MIT Açık Ders Malzemeleri

http://ocw.mit.edu

8.333 İstatistiksel Mekanik I: Parçacıkların İstatistiksel Mekaniği

2007 Güz

Bu materyallerden alıntı yapmak veya Kullanım Şartları hakkında bilgi almak için http://ocw.mit.edu/terms ve http://tuba.acikders.org.tr sitesini ziyaret ediniz.

VI.D Kuantum mikrodurumları

Önceki bölümlerde, klasik istatistiksel mekaniğin birçok başarısızlığına dikkat çektik, ki bu başarısızlıklar, $Z = \sum_n \exp(-\beta E_n)$ biçiminde bir üleşim toplamı kullanılarak termodinamik nicelikler hesaplanırken kuantumlanmış enerji seviyeleri varsayılarak bulgusal olarak ortadan kaldırılmıştır. Bu, üstü kapalı olarak, bir kuantum sistemin durumlarının ayrıklaştırılmış enerji düzeyleri ile belirlendiğini, ve Boltzmann ağırlığına benzer bir olasılık dağılımı tarafından kontrol edilmekte olduğunu varsayar. Klasik istatistiksel mekaniğe yapılan bu benzetmenin doğrulanması gerekir. Dahası, kuantum mekaniğin kendisi, doğası gereği olasılıksaldır ve içinde, istatistiksel mekanikteki olasılıklara yol açanlarla ilişkisi olmayan belirsizlikler barındırır. Burada, klasik formülasyona ulaşılırken kullanılan adımları yakından takip ederek istatistiksel mekaniğin kuantum formülasyonunu kurmaya çalışacağız.

Klasik bir parçacıklar sisteminin *mikro-durumları*, koordinatlar ve eşlenik momentumlar kümesi $\{\vec{p}_i, \vec{q}_i\}$ ile, yani, $6N$-boyutlu faz uzayında bir noktayla tanımlanır. Kuantum mekaniğinde $\{\vec{q}_i\}$ ve $\{\vec{p}_i\}$ bağımsız gözlemlenebilirler değildir. Bunun yerine:

• Bir kuantum sisteminin (mikro) durumu tamamen, sonsuz boyutlu bir *Hilbert uzayına* ait olan bir *birim vektör* $|\Psi\rangle$ tarafından belirlenir. $|\Psi\rangle$ vektörü, uygun bir birimdik baz vektörleri kümesi $|n\rangle$ doğrultusundaki, karmaşık sayılar olan, bileşenleri $\langle n|\Psi\rangle$ cinsinden yazılabilir. Dirac tarafından oluşturulmuş kullanışlı gösterimde bu ayrıştırma şu şekilde yazılır:

$$|\Psi\rangle = \sum_n \langle n|\Psi\rangle \, |n\rangle. \tag{VI.62}$$

En bilinen baz $|\{\vec{q}_i\}\rangle$ koordinatlarına ait olandır ve $\langle\{\vec{q}_i\}|\Psi\rangle \equiv \Psi(\vec{q}_i, \ldots, \vec{q}_N)$, *dalga-fonksiyonu*dur. Normalleştirme koşulu şöyledir:

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = \sum_n \langle\Psi|n\rangle \, \langle n|\Psi\rangle = 1, \quad \text{burada} \quad \langle\Psi|n\rangle \equiv \langle n|\Psi\rangle^*. \tag{VI.63}$$

Örneğin koordinat bazında, şu gereklidir:

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = \int \prod_{i=1}^{N} d^d\vec{q}_i \, |\Psi(\vec{q}_1, \ldots, \vec{q}_N)|^2 = 1. \tag{VI.64}$$

• Klasik olarak, çeşitli gözlemlenebilirler, faz uzayda tanımlanmış fonksiyonlardır $\mathcal{O}(\{\vec{p}_i, \vec{q}_i\})$. Kuantum mekaniğinde bu fonksiyonların yerine, klasik ifadelerde $\{\vec{q}_i\}$ ve $\{\vec{p}_i\}$ için operatörler atanarak (çarpımların uygun şekilde simetrikleştirilmesinden

BY-NC-SA www.acikders.org.tr

sonra, örn. $pq \to (pq + qp)/2)$) elde edilen, Hilbert uzayda *Hermitian matrisleri* (operatörleri) kullanılır. Bu temel operatörler, *komütasyon* bağıntılarını sağlar:

$$[p_j, q_k] \equiv p_j q_k - q_k p_j = \frac{\hbar}{i}\delta_{j,k} \; . \qquad \text{(VI.65)}$$

Örneğin, $|\{\vec{q}_i\}\rangle$ koordinat bazında momentum operatörleri şöyledir:

$$p_j = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_j}. \qquad \text{(VI.66)}$$

(Klasik Poisson parantezi $\{p_j, q_k\} = -\delta_{j,k}$ biçiminde tanımlıdır. Çoğunlukla, kuantum komütasyon bağıntıları, ilgili klasik Poisson parantezinin $i\hbar$ ile çarpılması ile elde edilir.)

- Klasik mekanikten farklı olarak, bir $\mathcal{O}$ operatörünün değeri, belli bir mikro-durumda kesin belirlenmez. Bunun yerine operatörün değeri rassal bir değişkendir ve bir $|\Psi\rangle$ durumundaki *ortalama*sı şöyle verilir:

$$\langle \mathcal{O} \rangle \equiv \langle \Psi|\mathcal{O}|\Psi\rangle \equiv \sum_{m,n} \langle \Psi|m\rangle\langle m|\mathcal{O}|n\rangle\langle n|\Psi\rangle. \qquad \text{(VI.67)}$$

Örneğin,

$$\langle U(\{\vec{q}\})\rangle = \int \prod_{i=1}^{N} d^3\vec{q}_i \Psi^* U(\{\vec{q}\})\Psi, \qquad \text{ve,}$$
$$\langle K(\{\vec{p}\})\rangle = \int \prod_{i=1}^{N} d^3\vec{q}_i \Psi^* K\left(\left\{\frac{\hbar}{i}\frac{d}{d\vec{q}}\right\}\right)\Psi.$$

Beklenen değer $\langle \mathcal{O} \rangle$'nun gerçel olmasını temin etmek için, $\mathcal{O}$ operatörleri *Hermitian* olmalıdır, yani şunu sağlamalıdır:

$$\mathcal{O}^\dagger = \mathcal{O}, \qquad \text{ve} \qquad \langle m|\mathcal{O}^\dagger|n\rangle \equiv \langle n|\mathcal{O}|m\rangle^*. \qquad \text{(VI.68)}$$

$\mathcal{O}(\{\vec{p}_i, \vec{q}_i\})$ klasik operatöründe, $\vec{p}$ ve $\vec{q}$ yerine uygun matrisleri koyarken, yukarıdaki Hermitsel durumu sağlamak için çeşitli çarpımların uygun bir şekilde simetrikleştirilmesi gereklidir.

Mikro-durumların *zamanda evrimi* $\mathcal{H}(\{\vec{p}_i, \vec{q}_i\})$ Hamiltonyeni tarfından belirlenir. Klasik bir mikrodurum Hamilton hareket denklemlerine göre evrimleşirken, kuantum mekaniğinde durum vektörü zaman içerisinde aşağıdaki biçimde değişir:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle = \mathcal{H}|\Psi(t)\rangle. \qquad \text{(VI.69)}$$

(cc) BY-NC-SA

Elverişli bir baz, $\mathcal{H}$ matrisini köşegenleştiren bazdır. Enerji öz-durumları, $\mathcal{E}_n$ nin öz-enerjileri temsil ettiği, $\mathcal{H}|n\rangle = \mathcal{E}_n|n\rangle$ denklemini sağlar. Denklem (VI. 69)'da $|\Psi(t)\rangle = \sum_n \langle n|\Psi(t)\rangle|n\rangle$ yerine koyulduğunda ve $\langle m|n\rangle = \delta_{m,n}$ dikbirlik koşulundan yararlanılması aşağıdaki sonucu verir:

$$i\hbar\frac{d}{dt}\langle n|\Psi(t)\rangle = \mathcal{E}_n\langle n|\Psi(t)\rangle, \qquad \Longrightarrow \qquad \langle n|\Psi(t)\rangle = \exp\left(-\frac{i\mathcal{E}_n t}{\hbar}\right)\langle n|\Psi(0)\rangle. \tag{VI.70}$$

İki farklı zamandaki kuantum durumları, bir *zamanda evrilme* operatörü kullanılarak aşağıdaki şekilde ilişkilendirilebilir:

$$|\Psi(t)\rangle = U(t,t_0)|\Psi(t_0)\rangle, \tag{VI.71}$$

ki bu da $U(t_0,t_0) = 1$ sınır koşulu ile $i\hbar\partial_t U(t,t_0) = \mathcal{H}U(t,t_0)$ ifadesini sağlar. *Eğer $\mathcal{H}$, t'den bağımsız ise*, bu denklemleri çözerek aşağıdakini elde edebiliriz

$$U(t,t_0) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}(t-t_0)\right]. \tag{VI.72}$$

VI.E Kuantum makrodurumları

Sistemin *makro-durumları*, yalnızca birkaç tane termodinamik fonksiyona bağlıdır. Belli bir makro duruma karşılık gelen μ_α mikro-durumları ile, büyük bir $\mathcal{N}$ sayısında *topluluk* oluşturabiliriz. Farklı mikro-durumlar, p_α olasılıkları ile ortaya çıkar. (Örneğin, başka bir bilgi olmadığı durumlarda, $p_\alpha = 1/\mathcal{N}$.) Artık mikrodurum ile ilgili kesin bilgimizin olmadığı zamanlarda, bunun bir *karışık durum* olduğu söylenir.

Klasik olarak, topluluk ortalamaları aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$\overline{\mathcal{O}(\{\vec{p}_i,\vec{q}_i\})_t} = \sum_\alpha p_\alpha \mathcal{O}\big(\mu_\alpha(t)\big) = \int \prod_{i=1}^{N} d^3\vec{p}_i d^3\vec{q}_i \mathcal{O}\left(\{\vec{p}_i,\vec{q}_i\}\right)\rho\left(\{\vec{p}_i,\vec{q}_i\},t\right), \tag{VI.73}$$

burada

$$\rho\left(\{\vec{p}_i,\vec{q}_i\},t\right) = \sum_\alpha p_\alpha \prod_{i=1}^{N} \delta^3\left(\vec{q}_i - \vec{q}_i(t)_\alpha\right)\delta^3\left(\vec{p}_i - \vec{p}_i(t)_\alpha\right), \tag{VI.74}$$

topluluk yoğunluğudur.

Benzer bir şekilde, karışık bir kuantum durumu, $\{p_\alpha\}$ olasılıkları olan bir dizi olası durum $\{|\psi_\alpha\rangle\}$'dan elde edilir. Denklem (VI. 67) deki kuantum mekaniksel beklenen değerin topluluk ortalaması da şu şekilde verilir:

(cc) BY-NC-SA

$$\overline{\langle \mathcal{O} \rangle} = \sum_{\alpha} p_\alpha \langle \Psi_\alpha | \mathcal{O} | \Psi_\alpha \rangle = \sum_{\alpha,m,n} p_\alpha \langle \Psi_\alpha | m \rangle \langle n | \Psi_\alpha \rangle \langle m | \mathcal{O} | n \rangle$$
$$= \sum_{m,n} \langle n | \rho | m \rangle \langle m | \mathcal{O} | n \rangle = \mathrm{tr}(\rho \mathcal{O}), \tag{VI.75}$$

burada, bir $\{|n\rangle\}$ bazını kullandık ve *yoğunluk matrisini* tanımladık

$$\langle n | \rho(t) | m \rangle \equiv \sum_{\alpha} p_\alpha \langle n | \Psi_\alpha(t) \rangle \langle \Psi_\alpha(t) | m \rangle. \tag{VI.76}$$

Klasik olarak, olasılık (yoğunluğu) $\rho(t)$, faz uzayında tanımlanan bir fonksiyondur. Faz uzayındaki tüm operatörler gibi kuantum mekaniğinde bunun yerine bir matris kullanılır. Baz tercihinden bağımsız olarak, yoğunluk matrisi aşağıdaki gibidir:

$$\rho(t) = \sum_{\alpha} p_\alpha | \Psi_\alpha(t) \rangle \langle \Psi_\alpha(t) |. \tag{VI.77}$$

Açıkça görüldüğü gibi, yalnızca ve yalnızca $\rho^2 = \rho$ doğru olduğu durumlarda ρ, bir *saf duruma* tekabül eder.

Yoğunluk matrisi, aşağıdaki özellikleri sağlar:

(i) *Normalleştirme*: Her bir $|\Psi_\alpha\rangle$ bire normalleştirildiği için,

$$\langle 1 \rangle = \mathrm{tr}(\rho) = \sum_{n} \langle n | \rho | n \rangle = \sum_{\alpha,n} p_\alpha |\langle n | \Psi_\alpha \rangle|^2 = \sum_{\alpha} p_\alpha = 1. \tag{VI.78}$$

(ii) *Hermitlik*: Yoğunluk matrisi Hermitseldir, yani, $\rho^\dagger = \rho$ çünkü

$$\langle m | \rho^\dagger | n \rangle = \langle n | \rho | m \rangle^* = \sum_{\alpha} p_\alpha \langle \Psi_\alpha | m \rangle \langle n | \Psi_\alpha \rangle = \langle n | \rho | m \rangle, \tag{VI.79}$$

bu da denklem (VI. 76)'daki ortalamaların gerçel sayılar olduğunu doğrular.

(iii) *Pozitiflik*: Her bir $|\Phi\rangle$ için,

$$\langle \Phi | \rho | \Phi \rangle = \sum_{\alpha} p_\alpha \langle \Phi | \Psi_\alpha \rangle \langle \Psi_\alpha | \Phi \rangle = \sum_{\alpha} p_\alpha |\langle \Phi | \Psi_\alpha \rangle|^2 \geq 0. \tag{VI.80}$$

Dolayısıyla ρ *pozitif tanımlıdır* ve bu, tüm özdeğerlerinin pozitif olmasını gerektirir.

- *Liouville teoremi*, klasik yoğunluğun zamanda evrimini şu şekilde yönetir:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} - \{\mathcal{H}, \rho\} = 0. \tag{VI.81}$$

Kuantum yoğunluk matrisinin evrimini incelemenin en elverişli yolu enerji özdurumları bazında incelemektir, ki denklem (VI. 70)'e göre:

BY-NC-SA

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle n|\rho(t)|m\rangle &= i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_{\alpha} p_{\alpha}\langle n|\Psi_{\alpha}(t)\rangle\langle\Psi_{\alpha}(t)|m\rangle \\ &= \sum_{\alpha} p_{\alpha}\left[(\mathcal{E}_n-\mathcal{E}_m)\langle n|\Psi_{\alpha}\rangle\langle\Psi_{\alpha}|m\rangle\right] \\ &= \langle n|(\mathcal{H}\rho-\rho\mathcal{H})|m\rangle. \end{aligned} \tag{VI.82}$$

Elde edilen sonuç tensör niteliğindedir ve dolayısıyla baz seçiminden *bağımsız*dır:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho = [\mathcal{H},\rho]. \tag{VI.83}$$

Denge, zamandan bağımsız ortalamalar gerektirir ve $\partial\rho/\partial t = 0$ olmasını akla getirir. Bu koşul denklem (VI.81) ve (VI. 83)'te $\rho = \rho(\mathcal{H})$ seçilerek sağlanır. (Üçüncü bölümde tartışılmış olduğu gibi, $[\mathcal{H}, L] = 0$ olacak şekilde, ρ korunumlu niceliklere de bağlı olabilir) Artık, klasik istatistiksel mekaniğe benzer şekilde çeşitli denge kuantum yoğunluk matrisleri oluşturulabilir.

- *Mikrokanonik topluluk*: İçsel enerji sabit bir E değerine sahip olduğu için, bu kısıtı içeren bir yoğunluk matrisi şu şekildedir:

$$\rho(E) = \frac{\delta(\mathcal{H}-E)}{\Omega(E)}. \tag{VI.84}$$

Özel olarak, enerji özdurumları bazında,

$$\langle n|\rho|m\rangle = \sum_{\alpha} p_{\alpha}\langle n|\Psi_{\alpha}\rangle\langle\Psi_{\alpha}|m\rangle = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & \text{eğer } \mathcal{E}_n = E, \text{ ve } m = n, \\ 0 & \text{eğer } \mathcal{E}_n \neq E, \text{ veya } m \neq n. \end{cases} \tag{VI.85}$$

İlk koşul, kuantum dalga–fonksiyonunda yalnızca doğru enerjili özdurumlarının görünebileceğini ve ($p_{\alpha} = 1/\mathcal{N}$ için) bu tarz durumların ortalama olarak aynı genliğe, $\overline{|\langle n|\Psi\rangle|^2} = 1/\Omega$, sahip olduğunu ifade eder. Bu, "eşit *önsel* denge olasılıkları" klasik postülatına eşdeğerdir. İkinci (ek) koşul, tipik bir mikro–durumda, E enerjisinin Ω tane özdurumlarının *bağımsız rastgele fazlar* içerecek şekilde biraraya geldiğini ifade eder. (Dikkat ediniz ki, $\mathrm{tr}\,\rho = 1$ normalleştirme koşulu, $\Omega(E) = \sum_{\mathrm{n}} \delta\,(E - E_n)$'nın, $\mathcal{H}$'nin E enerjili öz-durumlarının sayısı olduğuna işaret eder).

- *Kanonik topluluk*: $T = 1/k_B\beta$ değerindeki bir sabit sıcaklık, sistemin bir rezervuar ile temasa geçirilmesi ile elde edilebilir. Birleşik sistem göz önüne alınarak, kanonik yoğunluk matrisi şu şekilde elde edilir:

$$\rho(\beta) = \frac{\exp(-\beta\mathcal{H})}{Z(\beta)}. \tag{VI.86}$$

$\mathrm{tr}\,(\rho) = 1$ normalleştirme koşulu, aşağıdaki kuantum üleşim fonksiyonuna yol açar:

(cc) BY-NC-SA

$$Z = \mathrm{tr}\left(e^{-\beta\mathcal{H}}\right) = \sum_n e^{-\beta\mathcal{E}_n}. \qquad \text{(VI.87)}$$

Sonuçta elde edilen toplam, $\mathcal{H}$'nin (ayrık) enerji düzeyleri üzerindendir ve önceki bölümlerde yapılmış olan hesaplamaları doğrular.

- *Büyük kanonik topluluk:* Parçacık sayısı N artık sabit değildir. Belirsiz parçacık sayısına sahip kuantum mikro–durumları, *Fock* uzayı içerisinde yer alır. Yoğunluk matrisi aşağıdaki şekildedir:

$$\rho(\beta,\mu) = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}+\beta\mu N}}{\mathcal{Q}}, \quad \text{burada} \quad \mathcal{Q}(\beta,\mu) = \mathrm{tr}\left(e^{-\beta\mathcal{H}+\beta\mu N}\right) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N(\beta). \qquad \text{(VI.88)}$$

Örnek: V hacimli bir kutu içinde olan bir kuantum kanonik topluluğundaki tek bir parçacık düşünün.

$$\mathcal{H}_1 = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2, \quad \text{(koordinat bazında)} \qquad \text{(VI.89)}$$

Hamiltonyeninin $\mathcal{H}_1|\vec{k}\rangle = \mathcal{E}(\vec{k})|\vec{k}\rangle$'dan elde edilen enerji öz–durumları şu şekildedir:

$$\langle \vec{x}\,|\vec{k}\,\rangle = \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}}{\sqrt{V}}, \qquad \text{ve} \qquad \mathcal{E}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \qquad \text{(VI.90)}$$

L boyutundaki bir kutuda periyodik sınır koşulları ile, $\vec{k}$ için izin verilen değerler (ℓ_x,ℓ_y,ℓ_z)'nin tamsayılar olması koşuluyla, $(2\pi/L)(\ell_x,\ell_y,\ell_z)$'dir. Bu tek–parçacıklı Hilbert uzayındaki belli bir vektör, bu (sonsuz sayıdaki) baz durumlarının her biri doğrultusundaki bileşenleri ile belirlenir. Dolayısıyla, kuantum mikro-durumlar uzayı, buna eşdeğer 6 boyutlu klasik faz uzayından çok daha büyüktür. $L \to \infty$ için üleşim fonksiyonu olan

$$\begin{aligned} Z_1 = \mathrm{tr}(\rho) &= \sum_{\vec{k}} \exp\left(-\frac{\beta\hbar^2 k^2}{2m}\right) = V\int \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3}\exp\left(-\frac{\beta\hbar^2k^2}{2m}\right) \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3}\left(\sqrt{\frac{2\pi m k_B T}{\hbar^2}}\right)^3 = \frac{V}{\lambda^3}, \end{aligned} \qquad \text{(VI.91)}$$

$\lambda = h/\sqrt{2\pi mkT}$ ile klasik sonuçla örtüşür ($d^3\vec{p}d^3\vec{q}/h^3$ ifadesinin, faz uzayının doğru boyutsuz ölçümü olarak kullanılmasını doğrular). Bir koordinat gösteriminde yoğunluk matrisinin öğeleri şöyledir:

BY-NC-SA

$$\begin{aligned}\langle \vec{x}\,'|\rho|\vec{x}\,\rangle &= \sum_{\vec{k}} \langle \vec{x}\,'|\vec{k}\,\rangle \frac{e^{-\beta\mathcal{E}(\vec{k}\,)}}{Z_1} \langle \vec{k}\,|\vec{x}\,\rangle = \frac{\lambda^3}{V} \int \frac{V d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{x}\,-\vec{x}\,')}}{V} \exp\left(-\frac{\beta\hbar^2 k^2}{2m}\right) \\ &= \frac{1}{V} \exp\left[-\frac{m(\vec{x}\,-\vec{x}\,')^2}{2\beta\hbar^2}\right] = \frac{1}{V} \exp\left[-\frac{\pi(\vec{x}\,-\vec{x}\,')^2}{\lambda^2}\right].\end{aligned} \tag{VI.92}$$

Köşegen öğeler, $\langle\vec{x}|\rho|\vec{x}\rangle = 1/V$, basitçe $\vec{x}$'te bir parçacık bulma olasılıklarıdır. Köşegen dışı öğelerin herhangi bir klasik karşılığı yoktur. Bu öğeler, parçacığı, büyüklüğü *termal dalgaboyu* $\lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ olan bir dalga-paketi olarak görmenin uygun olacağını akla getirir. $T \to \infty$ limitinde, λ sıfıra gider ve klasik analiz geçerlidir. $T \to 0$ ise, λ ıraksar ve λ kutunun boyutu ile karşılaştırılabilir duruma geldiğinde kuantum mekaniksel etkiler geçerli hale gelir.

Alternatif olarak, denklem (VI. 92)'yi, denklem (VI. 86)'nın aşağıdaki sonucu gerektirdiğini görerek de elde edebilirdik:

$$\frac{\partial}{\partial\beta} Z\rho = -\mathcal{H} Z\rho = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 Z\rho. \tag{VI.93}$$

Bu basitçe, (serbest parçacık için) difüzyon denklemidir ve $\rho(\beta = 0) = 1$ (yani $\langle\vec{x}\,'|\rho(\beta = 0)|\vec{x}\rangle = \delta^3(\vec{x} - \vec{x}\,')/V$) ilk koşuluna bağlı olarak çözülerek denklem (VI. 92)'nin sonucunu verir.

(cc) BY-NC-SA