
3. 양자진동자(quantum oscillator)에 의해 $\hbar\omega$ 의 에너지를 방출(복사)하거나 흡수하여 phonon의 개수, n 은 변한다.
4. phonon은 boson이다.



Bose-Einstein distribution with B=1

온도 T 인 고체내에서 $\hbar\omega$ 로 양자화된 에너지를 가지는 포논의 확률은

$$f_{\text{phonon}}(\hbar\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad \bar{E} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

고체 1 mole의 내부에너지는, 포논당 에너지 ; $\hbar\omega$, 통계적 무게 ; $g = 3N_A$

$$U = 3N_A \bar{E} = 3N_A \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

따라서 mol 비열은

$$C = \frac{dU}{dT} = 3R \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \quad (10.32)$$

작은 T 값에 대해 C 는 0으로 접근, 온도가 높아지면 $C \rightarrow 3R$

Einstein Temperature, T_E

$$\hbar\omega = k_B T_E$$

Einstein은 1907년의 논문에서, 다이아몬드의 비열에 대한 Heinrich Weber's의 실험 data를 $T_E = 1300\text{K}$ 로 탁월한 일치를 보였다.

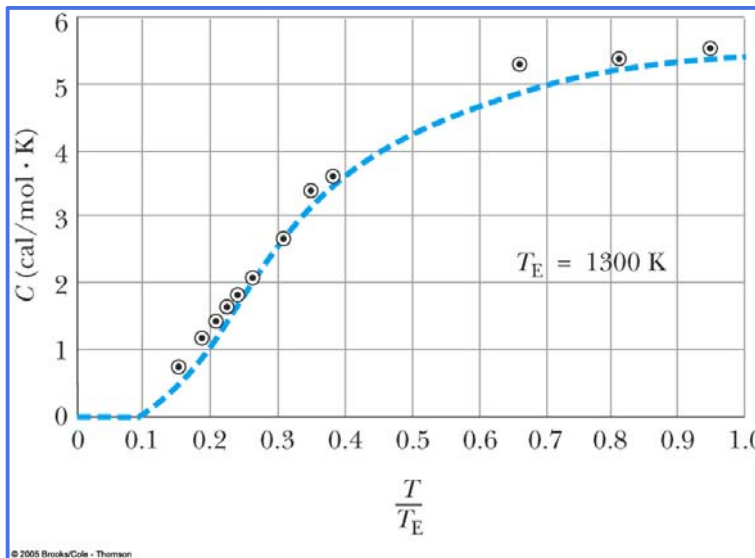


그림 10.10 다이아몬드에 대한 베버의 실험 데이터에 맞춰본 아인슈타인의 비열 공식

예제 10.4 다이아몬드의 비열

다이아몬드의 탄소 원자가 실온에서의 열에너지에 효과적으로 분리되고, 1500K의 온도에서 에너지를 흡수할 수 있다.

(a) $T_E = 1300\text{K}$ 일 때 탄소 원자의 진동수를 구하라.

$$\hbar\omega = k_B T_E \quad \text{Einstein 온도}$$

$$\omega = \frac{k_B T_E}{\hbar} = \frac{(8.62 \times 10^{-5} \text{eV/K})(1300\text{K})}{6.58 \times 10^{-16} \text{eV} \cdot \text{s}} = 1.70 \times 10^{14} \text{s}^{-1}$$

인접한 진동자 에너지 준위 사이의 간격

$$\hbar\omega = (6.58 \times 10^{-16} \text{eV} \cdot \text{s})(1.70 \times 10^{14} \text{s}^{-1}) = 0.112 \text{eV}$$

(b) 실온과 1500K에서의 진동자의 평균 에너지를 구하고 $\hbar\omega$ 와 비교하여라.

실온(300K)

$$\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} = \frac{0.112 \text{eV}}{e^{0.112 \text{eV}/(8.62 \times 10^{-5} \text{eV/K})(300\text{K})} - 1} = 0.00149 \text{eV}$$

$$\bar{E} \sim 0.01 \hbar\omega$$

1500K

$$\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} = \frac{0.112 \text{eV}}{e^{0.112 \text{eV}/(8.62 \times 10^{-5} \text{eV/K})(1500\text{K})} - 1} = 0.0813 \text{eV}$$

$$\bar{E} \sim \hbar\omega$$

실온에서 대부분의 탄소 원자는 진동자의 바닥상태로 얼어(frozen) 있고 비열은 0에 가깝다.

Debye model(1912) ; 저온영역의 비열이 $C \propto T^3$ 의존성을 보임을 설명

- 1) 고체내의 횡파와 종파의 존재와
- 2) 허용된 phonon 진동수에 대한 분포를 가정

Exercise 4) (10.32)에서 낮은 온도에서 $C \rightarrow 0$ 높은 온도에서 $C \rightarrow 3R$ 임을 증명하여라.

Example 9.4) What are Phonon Anyway?

As we have seen, a solid at temperature T can be viewed as a system of quantized harmonic oscillators in equilibrium with a "gas" of phonons. The oscillators can only absorb a phonon and rise in energy, however, if the average phonon energy \bar{u} is approximately equal to the oscillator energy level spacing, $\hbar\omega$. Thus, for $\bar{u} \approx \hbar\omega$ the phonons are coupled to the atomic oscillators, and the oscillators can exchange energy freely with the phonon gas, but for $\bar{u} \ll \hbar\omega$ the phonons are effectively isolated from the atoms and cannot add energy to the atoms. In the following example we show that the phonons in diamond are effectively decoupled from the atomic oscillators at room temperature but can provide energy at a temperature of 1500K.

(a) Calculate the vibration frequency of the carbon atoms in diamond if the Einstein temperature is 1300K. Also find the energy level spacing for the carbon atoms.

solution

$$\hbar\omega = k_B T_E$$

$$\omega = \frac{k_B T_E}{\hbar} = \frac{(8.62 \times 10^{-5} \text{eV/K})(1300\text{K})}{6.58 \times 10^{-15} \text{eV} \cdot \text{s}} = 1.70 \times 10^{14} \text{Hz} ; \text{ vibration frequency}$$

$$\hbar\omega = (6.58 \times 10^{-16} \text{eV} \cdot \text{s})(1.70 \times 10^{14} \text{Hz}) = 0.112 \text{eV} \quad ; \text{ level spacing}$$

(b) Calculate the average phonon energy \bar{u} at room temperature and at 1500K and compare with the carbon energy level spacing $\hbar\omega$. Do the phonons have sufficient energy on average to excite carbon atoms at 300K? at 1500K?

solution

at room temperature(300K)

$$\bar{u} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} = \frac{0.112 \text{eV}}{e^{0.112 \text{eV} / (8.62 \times 10^{-5} \text{eV/K})(300\text{K})} - 1} = 0.00149 \text{eV}$$

at 1500K

$$\bar{u} = \frac{0.112 \text{eV}}{e^{0.112 \text{eV} / (8.62 \times 10^{-5} \text{eV/K})(1500\text{K})} - 1} = 0.0813 \text{eV}$$

$$\bar{u}(300\text{K}) = 0.00149 \text{eV} \approx 0.01 \hbar\omega$$

→ carbon 원자를 더 높은 에너지 상태로 여기시키기에는 부족한 에너지

$$\bar{u}(1500\text{K}) = 0.0813 \text{eV} \sim \hbar\omega$$

→ carbon 원자를 여기시키기에 충분한 에너지

→ 탄소 원자가 에너지를 흡수 혹은 복사하는 과정에서 자유롭게 phonon과 에너지를 교환하기에 충분한 에너지.

♣Tipler ; Foundations of Modern Physics♣

고체의 비열에 있어서 Dulong-Petit 법칙

→저온 영역에서 잘 맞지 않는다.

Einstein, 1908 ; 고체속의 원자는 이산적인 Energy 만을 갖는다.

Einstein 모델

1. 고체내의 각 분자는 자유로이 3차원 운동
2. 모든 분자는 각 방향으로 같은 진동수 f로 진동한다.
3. $E_n = nhf$

진동수 f인 3Na 개의 1차원진동자 문제

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}Kx^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{m}} = 2\pi f$$

Maxwell-Boltzmann 분포

$$f(p, x) dp dx = C_1 e^{-E/kT} dp dx$$

C_1 : normalization factor

$$\int \int f(p, x) dp dx = 1 \text{ 에서 결정}$$

변수변환 ; $P = (1/2m)^{1/2} p$, $Q = (m/2)^{1/2} \omega x$ 으로 하면

$$E = P^2 + Q^2$$

$$dp dx = \frac{2}{\omega} dP dQ$$

따라서 P와 Q에 대한 분포는

$$f(P, Q) dP dQ = \frac{2C_1}{\omega} e^{-E/kT} dP dQ$$

$f(P, Q) \propto e^{-E/kT}$ 이므로 E에 의존

$E = P^2 + Q^2$ 이므로 P, Q 공간에서 $R = (P^2 + Q^2)^{\frac{1}{2}}$ 에 의존한다.

$R \sim R + dR$ 사이의 상태수는 $e^{-E/kT}$ 에 비례하고

$E = R^2, dE = 2RdR$ 이므로

$$2\pi R dR = \pi dE$$

E 와 $E + dE$ 사이의 상태수(진동자 수)는

$$f(E)dE = \frac{2C_1}{\omega} e^{-E/kT} \pi dE = C e^{-E/kT} dE, \quad C; \text{정규화 상수}$$

$$\bar{E} = \int_0^{\infty} E f(E) dE = kT$$

1 mole의 총 energy는

$$U = 3N_A \bar{E} = 3N_A kT = 3RT$$

$$\therefore C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = 3R \quad ; \text{Dulong-Petit 의 법칙}$$

Einstein Model

$E_n = nhf$: 이산적 Energy 값

Maxwell-Boltzmann 분포

$$F_n = C e^{-E_n/kT}, \quad C \text{는 정규화 상수}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} F_n = 1$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} F_n = C \sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/kT} \text{ 이므로}$$

$$C = \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/kT} \right)^{-1}$$

따라서 평균 에너지는

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-E_n/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/kT}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nhf e^{-E_n/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/kT}}$$

변수변환 $x \equiv hf/kT$

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/kT} &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = e^0 + e^{-x} + (e^{-x})^2 + (e^{-x})^3 + \dots \\ &= 1 + y + y^2 + \dots = (1-y)^{-1} \end{aligned}$$

$$\therefore (1-y)^{-1} = 1 + y + y^2 + \dots$$

식(3-41)의 분자는

$$-\frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx} \text{ 이므로}$$

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} nhf e^{-nhf/kT} &= hf \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx} = -hf \frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-nx}) = -hf \frac{d}{dx} (1-y)^{-1} \\ &= +hf (1-y)^{-2} \left(-\frac{dy}{dx} \right) \\ &= +hf (1-y)^{-2} y \end{aligned}$$

따라서

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{hfy(1-y)^{-2}}{(1-y)^{-1}} = hf \frac{y}{1-y} = \frac{hfe^{-hf/kT}}{1-e^{-hf/kT}} \\ &= \frac{hf}{e^{hf/kT}-1} \end{aligned}$$

즉

$$\bar{E} = \frac{hf}{e^{hf/kT}-1}$$

고온 영역 : $hf \ll kT$ 인 경우 $\rightarrow \bar{E} \sim kT$

극 저온영역 : $hf/kT \gg 1$, $e^{hf/kT} \gg 1$ 이므로

$$\bar{E} \rightarrow hfe^{-hf/kT} \rightarrow 0$$

3 N_A 개의 진동자의 총 에너지는

$$U = 3N_A \bar{E} = \frac{3N_A hf}{e^{hf/kT}-1}$$

$$c_v = \frac{\partial U}{\partial T} = 3N_A k \left(\frac{hf}{kT} \right)^2 \frac{e^{hf/kT}}{(e^{hf/kT}-1)^2}$$

$T \rightarrow 0$ 이면 $C_v \rightarrow 0$

$T \rightarrow \infty$ 이면 $C_v \rightarrow 3N_A k = 3R$

실험결과(그림 3-20) 극 저온에서 실험결과가 이론 곡선보다 약간 위에 있다.

Debye Model

1. 모든 분자가 같은 진동수로 진동한다는 가정을 지양
2. 고체 ; 결합된 진동계로 간주
3. Einstein Model로 설명되지 않는 저온영역의 $C_v \propto T^3$ 을 잘 설명한다.

Einstein 온도

$$T_E = hf/k$$

$$F_n(E) = Ce^{-nT_E/T}$$

고찰

1. $T \gg T_E \rightarrow F_n \approx F_{n+1} \rightarrow E$ 를 연속 변수로 취급할 수 있다.

$$\Rightarrow \bar{E} = kT$$

2. $T \ll T_E \rightarrow \delta n = 1$ 도 $e^{-nT_E/T}$ 에 현저한 영향을 준다.

3. 단단한 금속 ; 높은 진동수, 높은 T_E

연한 금속 ; 낮은 진동수, 낮은 T_E

납의 $T_E = 50K$, 금의 $T_E = 100K$

상온($T=300K$) $\gg T_E$

\rightarrow Dulong-Petit 의 법칙이 성립. 즉 $C_v \approx 3R$

다이아몬드 ; $T_E = 1,000K$

상온($T=300K$) $\ll T_E$

\rightarrow 상온에서 Dulong-Petit 의 법칙이 성립하지 않는다. $C_v \ll 3R$

♣Tipler♣ End ♣

10.5 Fermi-Dirac 통계의 응용 : 금속의 자유전자 기체 이론

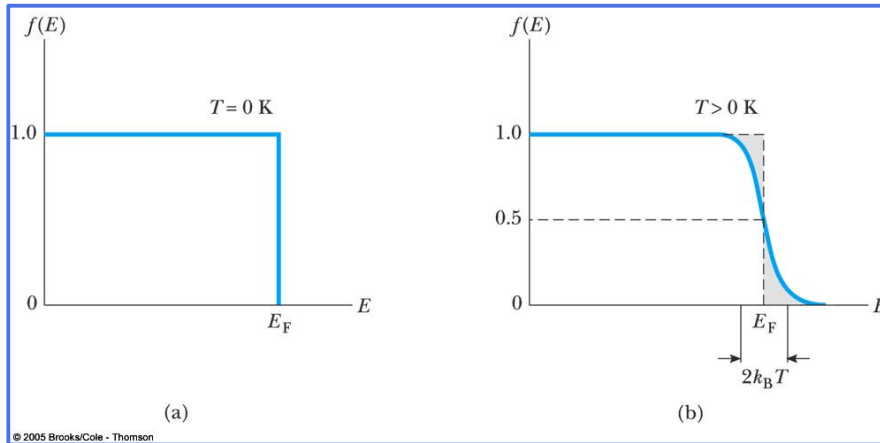
금속내의 자유전자

금속표면에 의해 형성된 공동(cavity)내에 갇혀있는 fermion 기체

Fermi 에너지 (E_F), 자유전자의 비열에 대한 기여, 열방출을 등을 설명

$$n(E)dE = g(E)f_{FD}(E)dE \quad (10.22)$$

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$$



$f_{FD}(E)$ 에 대한 고찰

$T = 0K$,

- 1) E_F 보다 작은 값을 갖는 모든 상태들은 완전히 채워지고 E_F 보다 큰 에너지를 갖는 모든 상태들은 비어 있게 된다.

$$f = 1 ; E < E_F$$

$$f = 0 ; E > E_F$$

- 2) M-B 통계, B-E 통계 ; $T=0$ 에서 모든 입자들이 $E=0$ 인 상태로 응축되어 있는 경우와 대조를 보인다.

- 3) Fermi 속도 ; v_F

$$\frac{1}{2}m_e v_F^2 = E_F$$

$E_F = 5eV$ 인 경우

$$v_F \sim 10^6 \text{ m/s (at 0K)}$$

$T > 0K$

- 1) $E_F \sim E_F - kT$ 사이의 에너지를 가지는 상태수는 줄고 $E_F \sim E_F + kT$ 사이의 상태수는 늘어난다.

- 2) $T \sim 10^3K$ 에서도 E_F 는 0K의 E_F 와 거의 같다.

$$E_F(T) \simeq E_F(0)$$

금속내의 전도전자(자유전자)들의 상태밀도

$k \sim k + dk$ 사이의 파수값을 갖는 단위 부피당의 상태의 수

$$g(k)dk = \frac{k^2 dk}{2\pi^2} \quad (3.44)$$

주어진 운동량(에너지)를 갖는 전자에는 두 개의 스핀상태가 허용된다.

$$g(k)dk = \frac{k^2 dk}{\pi^2} \quad (10.36)$$

비 상대론적 자유전자를 고려한다.

$$E = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$$

$$k = \left(\frac{2m_e E}{\hbar^2} \right)^{1/2} \quad (10.37)$$

$$dk = \frac{1}{2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{1/2} E^{-1/2} dE \quad (10.38)$$

$g(k)dk = g(E)dE$ 이므로 식(10.37)와 (10.38)를 (10.36)에 대입하여

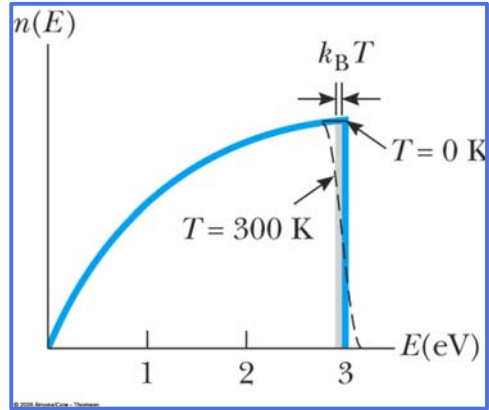
$$g(E)dE = DE^{1/2}dE \quad (10.39)$$

$$D = \frac{8\sqrt{2}\pi m_e^{3/2}}{h^3} \quad (10.40)$$

—전도전자의 상태밀도—

$$n(E)dE = \frac{DE^{1/2}dE}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (10.41)$$

$$\frac{N}{V} = \int_0^\infty n(E)dE = D \int_0^\infty \frac{E^{1/2}dE}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (10.42)$$



E_F 의 결정

$T = 0K$

$$f(E) = 1 \text{ at } E < E_F$$

$$f(E) = 0 \text{ at } E > E_F$$

$$\frac{N}{V} = D \int_0^{E_F} E^{1/2} dE = \frac{2}{3} D E_F^{3/2} \quad (10.43)$$

(10.40)의 D 값을 (10.43)에 대입하면 0K에서의 Fermi 에너지는

$$E_F(0) = \frac{h^2}{2m_e} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} \quad (10.44)$$

전자밀도가 증가함에 따라 $E_F(0) \propto \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}$ 로 서서히 증가한다.

Fermi 온도

$$T_F = E_F/k ; \text{ Fermi 온도} \quad (10.45)$$

$$1\text{eV} \sim (40 \times 300\text{K}) = 12,000\text{K}$$

표 10.1 자유전자 이론을 기초로 하여 300K에서 금속의 변수들의 계산 값

금 속	전자밀도 (m^{-3})	Fermi 에너지 (eV)	속 도 (m/s)	Fermi 온도 (K)
Li	4.70×10^{28}	4.72	1.29×10^6	5.48×10^4
Na	2.65×10^{28}	3.23	1.07×10^6	3.75×10^4
K	1.40×10^{28}	2.12	0.86×10^6	2.46×10^4
Cu	8.49×10^{28}	7.05	1.57×10^6	8.12×10^4
Ag	5.85×10^{28}	5.48	1.39×10^6	6.36×10^4
Au	5.90×10^{28}	5.53	1.39×10^6	6.41×10^4

▶ 고체의 비열에 대한 전도전자의 기여

고전론적 관점

N 개의 전자를 자유입자로 본다. mole 당의 에너지는

$$U = N_A \cdot \left(\frac{3}{2}kT\right) = \frac{3}{2}RT$$

$$C_{el} = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}R$$

fermi 기체

온도를 올림에 따라 E_F 근방 kT 범위내의 전자만이 들뜨게 되어 kT 정도의 에너지를 얻는다.

$$f \approx \frac{\text{그림10.12에 어둡게 나타난 직사각형의 면적}}{n(E) \text{ 곡선 하의 전체면적}}$$

$$= \frac{(kT) \cdot g(E_F)}{D \int_0^{E_F} E^{1/2} dE} = \frac{(kT) \cdot D \cdot (E_F)^{1/2}}{(2/3) \cdot D \cdot (E_F)^{3/2}} = \frac{3}{2} \frac{kT}{E_F} = \frac{3}{2} \frac{T}{T_F}$$

즉 fN 개만이 kT 의 에너지를 얻으므로 mole 당 전체 열에너지는

$$\left(\frac{3}{2} \frac{T}{T_F}\right)(N_A)(kT) = \frac{3}{2} \frac{RT^2}{T_F}$$

전자비열은

$$C_{el} = \frac{dU}{dT} \approx 3R \frac{T}{T_F}$$

실온에서의 전자의 비열에 대한 기여는

$$T = 300K, \quad T_F = 5 \times 10^4 K$$

$$C_{el} \approx 3R \left(\frac{300K}{50000K}\right) = 0.018R$$

$$\frac{0.018R}{1.5R} \approx 0.01 (= 1\%)$$

고전적으로 예상되는 기여량의 1% 정도를 기여할 뿐이다.

예제 10.5 금의 Fermi 에너지

(a) Fermi 에너지

$$\begin{aligned}\rho &= 19.32\text{g/cm}^3, \quad M = 197\text{g/mole} \\ \text{원자당 1개의 자유전자를 가정하면} \\ \frac{N}{V} &= \frac{19.32\text{g/cm}^3}{197\text{g/mole}} \times (6.02 \times 10^{23}\text{electrons/mole}) \\ &= 5.90 \times 10^{22}\text{electrons/cm}^3 \\ &= 5.90 \times 10^{28}\text{electrons/m}^3\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}E_F(0) &= \frac{h^2}{2m_e} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} \\ &= \frac{(6.625 \times 10^{-34}\text{J} \cdot \text{s})^2}{2(9.11 \times 10^{-31}\text{kg})} \left(\frac{3 \times 5.90 \times 10^{28}\text{m}^3}{8\pi} \right)^{2/3} \\ &= 8.85 \times 10^{-19}\text{J} = 5.53\text{eV}\end{aligned}$$

(b) Fermi 속도

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}m_e v_F^2 &= E_F \\ v_F &= \left(\frac{2E_F}{m_e} \right)^{1/2} = \left(\frac{2 \times 5.85 \times 10^{-19}\text{J}}{9.11 \times 10^{-31}\text{kg}} \right)^{1/2} \\ &= 1.39 \times 10^6\text{m/s}\end{aligned}$$

(c) Fermi 온도

$$T_F = \frac{E_F}{k} = \frac{5.53\text{eV}}{8.62 \times 10^{-5}\text{eV/K}} = 64,000\text{K}$$

1859년 Maxwell ; 분자속도에 대한 분포함수

$NF(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z$; $(v_x, v_y, v_z) \sim (v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$ 내의 분자수

평형분포 : 분포에 의하여 결정되는 충돌이 일어나도 분포가 변하지 않고 그대로 유지되는 경우의 분포.

Maxwell의 가정

1. 속도성분 v_x, v_y, v_z 는 서로독립

$$\rightarrow F(v_x, v_y, v_z) = f(v_x)f(v_y)f(v_z) \quad (A)$$

2. $F(v_x, v_y, v_z) = \phi(v^2) = \phi(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$ (B)

즉 평형분포는 속력에만 관계한다.

$f(v_x)dv_x$: $v_x \sim v_x + dv_x$ 사이의 분율

$f(v_x)$: v_x 의 (분율)분포함수

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x)dv_x = 1$$

1, 2를 만족하는 함수꼴은

$$f(v_x) = Ce^{Av_x^2}, \quad f(v_y) = Ce^{Av_y^2}, \quad f(v_z) = Ce^{Av_z^2}$$

$$F(v_x, v_y, v_z) = Ce^{A(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

되어 (B) 식을 만족한다.

C, A의 결정

$A = -\frac{1}{a^2}$ 으로 둔다.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} Ce^{-v_x^2/a^2} dv_x = 1$$

$$\int_0^{+\infty} e^{-x^2/a^2} dx = \frac{a}{2} \sqrt{\pi} \quad \text{이므로}$$

$$C = \frac{1}{a\sqrt{\pi}}$$

$$f(v_x) = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} e^{-v_x^2/a^2} \quad (C)$$

a의 결정

$$\begin{aligned} \overline{v_x^2} &= \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-v_x^2/a^2} dv_x \\ &= \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{\pi} a^3}{2} = \frac{a^2}{2} \end{aligned}$$

이상기체 운동론

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} = \frac{2}{3} \frac{\overline{E_K}}{m} = \frac{kT}{m}$$

$$\overline{E_K} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

$$a = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

속도분포함수

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT}$$

$$F(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}$$

$F(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z$: $(v_x \sim dv_x, v_y \sim dv_y, v_z \sim dv_z)$ 사이의 분율

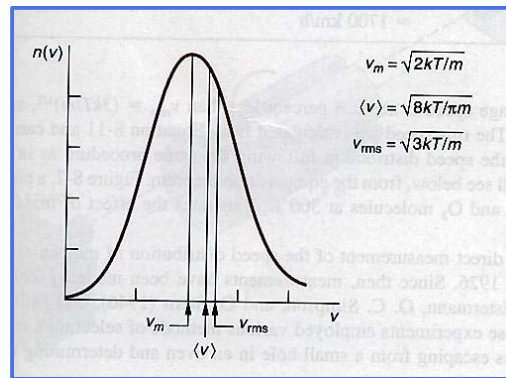
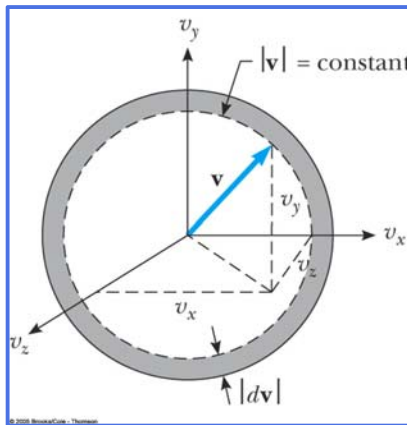
$F(v_x, v_y, v_z)$: 속도공간에서의 분율밀도(분포함수)

$$F(v_x, v_y, v_z) = f(v_x)f(v_y)f(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT}$$

속력분포함수 $g(v)$

속도공간 그림10.5로부터

$$g(v)dv = 4\pi v^2 dv F(v_x, v_y, v_z) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} dv$$



평균속력

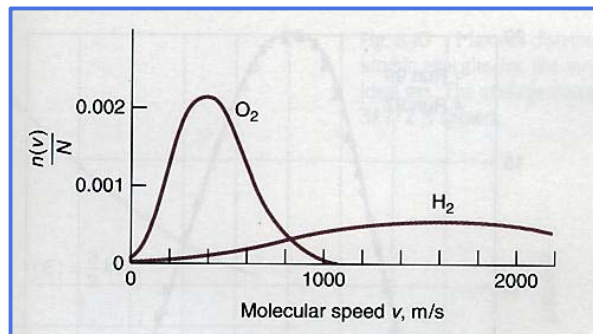
$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v g(v) dv = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

최빈속력

$$v_m = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2}$$

rms 속력

$$v_{rms} = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2}$$



균등분배정리와 기체 및 고체의 열용량

한 입자의 Energy가 연속이고 위치나 운동량좌표의 자승 항으로 표현될 때

$$E = c_1 u^2 + c_2 w^2$$

c_1, c_2 ; 상수, u, w ; 위치 혹은 운동량좌표

평균 Energy는

$$\bar{E} = \int \int E f(u, w) du dw$$

(2-31)식으로부터

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \int \int (c_1 u^2 + c_2 w^2) C e^{-(c_1 u^2 + c_2 w^2)/kT} du dw \\ &= \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT = kT \end{aligned}$$

균등분배정리(Equipartition theorem)

→에너지항에 제곱항으로 나타나는 각 좌표와 운동량 성분에는 평균에너지 $1/2 kT$ 가 관련된다.

※ 증명 ※

$$\bar{E} = \int u^2 C e^{-u^2/kT} du = \frac{1}{2} kT$$

정규화 상수 C의 결정

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u^2/kT} du = C(\pi kT)^{1/2} = 1$$

$$\therefore C = \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{1/2}$$

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \int_{-\infty}^{+\infty} C u^2 e^{-u^2/kT} du \\ &= \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} u^2 e^{-u^2/kT} du \\ &= \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{1/2} \cdot 2I_2 = \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{2} (\pi k^3 T^3)^{1/2} = \frac{1}{2} kT \end{aligned}$$

제곱항으로 나타나는 각 좌표와 운동량 성분에는 평균에너지 $\frac{1}{2} kT$ 가 분배된다.

※ k -space 에서의 상태의 밀도

한 변이 L 인 정육면체 내의 전자

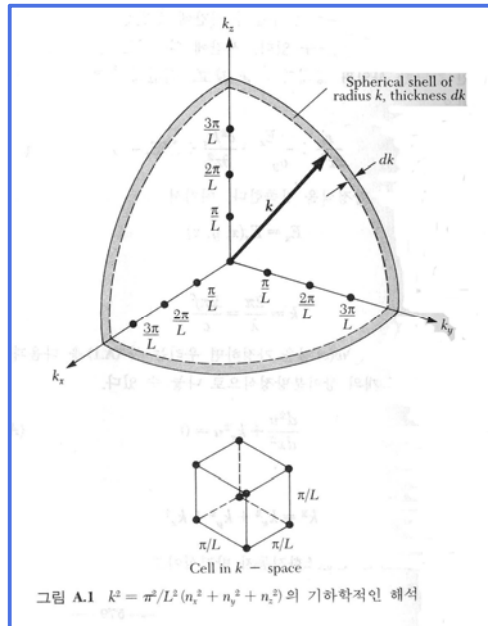
$$\psi(x,y,z) = A \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z)$$

경계조건 ; 정상파 조건

$$\psi(0,0,0) = \psi(L,L,L) = 0$$

$$k_x L = n\pi, k_y L = n\pi, k_z L = n\pi$$

$$k_x = n \frac{\pi}{L}, \quad k_y = n \frac{\pi}{L}, \quad k_z = n \frac{\pi}{L} \quad n = 1, 2, \dots$$



k -공간에서 상태(점)들은 각 축으로부터 π/L 만큼 분리되어 있고, k -공간에는 $(\pi/L)^3$ 부피당 하나의 정상파가 존재한다.

파수 $k \sim k+dk$ 사이에 있는 정상파의 수 $N(k)dk$ 는, 파수 $k \sim k+dk$ 사이의 부피는 구형 껍질의 $1/8$ 이므로

$$N(k)dk = \frac{(1/2)\pi k^2 dk}{(\pi/L)^3} = \frac{V k^2 dk}{2\pi^2}$$

단위부피당의 상태(정상파)의 수

$$g(k)dk = \frac{k^2 dk}{2\pi^2} \quad (3.44)$$

※ 동공 내의 전자파(흑체복사)

전자기파에 대해 각 모드마다 두 개의 수직인 편광이 존재하므로

$$\frac{N(k)dk}{V} = \frac{k^2 dk}{\pi^2}$$

$$k = \frac{2\pi f}{c}$$

$$N(f)df = \frac{8\pi f^2}{c^3} df \quad (10.27)$$