<Microcanonical ensemble 다른 식으로 생각해보기 Reif 6.2,6.3절>

Heat reservoir에 닿아 있는 계 교과서 85쪽 그림 6-4를 보자. 아주 큰 계를 $A_{H.R}$ (heat reservoir), 작게 혹처럼 붙어있는 계를 A라고 하자. 이 경우는 수영장($A_{H.R}$)에 작은 유리병(A)이 떠 있는 것으로도 생각할 수 있다. A는 평형상태에 도달해 어떤 미시상태 i에 있고, 에너지 E_i를 지니게되었다. 우리가 관심있는 것은 평형상태에서 A가 특정 미시상태 i에 도달할 확률, p_i이다. $A_{H.R}$ 와 A 가 서로 약하게 상호작용하여 둘의 에너지를 서로 더할 수 있다고 하면, 총 에너지 E_0은,

$$E_0 = E_i + E_{H.R}$$

이다. A가 에너지 E_i에 있을 때, Heat reservoir $A_{H.R}$은 $E_{H.R} = E_0 - E_i$에 가까운 에너지를 가져야 한다. (δE 범위 안에서) 그러므로 A가 한 미시상태 i에 있을 때, 묶인 계 A_0의 number of accesible states는 $A_{H.R}$의 그것과 같다.

$$\Omega_0(E_0) = \Omega_{H.R}(E_{H.R}, \delta E) = \Omega_{H.R}(E_0 - E_i, \delta E)$$

통계의 기본 가정에 의해 A 가 i 상태에 있을 확률은 A_0의 number of accesible states에 비례할 것이다.

$$p_i = C' \, \Omega_{H.R}(E_0 - E_i, \delta E)$$

C'은 나중에 normalization 조건인

$$\sum_i p_i = 1$$

으로 구할 수 있다. 이제 $A_{H.R}$(수영장)이 A(유리병)보다 아주 큰 계라는 사실을 이용하겠다. 즉 $E_i \ll E_0$ 이므로, 다음 어림식을 염두에 두고,

$$f(x - \delta x) = f(x) + f^{(1)}(x)(-\delta x) + \frac{f^{(2)}}{2!}(-\delta x)^2 + \cdots$$

$\ln \Omega_{H.R}(E_0 - E_i)$를 어림하면,

$$\ln \Omega_{H.R}(E_0 - E_i) = \ln \Omega_{H.R}(E_0) + \left[\frac{\partial \ln \Omega_{H.R}}{\partial E_{H.R}}\right]_{E_0} (-E_i) + \cdots$$

가 된다. $E_i \ll E_0$ 이므로 2차 이상의 항은 무시할 수 있다. 한편,

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{k_B \, \partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

에서

$$\left[\frac{\partial \ln \Omega_{H.R}}{\partial E_{H.R}}\right]_{E_0} = \frac{1}{k_B T} = \beta$$

은 A의 에너지 E_i에 무관한 값으로, heat reservoir $A_{H.R}$의 에너지가 E_0일 때 그것의 온도와 관련있는 값이다. Heat reservoir가 원칙적으로는 온도가 변하지 않으므로 heat reservoir의 β 값이 한번 주어진다면 변하지 않는 상수일 것이다. 따라서 어림식을 다시 써보면,

$$\ln \Omega_{H.R}(E_0 - E_i) \sim \ln \Omega_{H.R}(E_0) - \beta E_i$$

$$\Omega_{H.R}(E_0 - E_i) \sim \Omega_{H.R}(E_0)\, e^{-\beta E_i}$$

$\Omega_{H.R}(E_0)$ 은 상수이므로,

$$p_i = C'\, \Omega_{H.R}(E_0 - E_i) = C'\, \Omega_{H.R}(E_0)\, e^{-\beta E_i} = C\, e^{-\beta E_i}$$

normalization constant C를 결정하려면,

$$1 = \sum_i p_i = \sum_i C e^{-\beta E_i} = C \sum_i e^{-\beta E_i}$$

$$C = \frac{1}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

따라서,

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

이때, $e^{-\beta E_i}$를 Boltzmann factor라고 부른다. Microcanonical ensemble에서는 계의 에너지는 모두 같은 경우이므로

$$E_i = E, \quad E < H < E + \delta E$$

이고, p_i는 모두 같다.

응용하기-상자성(교과서 연습문제 3-1)참고 단위 부피당 N_0의 자기 원자를 갖는 물질을 생각하자. 자기 원자들은 외부 자기장 $\vec{H}$에 놓여 있다. 각 원자는 스핀 1/2과 자기 모멘트 μ를 갖는다고 하자. 각 원자의 자기 모멘트는 외부 자기장 $\vec{H}$에 나란히 또는 거꾸로 배열된다. 물질이 절대온도 T에 있다면 이러한 원자의 평균 자기 모멘트 $\bar{\mu}_H$ 는 어떻게 될까? 한 원자를 따로 떼어내서 작은 계 A(유리병)으로 다루고, 다른 모든 원자들을 heat reservoir $A_{H.R}$(수영장)로 간주해서 이 물음을 해결할 수 있다.
각 원자는 두 가지 상태에 있을 수 있다.

1. 스핀이 위로 향하는($\vec{H}$에 나란한) 상태 (+)
2. 스핀이 아래로 향하는($\vec{H}$에 거꾸로인) 상태 (-)

(+) 상태에서는 원자의 자기모멘트 $\vec{\mu}$ 가 H에 나란하므로 $\mu_H = \mu$ 이고 이에 해당하는 자기 에너지는 $\epsilon_+ = -\mu H$ 이다. 따라서 이 상태에 원자가 있을 확률은 다음과 같다.

$$p_+ = C e^{-\beta \epsilon_+} = C e^{\beta \mu H}$$

(-) 상태에서는 원자의 자기모멘트 $\vec{\mu}$ 가 H에 거꾸로 이므로 $\mu_H = -\mu$ 이고 이에 해당하는 자기 에너지는 $\epsilon_- = \mu H$ 이다. 따라서 이 상태에 원자가 있을 확률은 다음과 같다.

$$p_- = Ce^{-\beta\epsilon_-} = Ce^{-\beta\mu H}$$

μ가 양수일 때, ϵ_+가 ϵ_-보다 작기 때문에 p_+가 p_-보다 크다. ($\beta > 0$이므로) 즉 원자가 $\vec{H}$와 나란할 확률이 더 크게 된다.

$$\begin{cases} p_+ = Ce^{\beta\mu H} & \vec{H} \text{ 에 나란할 확률} \\ p_- = Ce^{-\beta\mu H} & \vec{H} \text{ 에 거꾸로일 확률} \end{cases}$$

여기서 우리가 생각해야하는 주요 변수는

$$y = \beta\mu H = \frac{\mu H}{k_B T}$$

로, 특정 열 에너지에 대한 자기 에너지의 비이다. T가 매우 크다면 y가 매우 작아져서 ($\simeq 0$) p_+ 와 p_-가 비슷해진다. 즉 온도가 아주 커지면 μ의 방향이 완벽하게 random해져서 $\bar{\mu}_H \simeq 0$ 이다. 반면에 T가 아주 작다면 y가 매우 커져서 p_+가 p_-보다 훨씬 커진다. 즉 온도가 낮아지면 $\bar{\mu}_H \simeq \mu$이다. 이것을 실제로 계산해 볼 수도 있다.

$$\bar{\mu}_H = \frac{p_+\mu + p_-(-\mu)}{p_+ + p_-} = \mu\frac{e^{\beta\mu H} - e^{-\beta\mu H}}{e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}} = \mu \tanh \beta\mu H = \mu \tanh \frac{\mu H}{k_B T}$$

사실 이 결과는 교과서 연습문제 3-1 에서 본 적이 있다. (정확히는 3-1번 문제 (다)번으로 답은 $E = -\mu H N \tanh \frac{\mu B}{k_B T}$로 나왔다.) 단위 부피당 평균 자기 모멘트 혹은 Magnetization $\bar{M}_0$은 (μ가 H에 나란할 확률이 더 높으므로) H의 방향과 나란하고, 크기는

$$\bar{M}_0 = N_0 \bar{\mu}_H$$

이다. tanh 함수의 어림을 이용해서 앞서 했던 논의를 확인해보자.

$y \ll 1$ 일 때, $\tanh y = y$
$\mu H/k_B T \ll 1$일 때, $\tanh \mu H/k_B T = \mu H/k_B T$

$$\therefore \bar{\mu}_H = \frac{\mu^2 H}{k_B T}, \quad \bar{M}_0 = N_0 \bar{\mu}_H = \frac{N_0 \mu^2}{k_B T} H = \chi H$$

χ를 magnetic susceptibility라고 부르고 절대온도에 반비례한다.(Curie의 법칙)
$y \gg 1$ 일 때, $\tanh y = 1$
$\mu H/k_B T \gg 1$일 때, $\tanh \mu H/k_B T = 1$

$$\therefore \bar{\mu}_H = \mu, \quad \bar{M}_0 = N_0 \bar{\mu}_H = N_0 \mu \text{ (independent of } H\text{)}$$

마지막으로

$$\bar{M}_0 = N_0\bar{\mu} = \mu N_0 \tanh\frac{\mu H}{k_B T}, \quad \frac{\bar{M}_0}{\mu N_0} = \tanh\frac{\mu H}{k_B T}$$

에서 $\bar{M}_0/\mu N_0$ 의 $\mu H/k_B T$에 대한 그림을 그려보면 다음과 같다.

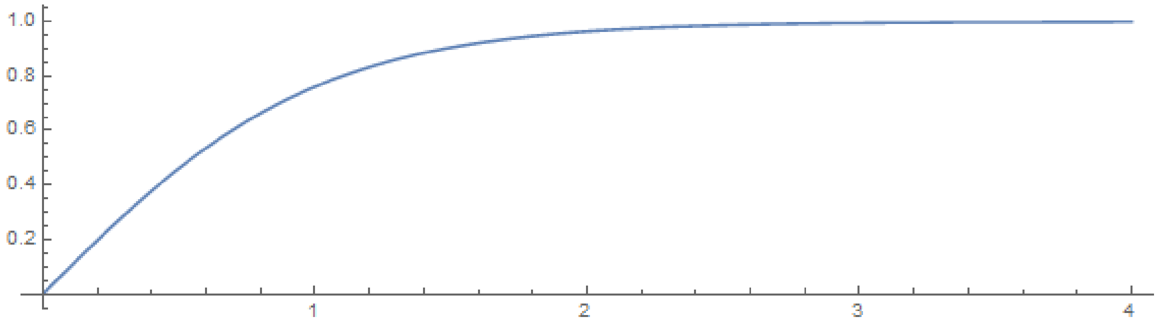

Figure 1: 온도 T, 자기장 H에 대한 magnetization의 의존성