

Kwantummechanica

by

Prof.dr Johannes F.J. van den Brand

Department of Physics
Faculty of Exact Sciences
VU University Amsterdam

and

National Institute for Subatomic Physics
Amsterdam, The Netherlands
jo@nikhef.nl

© 2016, VU University Amsterdam

No reproduction of this text is allowed without written authorization by the author

Inhoudsopgave

1 DEELTJES EN GOLVEN	9
1.1 Inleiding	9
1.2 Dynamica van deeltjes	9
1.3 Fotonen	10
1.4 Fotoelektrisch effect	11
1.5 Comptoneffect	13
1.6 Waterstofatoom en Niels Bohr	15
2 GOLFKARAKTER VAN MATERIE	19
2.1 Het golfkarakter van materie	19
2.2 De golffunctie	20
2.3 Een opgesloten deeltje	21
2.4 Waarschijnlijkheid	24
2.4.1 Inleiding	24
2.4.2 Connectie met de kwantummechanica	27
3 SCHRÖDINGERVERGELIJKING IN ÉÉN DIMENSIE	28
3.1 Plausibiliteitsargumenten en Schrödingervergelijking	28
3.2 Eén-dimensionale oplossingen van de Schrödingervergelijking	30
3.2.1 Scheiden van variabelen	30
3.2.2 Tijdonafhankelijke Schrödingervergelijking	31
3.2.3 Nulpotentiaal	31
3.2.4 Stappotentiaal met $E < V_0$	32
3.2.5 Stappotentiaal met $E > V_0$	34
3.2.6 Tunneleffect	38
3.3 Oneindige rechthoekige put potentiaal	40
4 GRONDSLAGEN VAN DE KWANTUMMECHANICA	43
4.1 Operatoren en complexe functies	43
4.1.1 Inleiding	43
4.1.2 Bases in de Hilbertruimte	44
4.1.3 Matrices en operatoren	45
4.1.4 Eigenfuncties en eigenwaarden	45
4.2 Grondslagen van de kwantummechanica	47
4.2.1 Axioma's	47
4.2.2 Operatoren voor plaats en impuls	50
4.2.3 Schrödingervergelijking als eigenwaardenvergelijking	51
4.2.4 Dirac-notatie	53
4.3 Onzekerheid in de kwantumfysica	54
4.4 Tijdevolutie van een systeem	57
4.5 Een systeem met N deeltjes	58
5 WATERSTOFATOOM	59
5.1 Wiskundige inleiding	59
5.2 Schrödingervergelijking in drie dimensies	61
5.2.1 Scheiden van variabelen	61
5.2.2 Oplossingen van de hoekvergelijkingen	62
5.2.3 Radiële oplossingen	64
5.3 Centrale vierkante sferische potentiaal put	64

5.3.1	Oplossing oneindige potentiaal put voor $l=0$	65
5.3.2	Algemene oplossing oneindige potentiaalput	65
5.4	Verstrooiing aan een gelokaliseerde potentiaal	66
5.5	Deeltje in de Coulombpotentiaal	68
6	IMPULSMOMENT	77
6.1	Inleiding	77
6.2	Operator voor impuls in de radiële richting	78
6.3	Commutatierelaties voor het impulsmoment	79
6.4	Sferisch harmonische functies	80
7	SPIN - INTRINSIEK IMPULSMOMENT	84
7.1	Impulsmoment van een systeem	84
7.2	Spin	85
7.3	Matrix representatie van spin- $\frac{1}{2}$ deeltjes	85
7.3.1	Operatoren voor spin- $\frac{1}{2}$	86
7.3.2	Spinoren	86
7.3.3	Verwachtingswaarden	87
7.4	Consequenties van een meting	87
7.5	Meting in een willekeurige richting	88
7.6	Samenstellen van impulsmomenten	89
8	TIJDAFHANKELIJKE STORINGSREKENING	91
8.1	Inleiding	91
8.2	Twee-niveaus systemen	91
8.3	Het verstoorde systeem	91
8.3.1	Tijdafhankelijke storingsrekening	92
8.3.2	Sinusvormige verstoringen	93
8.4	Emissie en absorptie van straling	94
8.4.1	Elektromagnetische golven	94
8.4.2	Absorptie, gestimuleerde emissie, en spontane emissie	95
8.4.3	Incoherente verstoringen	96
8.4.4	Spontane emissie	97
8.4.5	Levensduur van een aangeslagen toestand	98
8.5	De kwantum Zeno paradox	98
9	ASPECTEN VAN DE INTERPRETATIE VAN KWANTUMFYSICA	100
9.1	Consequenties van de meting van een observabele	100
9.2	Klassieke fysica en werkelijkheid	101
9.2.1	Kwantummechanica en de toestand van een systeem	102
9.2.2	Kwantummechanica en leven	103
9.3	Einstein, Podolsky en Rosen paradox	104
9.4	Formulering van de EPR paradox door Bohm	106
9.5	De ongelijkheid van Bell	107
9.6	Verborgene variabelen	108
9.7	Kwantummechanische voorspelling van spincorrelaties	109

A	APPENDIX - LINEAIRE ALGEBRA	110
A.1	Vectorrekening over de reële ruimte	110
A.1.1	Scalaren en vectoren	110
A.1.2	Product van een scalar en een vector	110
A.1.3	Som en verschil van vectoren	110
A.1.4	Lineaire afhankelijkheid; ontbinden van vectoren, kentallen	111
A.1.5	Inwendig of scalair product van vectoren	112
A.1.6	Uitwendig of vectorieel product van vectoren	112
A.1.7	Determinantnotatie voor het uitwendig product	113
A.1.8	Tripelproducten	113
A.1.9	Voorbeelden	114
A.2	Complexe grootheden	115
A.2.1	Representatie in het complexe vlak	115
A.2.2	Stelling van Euler	115
A.3	Vectorrekening over de complexe ruimte	117
A.3.1	Vectoren	117
A.3.2	Inproduct	118
A.3.3	De Gram-Schmidt procedure	120
A.3.4	Eigenvectoren en eigenwaarden	120
A.3.5	Geconjugeerde en hermitische matrices	122
A.3.6	Unitaire matrices	124
B	APPENDIX: FUNDAMENTELE CONSTANTEN	125
C	APPENDIX: COÖRDINATENSISTEMEN	126

Voorwoord

In dit college wordt een inleiding tot de kwantumfysica behandeld, waarbij de nadruk ligt op het leren *toepassen* van de theorie. Gaandeweg zal het duidelijk worden dat er geen consensus bestaat over de betekenis van de fundamentele principes van de theorie. Het bestaansrecht is gebaseerd op de succesvolle beschrijving van natuurverschijnselen. Slechts nadat we uitgebreide bekwaamheid hebben opgedaan in het toepassen van kwantummechanica, zullen we een poging wagen haar diepere filosofische betekenis te doorgronden. Hierbij zullen begrippen als ‘realiteit’, ‘niet-lokaliteit’ en ‘causaal verband’ de revue passeren.

Wiskunde speelt een prominente rol in de beschrijving van natuurverschijnselen en de kwantumtheorie vormt hierop geen uitzondering. In de behandeling van de diverse onderwerpen zullen we liberaal gebruik maken verschillende wiskundige technieken. De student dient zich te realiseren dat in alle gevallen de nadruk ligt op het begrip van het natuurkundig fenomeen. Overigens is de wiskundige complexiteit van kwantummechanica, in verhouding tot andere theorieën (zoals bijvoorbeeld elektrodynamica), redelijk beperkt.

Het college kwantummechanica werd in 1998 voor het eerst gegeven in het kader van het HOVO (Hoger Onderwijs Voor Ouderen) programma aan de Vrije Universiteit, Amsterdam. Van de studenten wordt voorkennis vereist op het niveau van H.B.S.-B (ooit Nederlands beste middelbare schoolopleiding) of Gymnasium. Om tegemoet te komen aan het niveau van de studenten worden diverse onderwerpen, zoals lineaire algebra, vectoren, golfverschijnselen, nogmaals beknopt behandeld tijdens het college. Verder is de benadering redelijk ‘schools’. Er wordt huiswerk opgegeven en behandeld. Hierbij dient benadrukt te worden dat een goed begrip van de stof enkel zal volgen uit zelfwerkzaamheid van de student. De opgaven zijn een belangrijk instrument in dit verband. Merk op dat er in dit kader ook een website is ingericht, die bereikt kan worden via <http://www.nikhef.nl/~jo/kwantum/>.

Het dictaat is als volgt gestructureerd. In hoofdstukken 1 en 2 wordt het falen van de klassieke natuurkunde en de noodzaak van kwantummechanica besproken. Hierbij zullen we een voorbeeld geven van de ‘oude’ kwantumtheorie van Niels Bohr. De ‘moderne’ kwantumtheorie van Erwin Schrödinger wordt in hoofdstuk 3 geïntroduceerd. Hier geven we ook diverse toepassingen van de Schrödingervergelijking voor één-dimensionale systemen. De fundamentele formulering van de kwantummechanica wordt besproken in hoofdstuk 4. De hoeksteen van kwantumtheorie is de succesvolle beschrijving van het waterstofatoom. Dit wordt besproken in hoofdstuk 5. In hoofdstuk 6 en 7 behandelen we vervolgens onderwerpen als baanimpulsmoment en intrinsiek impulsmoment, ook wel spin genaamd. Hierbij bespreken we ook het matrixformalisme van kwantumfysica aan de hand van spin- $\frac{1}{2}$ deeltjes. Kwantumdynamica en de kwantum Zeno paradox worden besproken in hoofdstuk 8. We besluiten het dictaat met een bespreking van enkele filosofische implicaties in hoofdstuk 9. Er is een aantal appendices toegevoegd aan het dictaat. Hierin wordt de wiskundige basis van de moderne kwantummechanica gepresenteerd. Verder worden aspecten van klassieke golfverschijnselen worden behandeld.

Het zal opvallen dat diverse onderwerpen ontbreken die in een regulier college wel aan de orde komen. Zo worden de straling van een zwart lichaam, harmonische oscillator, moleculen, vaste stof, verstrooiingstheorie en storingsrekening niet of nauwelijks besproken. De reden hiervoor is in de eerste plaats tijdgebrek. Ook draagt deze stof voor kennismaking met de theorie onvoldoende bij tot een verdieping van het inzicht, maar leidt de enkel tot een verbreding van de kennis. De onderwerpen zijn zo gekozen dat een smal pad wordt uitgestippeld naar doorgronding van de stof, teneinde zo snel mogelijk te komen tot de discussie van de filosofische implicaties. Dit verklaart ook waarom er relatief veel aandacht wordt besteed aan het begrip intrinsiek impulsmoment, omdat anders een diepgaande discussie van de Einstein, Podolsky Rosen paradox, de ongelijkheden

van Bell en de diverse metingen van relevante observabelen niet mogelijk zou zijn. Overigens is het zo dat het niveau van behandeling van de stof in sommige gevallen overeenkomt met die van een derde-jaars natuurkunde student.

In de samenstelling van dit dictaat is geput uit diverse bronnen, zoals ‘*Quantum Mechanics*’, Albert Messiah; ‘*Introduction to Quantum Mechanics*’, David J. Griffiths; ‘*Quantum Mechanics*’, Yoav Peleg, Reuven Pnini en Elvayu Zaarur; ‘*Fundamentals of Quantum Mechanics*’, V.A. Fock; ‘*Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles*’, Robert Eisberg en Robert Resnick; ‘*Quantum Physics*’, Stephen Gasiorowicz; ‘*Quantum Mechanics*’, Leonard I. Schiff; ‘*Quantum Mechanics*’, F. Mandl. In sommige gevallen is gebruik gemaakt van relevante review artikelen uit de vakliteratuur. De bronnen worden dan ter plaatse vermeld.

Tenslotte wil de auteur dank betuigen aan al diegenen die hebben bijgedragen aan het voorliggende dictaat. Dank verschuldigd aan HOVO studenten die in het verleden de stof bestudeerd hebben aan de hand van vorige edities van het dictaat en die vrijelijk hun suggesties hebben gegeven tot verbetering. Met name ben ik dank verschuldigd aan de heer Pieter Kaspers.

1 DEELTJES EN GOLVEN

1.1 Inleiding

Bij de beschouwing van licht¹ tot nu toe, hebben we vooral het *golfgedrag* ervan leren kennen. We kunnen verschijnselen als breking, reflectie, diffractie en polarisatie effectief behandelen door licht te beschouwen als een elektromagnetische golf, waarvan het gedrag bepaald wordt door de vergelijkingen van Maxwell.

We zullen in deze les experimenten bestuderen, die enkel begrepen kunnen worden als we een andere aanname maken: licht gedraagt zich als een stroom deeltjes, die elk een specifieke energie en impuls hebben. U zult zich afvragen ‘Wat is nu licht, een golf of een deeltje?’ Dit zijn verschillende concepten en het is à priori moeilijk te begrijpen dat licht zich soms als golf en soms als deeltje voordoet. Later in dit college zullen we met deze vraag geconfronteerd worden. Voorlopig maken we ons hier echter niet druk om en analyseren we de experimentele gegevens.

1.2 Dynamica van deeltjes

Een deeltje bevindt zich ten opzichte van een waarnemer op een bepaalde *positie* gegeven door de vector $\mathbf{s}(x, y, z)$. Als het deeltje in een tijdsinterval Δt een verplaatsing $\Delta \mathbf{s}$ ondergaat, dan is de *snelheid* een vector gegeven door

$$\mathbf{v} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta \mathbf{s}}{\Delta t} = \frac{d\mathbf{s}}{dt}. \quad (1)$$

De *versnelling* meet de verandering van de snelheid in de tijd en is een vectorgrootheid gegeven door

$$\mathbf{a} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta \mathbf{v}}{\Delta t} = \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{d^2\mathbf{s}}{dt^2}. \quad (2)$$

De *massa* van een deeltje, m , een scalar, is een maat voor de traagheid ervan. Traagheid is de neiging van een deeltje dat in rust is om in rust te blijven, of van een deeltje dat beweegt om te blijven bewegen met dezelfde snelheid. Een *kracht* is een vectorgrootheid en is in het algemeen de bron van verandering. Een deeltje zal van snelheid veranderen als er een kracht op werkt. Al deze veranderingen in de tijd, de dynamica, worden beschreven door de wetten van Newton. Deze luiden als volgt.

1. De *eerste wet van Newton* stelt dat een object dat in rust is, in rust zal blijven, terwijl een object in beweging met constante snelheid zal blijven bewegen, behalve wanneer een externe kracht op het object werkt. Kracht brengt verandering in de bewegingstoestand.
2. De *tweede wet van Newton* luidt als volgt,

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a}. \quad (3)$$

3. De *derde wet van Newton* stelt dat materie met materie wisselwerkt. Dit betekent dat krachten paarsgewijs voorkomen. Voor elke kracht die op een lichaam wordt uitgeoefend, is er een even grote, maar tegengesteld gerichte kracht die op een ander lichaam werkt, waarmee het een wisselwerking heeft.

Er wordt *arbeid* verricht als een kracht over een bepaalde parallelle afstand werkt. Als een lichaam door een kracht \mathbf{F} over een afstand \mathbf{s} verplaatst wordt, dan is de verrichtte arbeid W gelijk aan het inproduct, $W = \mathbf{F} \cdot \mathbf{s}$. Arbeid is dus een scalaire grootheid.

¹We gebruiken deze term in algemene zin om niet alleen het zichtbare licht, maar het gehele elektromagnetische spectrum aan te duiden.

Energie is een maat voor de verandering van een systeem. Het kan aan een object gegeven worden als een kracht er arbeid op verricht. De hoeveelheid energie die aan het object wordt overgedragen is gelijk aan de arbeid die wordt verricht. Energie is ook een scalaire grootte. Een object dat in staat is arbeid te verrichten bezit energie. In alle gevallen geldt dat de totale energie van een systeem behouden is.

Kinetische energie is de energie die een object bezit omdat het in beweging is en wordt gegeven door

$$T = \frac{1}{2}mv^2. \quad (4)$$

De *impuls* van een object wordt gegeven door

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v}. \quad (5)$$

Impuls is een vectorgrootte. Als een kracht \mathbf{F} gedurende een tijdsinterval Δt op een lichaam werkt, dan krijgt dit lichaam een impuls ter grootte

$$\Delta\mathbf{p} = \mathbf{F}\Delta t \quad \text{of} \quad \mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt}. \quad (6)$$

Als er geen externe kracht op een systeem van deeltjes werkt, dan is de vectorsom van alle impulsen van de objecten constant. Er is een relatie tussen impuls en energie. In de klassieke mechanica geldt $E = p^2/2m$, terwijl relativistisch geldt dat $E^2 = p^2c^2 + m^2c^4$, met c de lichtsnelheid.

Het *baanimpulsmoment* is een vectorgrootte, die gegeven wordt door

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}, \quad (7)$$

waarbij \mathbf{r} de afstand tot de oorsprong is. We zien hier een realisatie van het uitproduct in de natuurkunde. Het totale baanimpulsmoment van een systeem van deeltjes is constant, als er op dit systeem geen externe torsie werkt.

1.3 Fotonen

In 1905 poneerde Einstein de hypothese dat licht zich onder bepaalde omstandigheden kan gedragen alsof haar energie geconcentreerd is in discrete hoeveelheden die hij *lichtkwanta* noemde; we noemen dat *fotonen*. Hij stelde voor dat de energie van een enkel foton gegeven is door

$$E = h\nu \quad (\text{foton - energie}), \quad (8)$$

waarbij ν de frequentie van het licht is en h de constante van Planck. Deze constante werd door Planck aan het begin van de vorige eeuw geïntroduceerd in de fysica en heeft de waarde

$$\begin{aligned} h &= 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \\ &= 4.14 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}. \end{aligned} \quad (9)$$

Fotonen dragen niet alleen energie, maar ook impuls. Deze kan gevonden worden door gebruik te maken van de relativistische relatie tussen energie en impuls,

$$E^2 = (pc)^2 + (mc^2)^2. \quad (10)$$

We passen bovenstaande uitdrukking toe op een foton door te stellen dat $E = h\nu$ en $m = 0$, omdat een foton dat met de lichtsnelheid reist, geen rustmassa kan hebben. We vinden dan $h\nu = pc$ en met $\lambda\nu = c$ geeft dat

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (\text{foton - impuls}), \quad (11)$$

waarbij λ de golflengte van het licht is.

Merk op dat het golf- en deeltjesmodel met elkaar in verband staan. De energie E is gerelateerd aan de frequentie ν , en de impuls p aan de golflengte λ . In beide gevallen wordt de evenredigheidsconstante gegeven door de constante van Planck, h .

Tabel 1: *Elektromagnetisch spectrum en bijbehorende golflengten, frequenties en foton-energieën.*

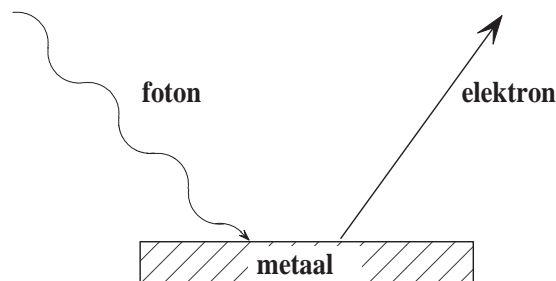
Gebied	Golflengte	Frequentie [Hz]	Foton energie
Gammastraling	50 fm	6×10^{21}	25 MeV
X-ray (Rontgenstraling)	50 pm	6×10^{18}	25 keV
Ultraviolet	100 nm	3×10^{15}	12 eV
Zichtbaar	550 nm	5×10^{14}	2 eV
Infrarood	10 μm	3×10^{13}	120 meV
Microgolven	1 cm	3×10^{10}	120 μeV
Radiogolven	1 km	3×10^5	1.2 neV

Gewapend met deze kennis kijken we nu eens naar het elektromagnetische spectrum (zie tabel 1). We zien dat het zichtbare licht slechts een klein deel van het spectrum bestrijkt. De gevoeligheid van het oog is maximaal voor 550 nm en neemt af tot 1 % van de maximale waarde bij 430 en 690 nm. Als het donker is, dan verandert de gevoeligheid; het maximum ligt dan bij ongeveer 500 nm.

Aan het begin van de eeuw waren fysici zeer tevreden met de golftheorie van licht en hadden moeite om Einstein's fotonen te accepteren. In zijn aanbeveling voor de toelating van Einstein tot de Koninklijke Pruisische Academie voor Wetenschappen schreef Planck in 1913: '...dat hij soms de plank heeft misgeslagen met zijn speculaties, zoals bijvoorbeeld in zijn theorie van lichtkwanta, dient niet echt tegen hem gebruikt te worden.'

1.4 Fotoelektrisch effect

Indien men een lichtbundel schijnt op een metaaloppervlak, dan kunnen er elektronen uit het metaal geschoten worden door de invallende fotonen; zie Fig. 1. Einstein's vergelijking voor dit

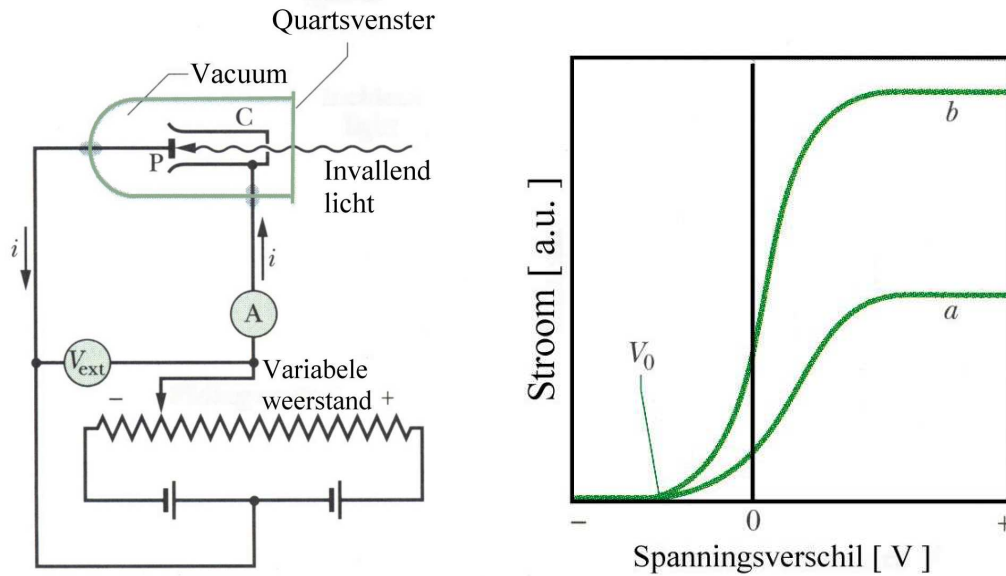


Figuur 1: *Fotoelektrisch effect waarbij invallende fotonen elektronen uit een metaal vrijmaken.*

effect, gebaseerd op de fotonhypothese, is

$$h\nu = \phi + K_m \quad (\text{fotoelektrisch effect}). \quad (12)$$

Hier is $h\nu$ de energie van het foton dat geabsorbeerd wordt door het elektron in het metaaloppervlak. De zogenaamde *werkfunctie* ϕ is de energie die nodig is om dit elektron uit het metaal te verwijderen, terwijl K_m de maximum kinetische energie is van het elektron buiten het oppervlak.



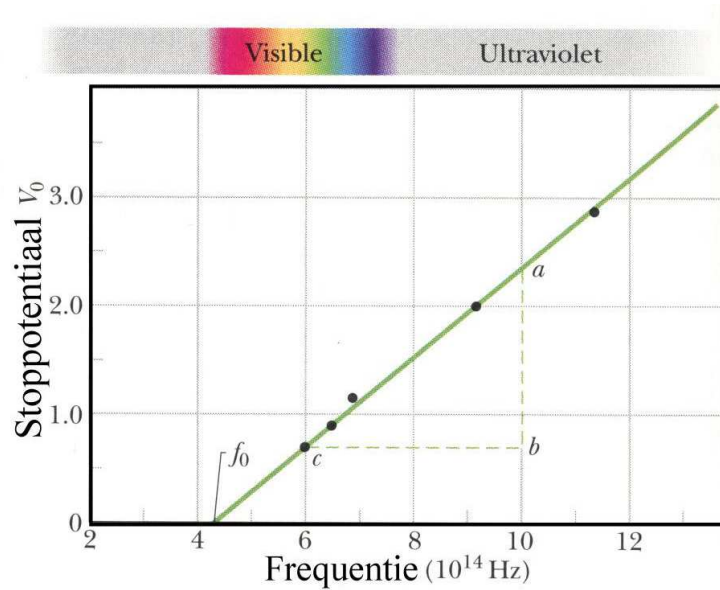
Figuur 2: Fotoelektrische stroom als functie van de spanning tussen de fotokathode en de collector.

Fig. 2 geeft de fotoelektrische stroom als functie van de spanning tussen fotokathode (P) en collector (C). De golflengte van het invallende licht is gelijk voor beide curves. Fig. 3 geeft de potentiaal V_0 , die nodig is om de snelste fotoelektronen te stoppen, als functie van de frequentie van het invallende licht. Merk op dat eV_0 , met e de lading van het elektron, de kinetische energie is van de meest energetische fotoelektronen. Er geldt dus

$$K_m = eV_0. \quad (13)$$

Uit de meetgegevens kan men de belangrijke conclusie trekken dat *de kinetische energie van de meest energetische fotoelektronen onafhankelijk is van de intensiteit van het invallende licht*. Indien we de intensiteit verdubbelen, dan verdubbelen we eenvoudig het aantal fotonen, maar we veranderen niet de energie. Dus K_m , de maximum kinetische energie die een elektron tijdens een botsing met een foton kan oppikken, blijft onveranderd.

Verder zien we dat er een bepaalde *cut-off frequentie* is waaronder geen fotoelektrisch effect plaatsvindt, onafhankelijk van de intensiteit van het invallende licht. De elektronen worden in het metaal gehouden door een elektrisch veld. Om geëmitteerd te kunnen worden, dient het elektron een zekere *minimum* energie ϕ , de *werkfunctie* genaamd, te verkrijgen. Als de foton-energie groter is dan de werkfunctie (dus $h\nu > \phi$) dan kan het fotoelektrisch effect optreden. Indien $h\nu < \phi$ niet. Tenslotte merken we nog op dat indien het invallende licht zwak genoeg is in intensiteit, er volgens de klassieke beschrijving een tijdvertraging zou dienen op te treden tussen het moment dat het licht het oppervlak raakt en het moment van emissie van de elektronen. Een dergelijke tijdvertraging is nooit geobserveerd en dat vormt een additionele aanwijzing voor de correctheid van de fotonhypothese.



Figuur 3: De ‘stopping potential’ V_0 als functie van de frequentie van het licht invallend op een natriumkathode.

1.5 Comptoneffect

In het Comptoneffect worden X-ray fotonen (zogenaamde Röntgenstralen) over een hoek ϕ verstrooid aan vrije elektronen. Hierdoor zal de golflengte van de fotonen toenemen met het bedrag $\Delta\lambda$. Deze *Comptonverschuiving* wordt gegeven door

$$\Delta\lambda = \frac{h}{mc}(1 - \cos\phi). \quad (14)$$

Deze vergelijking volgt uit de wet van behoud van energie en impuls als we het verstrooiingsproces beschrijven als een biljartballen-achtige botsing tussen een foton en een vrij elektron. Fig. 4 toont de data.

We kunnen de uitdrukking voor $\Delta\lambda$ afleiden door energie- en impulsbehoud te combineren. We beschouwen Comptonverstrooiing als een elastische botsing; zie Fig. 5. Voor energiebehoud geldt

$$h\nu = h\nu' + T_e, \quad (15)$$

waarbij T_e de kinetische energie van het over een hoek θ teruggestoten elektron voorstelt. Behoud van impuls geeft

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c} \cos\phi + p \cos\theta \quad x \text{ component} \quad (16)$$

en

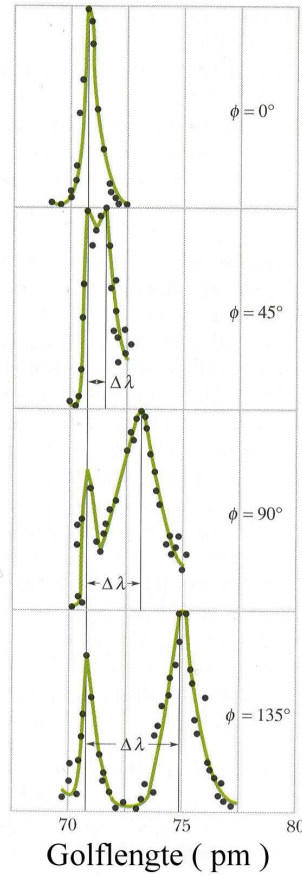
$$\frac{h\nu'}{c} \sin\phi = p \sin\theta \quad y \text{ component} \quad (17)$$

met p de impuls van het verstrooide elektron. Vervolgens kwadrateren we beide vergelijkingen.

$$\left(\frac{h\nu}{c} - \frac{h\nu'}{c} \cos\phi\right)^2 = p^2 \cos^2\theta \quad (18)$$

en

$$\left(\frac{h\nu'}{c}\right)^2 \sin^2\phi = p^2 \sin^2\theta. \quad (19)$$



Figuur 4: Meetresultaten van Compton voor vier waarden van de verstrooiingshoek ϕ . Merk op dat de Comptonverschuiving $\Delta\lambda$ toeneemt met toenemende verstrooiingshoek.

Dus is

$$\left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 - \left(\frac{2h\nu h\nu'}{c^2}\right) \cos \phi + \left(\frac{h\nu'}{c}\right)^2 \cos^2 \phi = p^2 \cos^2 \theta \quad (20)$$

en

$$\left(\frac{h\nu'}{c}\right)^2 \sin^2 \phi = p^2 \sin^2 \theta. \quad (21)$$

We tellen nu beide vergelijkingen op en vinden (omdat $\sin^2 \phi + \cos^2 \phi = 1 = \sin^2 \theta + \cos^2 \theta$)

$$\left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 - \left(\frac{2h\nu h\nu'}{c^2}\right) \cos \phi + \left(\frac{h\nu'}{c}\right)^2 = p^2. \quad (22)$$

Voor het elektron hebben we $E^2 = p^2 c^2 + (mc^2)^2$ en als T_e de kinetische energie is, dan geldt

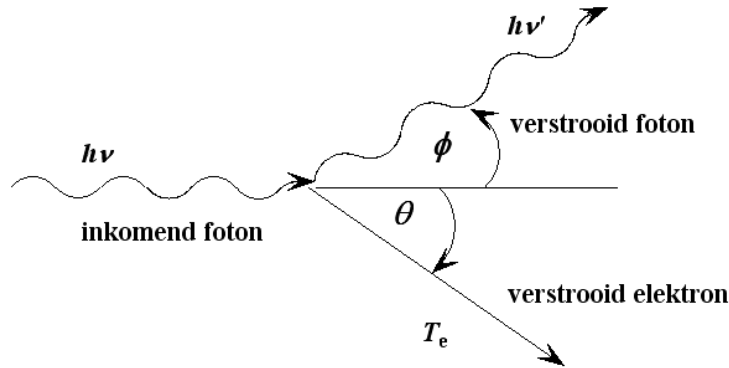
$$(T_e + mc^2)^2 = c^2 p^2 + (mc^2)^2 \rightarrow T_e^2 + 2T_e mc^2 = c^2 p^2 \quad (23)$$

of

$$\frac{T_e^2}{c^2} + 2T_e m = p^2. \quad (24)$$

Voor T_e gebruiken we vergelijking (15) en voor p^2 vergelijking (22) en vinden

$$\left(\frac{h\nu}{c} - \frac{h\nu'}{c}\right)^2 + 2mc \left(\frac{h\nu}{c} - \frac{h\nu'}{c}\right) = \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 + \left(\frac{h\nu'}{c}\right)^2 - 2\left(\frac{h\nu}{c}\right) \left(\frac{h\nu'}{c}\right) \cos \phi \quad (25)$$



Figuur 5: Comptonverstrooiing van een foton aan een elektron kan worden beschouwd als een elastische botsing.

en

$$mc \left(\frac{h\nu}{c} - \frac{h\nu'}{c} \right) = \frac{h\nu}{c} \frac{h\nu'}{c} (1 - \cos \phi) \quad (26)$$

en dus

$$\frac{1}{h\nu'/c} - \frac{1}{h\nu/c} = \frac{1}{mc} (1 - \cos \phi) \quad (27)$$

Er geldt $\nu = \frac{c}{\lambda}$ en $\frac{c}{h\nu} = \frac{c\lambda}{hc} = \frac{\lambda}{h}$. We vermenigvuldigen met h en vinden

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos \phi), \quad (28)$$

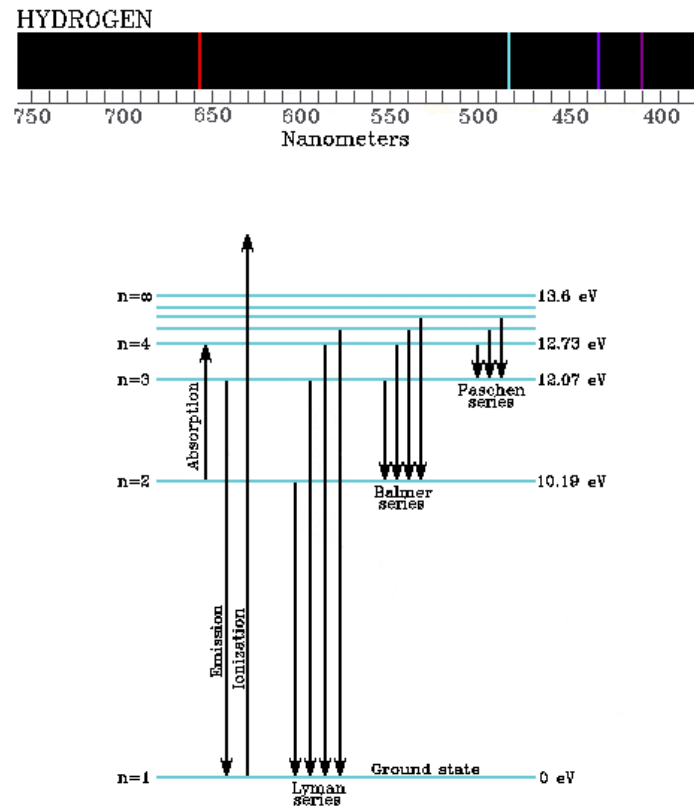
waarbij $\frac{h}{mc} = 0.0243 \times 10^{-10}$ m de zogenaamde Comptongolflengte is. De relatief eenvoudige aanname dat Comptonverstrooiing een elastische botsing is tussen een inkomend foton en een bijna vrij atomair elektron, verklaart de experimentele observatie van een toename in de golflengte, die onafhankelijk is van de energie van het inkomend foton en de aard van het materiaal. Met dit model kunnen we echter niet de relatieve waarschijnlijkheid van Comptonverstrooiing uitrekenen als functie van de inkomende foton energie en de hoeken van het verstrooide elektron en foton. Daartoe zouden we kwantumveldentheorie dienen toe te passen.

Merk op dat zowel in de vergelijking van het fotoelektrisch effect als het Comptoneffect de constante van Planck voorkomt. Deze constante, alhoewel klein, is het bepalende kenmerk van de moderne kwantummechanica. De studie van de golflengteverdeling van de straling die uitgezonden wordt door verwarmde zwarte lichamen, gaf als eerste aanleiding tot het concept van *energie-kwantisatie*, en hiermee werd de constante van Planck in de moderne fysica geïntroduceerd.

1.6 Waterstofatoom en Niels Bohr

De absorptie en emissie van straling bij scherp gedefinieerde golflengten is karakteristiek voor atomen, moleculen en kernen. De representaties van deze golflengten worden *lijnspectra* genoemd. Enkele van de energieniveaus van het waterstofatoom worden gegeven in Fig. 6. De klassieke fysica heeft geen verklaring voor deze fenomenen.

De pogingen om de lijnspectra te beschrijven beginnen bij de *kwantumpostulaten* van Niels Bohr. Hij trachtte als eerste het spectrum van waterstofatomen te verklaren door aan te nemen dat



Figuur 6: Enkele van de belangrijkste energieniveaus en transitie voor het waterstofatoom.

- een atoom kan bestaan *zonder straling uit te zenden* in elk van een discrete set *stationaire toestanden* met een precies bepaalde energie;
- een atoom kan enkel straling uitzenden en absorberen als er een transitie plaatsvindt tussen deze stationaire toestanden. De frequentie van de straling, en dus van de corresponderende spectraallijn, wordt gegeven door

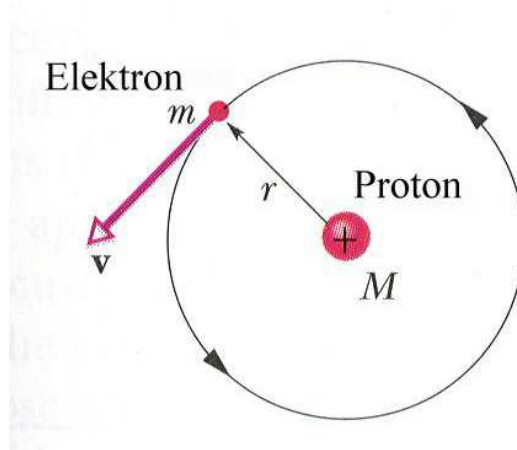
$$h\nu_{if} = E_i - E_f \quad (\text{Frequentieconditie van Bohr}). \quad (29)$$

Hierbij zijn E_i en E_f de energie van de begin- en eindtoestand die betrokken is in de transitie.

Het atoommodel dat aan het begin van de eeuw werd ontwikkeld, was gebaseerd op metingen van de Engelse fysicus Ernest Rutherford. Hierbij kan men zich bijvoorbeeld een waterstofatoom vereenvoudigd voorstellen als een elektron dat in een cirkelvormige baan beweegt rond de kern gevormd door een proton. Een en ander is weergegeven in Fig. 7.

In het volgende geven we een eenvoudige afleiding (suggestie van Niels Bohr) van de formule voor de energieën van de stationaire toestanden. We passen de tweede wet van Newton, $F = ma$, toe op het ronddraaiende elektron en gebruiken de wet van Coulomb om de kracht op het elektron te vinden. Er geldt

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(e)(e)}{r^2} = m \frac{v^2}{r}. \quad (30)$$



Figuur 7: Een klassiek model van het waterstofatoom, waarbij een elektron met massa m een cirkelvormige beweging uitvoert rond een centrale kern met massa M . We nemen aan dat $M \gg m$.

Voor de kinetische energie van het elektron vinden we

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}. \quad (31)$$

De elektrische potentiële energie van het elektron-proton systeem is

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(+e)(-e)}{r} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (32)$$

en de totale energie van het atoom is

$$E = T + U = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}. \quad (33)$$

We hebben dus nu een uitdrukking voor de energie van het waterstofatoom afgeleid gebruikmakend van zuiver klassieke wetten. De totale energie E van iedere stationaire toestand hangt af van de straal van de baan die hoort bij die toestand. Als we nu niet een uitdrukking voor deze stralen vinden, dan zitten we klem. Kortom, we hebben een *kwantisatiecriterium* nodig teneinde discrete energiespectra te vinden.

Om de energieën van de stationaire toestanden in waterstofatomen te vinden heeft Bohr aangenomen dat het baanimpulsmoment L van een circulerend elektron enkel discrete waarden kan aannemen die gegeven worden door

$$L = n \frac{h}{2\pi}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (34)$$

Merk op dat impulsmoment en de constante van Planck dezelfde eenheid hebben. Wellicht maakt dit feit het wat minder verrassend dat impulsmoment ons de meest eenvoudige kwantisatieregels geeft.

We kunnen vergelijking (30) schrijven als

$$mv^2 r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (35)$$

en vinden dan met $L = mvr$

$$\frac{(mvr)^2}{mr} = \frac{L^2}{mr} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (36)$$

We vinden voor het baanimpulsmoment

$$L = mvr = \sqrt{\frac{me^2r}{4\pi\epsilon_0}} \quad (37)$$

en hierbij volgt voor de stralen van de mogelijke toestanden

$$r = n^2 \frac{h^2\epsilon_0}{\pi me^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (38)$$

De resulterende energieën voor de toegestane toestanden kunnen nu eenvoudig gevonden worden. Er volgt

$$E = - \left(\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \right) \frac{1}{n^2} = - \frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (39)$$

Hierbij is n een zogenaamd *kwantumgetal*.

Indien we de frequentieconditie met bovenstaande uitdrukking combineren, dan vinden we

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{l^2} - \frac{1}{u^2} \right) \quad (40)$$

voor de golflengten van de lijnen in het waterstofspectrum voor een transitie van een hogere (upper) toestand met kwantumgetal u naar een lagere (lower) toestand met kwantumgetal l . Hierbij is $R = 0.01097 \text{ nm}^{-1}$ de zogenaamde *Rydberg constante*.

Het blijkt dat dit relatief eenvoudig formalisme in verrassend goede overeenstemming (beter dan 0.02 % voor het waterstofatoom) is met de gemeten spectra. De postulaten van Niels Bohr vormen een deel van de basis van de kwantummechanica en er wordt aan gerefereerd als de ‘oude kwantumtheorie’. Deze theorie was tot veel in staat, zo gaf het ook een verklaring voor de straling van een zwart lichaam en de warmtecapaciteit van vaste stoffen bij lage temperaturen. De theorie is echter niet acceptabel, omdat slechts een beperkte klasse verschijnselen kan worden beschreven. Zo voorspelt de theorie de frequentie van spectraallijnen, maar niet de intensiteit ervan. Verder geeft de theorie een succesvolle beschrijving van ‘waterstof-achtige’ atomen, maar kan bijvoorbeeld het Heliumatoom niet correct beschreven worden. Tenslotte is de benadering niet coherent, maar meer op ad-hoc basis. Dat is intellectueel niet bevredigend.

2 GOLFKARAKTER VAN MATERIE

2.1 Het golfkarakter van materie

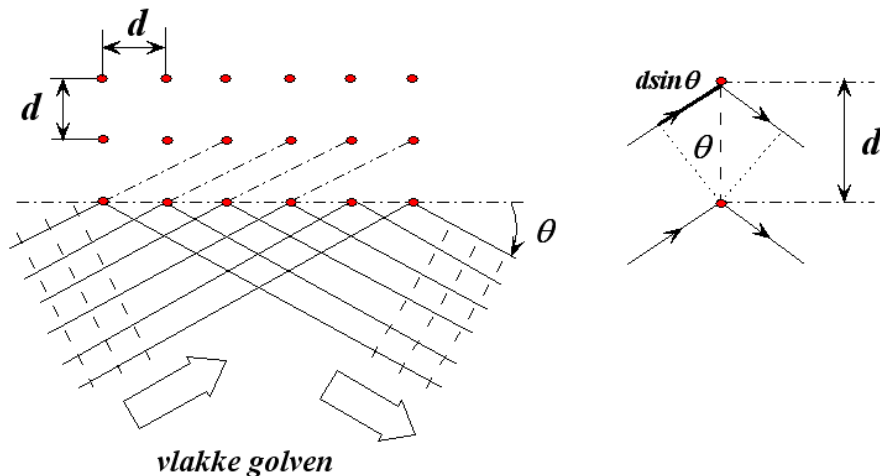
Het gebruik van symmetrieën is in de fysica buitengewoon nuttig gebleken. Bijvoorbeeld toen we leerden dat een veranderend magnetisch veld een elektrisch veld produceert, zoals dat bijvoorbeeld met een fietsdynamo gebeurt, hadden we kunnen verwachten - en dat blijkt ook zo te zijn - dat een veranderend elektrisch veld een magnetisch veld produceert.

In 1924 reflecteerde Louis de Broglie over het feit dat licht een dualistisch golf-deeltjes aspect heeft, terwijl materie enkel deeljesachtig leek te zijn. Dit alles is moeilijk te rijmen als we weten dat zowel licht als materie vormen van energie zijn, die in elkaar over kunnen gaan. Hij concludeerde dan ook dat materie een dergelijk dualistisch karakter dient te hebben en dat deeltjes zoals elektronen golfachtig karakter vertonen. De Broglie maakte de suggestie dat de relatie $\lambda p = h$ op zowel licht als materie van toepassing is.

Elektronenbundels en andere vormen van materie kunnen golfgedrag vertonen, zoals interferentie en diffractie, met een *De Broglie golflengte* gegeven door

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (\text{golflengte van een deeltje}). \quad (41)$$

Deze golfeigenschappen kunnen het meest eenvoudig gedemonstreerd worden met diffractie, analoog aan *X-ray* diffractie, die optreedt tijdens reflectie aan atoomvlakken in kristallen. Dit

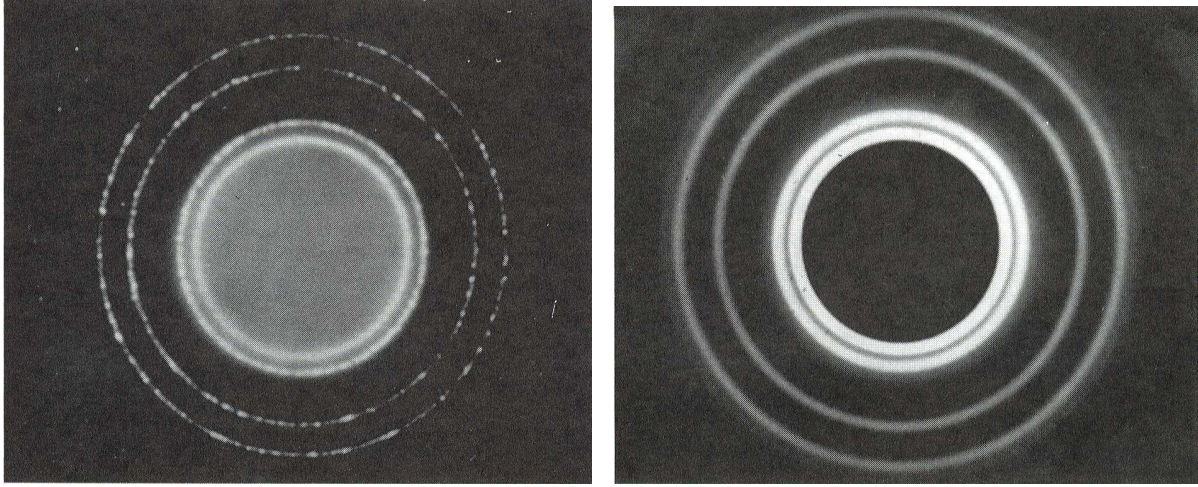


Figuur 8: Elektronenbundels en andere vormen van materie kunnen golfgedrag vertonen, zoals interferentie en diffractie.

wordt schematisch weergegeven in figuur 8. Hier geldt de wet van Bragg,

$$2d \sin \theta = m\lambda, \quad \text{voor } m = 1, 2, 3, \dots \quad (42)$$

waarbij d de roosterconstante van het kristal is en m de orde van het intensiteitsmaximum. Fig. 9 toont diffractiepatronen die verkregen worden door *X-rays* of elektronen te verstrooien aan aluminiumpoeder. Men kan concluderen dat de gevonden patronen er geen twijfel over laten bestaan dat beide volgens hetzelfde fysicamechanisme gegenereerd worden. Meting en analyse van dergelijke patronen bevestigen de hypothese van De Broglie in elk detail.



Figuur 9: De linkerfiguur toont het diffractiepatroon voor de verstrooiing van X-rays aan een poeder van aluminium. De rechterfiguur toont diffractie van een elektronenbundel met een energie van 15 eV.

2.2 De golffunctie

Als we licht als een golfverschijnsel interpreteren en spreken over bijvoorbeeld de golflengte, dan hebben we in gedachten dat licht een configuratie van elektrische en magnetische velden is die zich met de lichtsnelheid voortplant in de ruimte. Materiegolven worden beschreven door een *golffunctie* ψ . Dergelijke golven beschrijven de beweging van deeltjes op dezelfde manier als elektromagnetische golven de beweging van fotonen beschrijven. We weten echter niet welke grootte in geval van een materiegolf correspondeert met bijvoorbeeld het elektrische veld van een elektromagnetische golf.

We beschouwen allereerst een nuttig theorema dat van toepassing is op *alle* soorten golven. Als we denken aan golven op een snaar, dan weten we dat we een *lopende* golf van *elke willekeurige* golflengte zich kan voorplanten langs een snaar met *oneindige* lengte. Echter op een gespannen snaar van *eindige* lengte kunnen slechts *staande* golven bestaan en deze hebben een *discrete set* van golflengten. We kunnen onze ervaring samenvatten door te stellen dat: lokalisatie van een golf in de ruimte tot gevolg heeft dat slechts een discrete set golflengten, en hiermee dus een discrete set frequenties, kan voorkomen. Kortom: lokalisatie leidt tot kwantisatie. Dit theorema geldt niet alleen voor golven op een snaar, maar voor alle soorten golven, inclusief elektromagnetische golven en zoals we in het vervolg zullen zien, materiegolven.

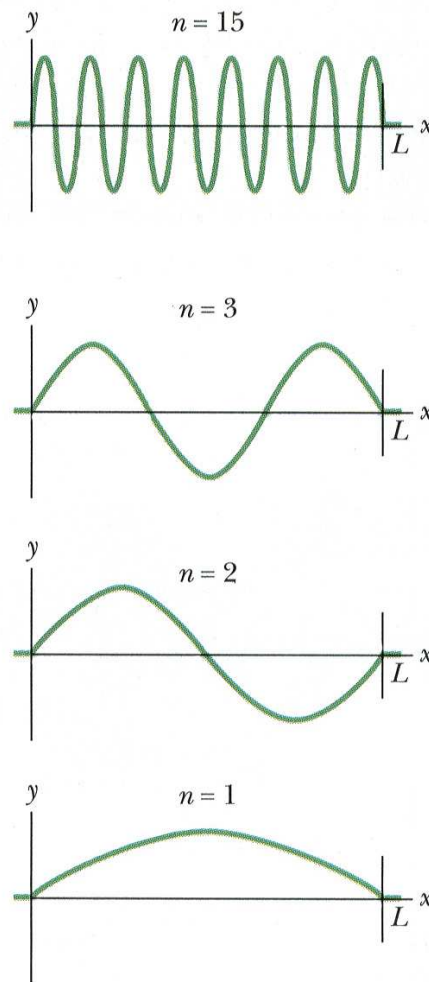
Fig. 10 toont enkele van de staande golven die kunnen bestaan op een snaar met lengte L . We kunnen deze patronen zien als *stationaire toestanden* van de trillende snaar, die optreden bij frequenties die *gekwantiseerd* zijn volgens de relatie

$$\lambda = \frac{2L}{n}, \quad \text{waarbij } n = 1, 2, 3, \dots \quad (43)$$

Hierbij is n een integer die de modus van trilling bepaalt. We zullen dergelijke integers *kwantumgetallen* noemen. De frequenties die corresponderen met deze golflengten zijn ook gekwantiseerd en we vinden

$$\nu = \frac{v}{\lambda} = \frac{v}{2L}n, \quad \text{waarbij } n = 1, 2, 3, \dots \quad (44)$$

Hierbij is v de golfsnelheid.

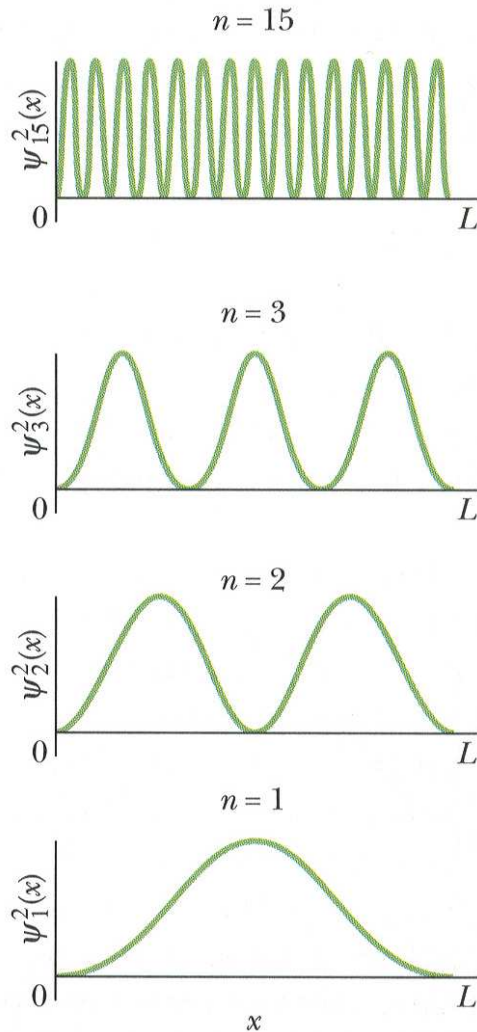


Figuur 10: Vier patronen voor staande golven op een snaar met lengte L . Het patroon voor $n = 1$ komt overeen met de grootst mogelijke golflengte (en de laagste frequentie) waarmee de golf kan oscilleren.

2.3 Een opgesloten deeltje

Stel dat we straling opsluiten tussen twee perfect reflecterende spiegels die een afstand L uit elkaar staan. We beperken de discussie tot de modus met de grootste golflengte ($n = 1$). Licht is een elektromagnetische golf en als we de amplitude van het elektrische veld (een vectorgrootheid) $E(x)$ van deze golf zouden uitrekenen, dan vinden we hiervoor $E(x) = \sin \frac{2\pi x}{\lambda}$. Het elektrische veld verdwijnt voor $x = 0$ en $x = L$ en heeft een maximum voor $x = L/2$. De *energiedichtheid* wordt gegeven door $u = \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2$ en we kunnen ons voorstellen dat de energiedichtheid op elk punt veroorzaakt wordt door de dichtheid van fotonen op dat punt, waarbij elk foton een energie $h\nu$ draagt. We concluderen hiermee dat het kwadraat van de amplitude op elk punt van een staande elektromagnetische golf evenredig is met de dichtheid van fotonen op dat punt. We kunnen ook stellen dat de waarschijnlijkheid om een foton op een bepaalde positie aan te treffen evenredig is met het kwadraat van de amplitude die de elektromagnetische golf heeft op dat punt. Merk op dat met deze formulering onze kennis van de fotonpositie inherent statistisch bepaald is. We weten niet precies waar een foton met een bepaalde impuls zich bevindt. Deze statistische

limitatie is *fundamenteel* zowel voor licht als materie.



Figuur 11: De waarschijnlijkheidsdichtheid voor vier toestanden van een elektron dat is opgesloten in een oneindig diepe put. De kwantumgetallen zijn aangegeven.

Een eenvoudige inleiding tot materiegolven is de studie van de beweging van een deeltje dat opgesloten is tussen vaste wanden. Met name atomen zijn systemen, waarin elektronen zijn opgesloten. Hier beschouwen we allereerst een ééndimensionaal probleem. We kunnen de relevante golf functie ψ bestuderen dankzij de wiskundige relatie met twee klassieke problemen: de staande-golf oscillaties van een korte, gespannen snaar en de elektromagnetische oscillaties binnen een trillholte met ideaal reflecterende wanden. Met name de waarschijnlijkheid om een elektron op een bepaalde positie aan te treffen (dit noemt men de *waarschijnlijkheidsdichtheid*) is evenredig met het kwadraat van de golf functie op die positie.

In het ééndimensionale geval is $\psi^2(x)dx$ evenredig met de waarschijnlijkheid het deeltje aan te treffen in het interval tussen x en $x + dx$. Verder geldt dat

$$\int_0^L \psi^2(x)dx = 1, \quad (45)$$

waarmee de waarschijnlijkheid het deeltje ergens in het interval tussen 0 en L aan te treffen gelijk is aan 100 %.

Fig. 11 geeft de waarschijnlijkheidsdichtheid voor vier toestanden van een elektron dat is opgesloten in een oneindig diepe potentiaalput. De energieën van het opgesloten elektron zijn gelimiteerd tot discrete waarden, die als volgt gevonden kunnen worden. De potentiële energie van het elektron in de put is gelijk aan nul en de totale energie wordt dus gegeven door de kinetische energie ($E = T = \frac{p^2}{2m}$). De impuls van het elektron wordt gegeven door $p = \frac{h}{\lambda} = \frac{hn}{2L}$. We vinden dan voor de totale energie

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{8mL^2}, \quad \text{voor } n = 1, 2, 3, \dots \quad (46)$$

De toestand met $n = 1$ heeft de laagste energie en wordt de *grondtoestand* genoemd. We merken op dat, in tegenstelling tot de klassieke verwachtingen, het elektron niet in rust kan zijn in de put. De reden is dat de laagste energie gegeven wordt door $E_1 = h^2/8mL^2 \neq 0$, en dat wordt ook wel de *nulpuntsenergie* genoemd. Het is de energie van het deeltje bij een temperatuur $T = 0$ K.

2.4 Waarschijnlijkheid

2.4.1 Inleiding

Waarschijnlijkheid speelt een centrale rol in de kwantummechanica. We zullen de basisbegrippen verduidelijken aan de hand van een concreet voorbeeld². Hierbij gebruiken we de notatie die gangbaar is in de kwantummechanica. Stelt u zich hierbij een kamer voor met 14 mensen waarvan de leeftijd als volgt gegeven is:

één persoon is 14 jaar,
 één persoon is 15 jaar,
 drie personen zijn 16 jaar,
 twee personen zijn 22 jaar,
 twee personen zijn 24 jaar,
 vijf personen zijn 25 jaar.

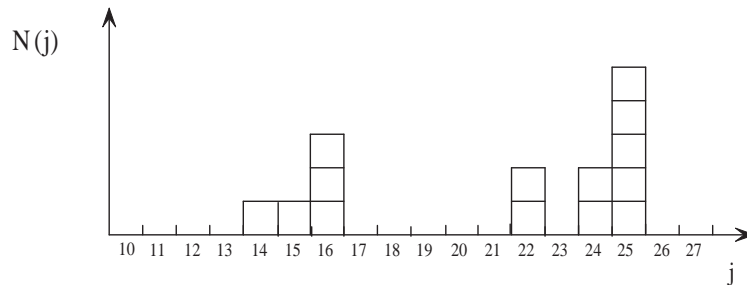
Als we stellen dat $N(j)$ het aantal mensen met leeftijd j voorstelt, dan hebben we nu

$$\begin{aligned}
 N(14) &= 1, \\
 N(15) &= 1, \\
 N(16) &= 3, \\
 N(22) &= 2, \\
 N(24) &= 2, \\
 N(25) &= 5,
 \end{aligned}$$

terwijl $N(17)$, bijvoorbeeld, gelijk is aan nul. Het *totaal* aantal mensen in de kamer is

$$N = \sum_{j=0}^{\infty} N(j). \quad (47)$$

Fig. 12 geeft een histogram van de data. Men kan onder meer de volgende vragen stellen over



Figuur 12: Histogram van het aantal mensen, $N(j)$, met leeftijd j , dat zich in een bepaalde kamer bevindt.

deze verdeling.

- Als u willekeurig een persoon van deze groep kiest, wat is dan de waarschijnlijkheid dat de leeftijd van deze persoon 15 is?

Antwoord: Één op de 14, want er zijn 14 mogelijke keuzes ($N = 14$), die elk even waarschijnlijk zijn, waarvan er slechts één deze bepaalde leeftijd heeft. Als $P(j)$ de waarschijnlijkheid

²We volgen hier het voorbeeld van Griffiths.

is om leeftijd j te kiezen, dan is $P(14) = 1/14$, $P(15) = 1/14$, $P(16) = 3/14$, enzovoort. In het algemeen,

$$P(j) = \frac{N(j)}{N}. \quad (48)$$

Merk op dat de waarschijnlijkheid om of 14 of 15 te kiezen gelijk is aan de som van de individuele waarschijnlijkheden (in dit geval $1/7$). In het bijzonder moet gelden dat de som van *alle* waarschijnlijkheden gelijk is aan 1. Dus

$$\sum_{j=1}^{\infty} P(j) = 1. \quad (49)$$

- Wat is de *meest waarschijnlijke* leeftijd?

Het antwoord is 25, want vijf van de mensen delen deze leeftijd, terwijl op zijn meest drie een andere leeftijd delen. In het algemeen is de meest waarschijnlijke j , die j waarvoor $P(j)$ maximaal is.

- Wat is de *mediane* leeftijd?

Het antwoord is 23, want 7 mensen zijn jonger dan 23 en er zijn 7 ouder dan 23. In het algemeen is de mediaan die waarde van j waarvoor de waarschijnlijkheid om een groter resultaat te krijgen hetzelfde is als die voor een kleiner resultaat.

- Wat is de *gemiddelde* leeftijd?

Het antwoord is

$$\frac{(14) + (15) + 3(16) + 2(22) + 2(24) + 5(25)}{14} = \frac{294}{14} = 21. \quad (50)$$

In het algemeen wordt de sl gemiddelde waarde van j (hetgeen we noteren als $\langle j \rangle$) gegeven door

$$\langle j \rangle = \frac{\sum jN(j)}{N} = \sum_{j=0}^{\infty} jP(j). \quad (51)$$

Merk op dat het niet nodig is dat er iemand in de kamer is met een gemiddelde leeftijd of mediane leeftijd - in dit voorbeeld is er niemand die 21 of 23 jaar oud is. In de kwantummechanica is de gemiddelde waarde meestal de belangrijkste grootheid. We noemen het dan de *verwachtingswaarde*. Dit is een misleidende term omdat het suggereert dat het de meest waarschijnlijke uitkomst is die men zou krijgen bij een enkele meting (maar dat is de *meest waarschijnlijke* waarde).

- Wat is het gemiddelde van het kwadraat van de leeftijden?

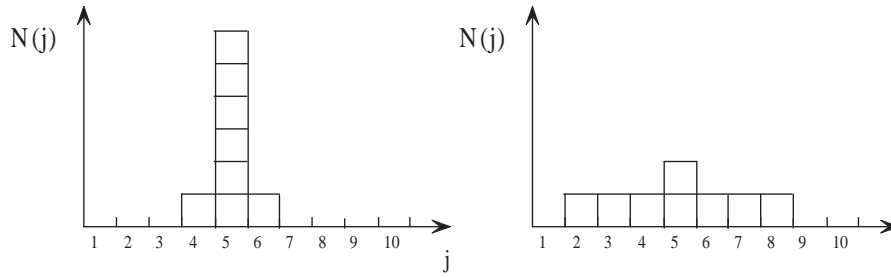
Antwoord: Men kan $14^2 = 196$ vinden met waarschijnlijkheid $1/14$, of $15^2 = 225$ met waarschijnlijkheid $1/14$, of $16^2 = 256$ met waarschijnlijkheid $3/14$, enzovoort. Het gemiddelde is dan

$$\langle j^2 \rangle = \sum_{j=0}^{\infty} j^2 P(j). \quad (52)$$

In het algemeen is de gemiddelde waarde voor een *functie* van j gegeven door

$$\langle f(j) \rangle = \sum_{j=0}^{\infty} f(j)P(j). \quad (53)$$

Merk op dat het gemiddelde van de kwadraten, $\langle j^2 \rangle$, in het algemeen niet gelijk is aan het kwadraat van het gemiddelde, $\langle j \rangle^2$. Stel je voor dat de kamer slechts twee babies bevat met leeftijden 1 en 3 jaar, dan is $\langle x^2 \rangle = 5$, maar $\langle x \rangle^2 = 4$.



Figuur 13: Twee histogrammen met dezelfde mediaan, hetzelfde gemiddelde en dezelfde meest waarschijnlijke waarde, alsook een gelijk aantal elementen. Er is echter een verschil in de ‘spreiding’ van de verdelingen, ten opzichte van de gemiddelde waarde.

Fig. 13 toont twee histogrammen die er verschillend uitzien, terwijl ze dezelfde mediaan, hetzelfde gemiddelde en dezelfde meest waarschijnlijke waarde, alsook een gelijk aantal elementen hebben. De eerste is echter scherp gepiekt rond de gemiddelde waarde, terwijl de tweede breed en vlak is. We hebben een numerieke maat nodig voor de grootte van de ‘spreiding’ in een verdeling, ten opzichte van de gemiddelde waarde. Recht toe recht aan zouden we zeggen dat we voor elk element de afwijking van het gemiddelde bepalen, $\Delta j = j - \langle j \rangle$, om vervolgens het gemiddelde van Δj uit te rekenen. Het is probleem is echter dat we in dat geval altijd nul zullen vinden, omdat, vanwege de aard van het gemiddelde, Δj even vaak positief als negatief zal zijn,

$$\langle \Delta j \rangle = \sum (j - \langle j \rangle) P(j) = \sum j P(j) - \langle j \rangle \sum P(j) = \langle j \rangle - \langle j \rangle = 0. \quad (54)$$

Merk op dat $\langle j \rangle$ constant is en daarom buiten de sommatie genomen kan worden. We zien dus dat $\langle \Delta j \rangle = 0$ en vinden dat $\langle \Delta j \rangle$ geen maat is voor de spreiding. Wat we zouden kunnen doen, is gebruik maken van *absolute waarden* voor Δj . We geven er echter de voorkeur aan om het probleem op te lossen door het kwadraat te nemen voordat we middelen,

$$\sigma^2 \equiv \langle (\Delta j)^2 \rangle. \quad (55)$$

Deze grootheid staat bekend als de *variantie* van een verdeling, terwijl σ de *standaarddeviatie* genoemd wordt. Voor varianties geldt het volgende

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \langle (\Delta j)^2 \rangle = \sum (\Delta j)^2 P(j) = \sum (j - \langle j \rangle)^2 P(j) \\ &= \sum (j^2 - 2j \langle j \rangle + \langle j \rangle^2) P(j) \\ &= \sum j^2 P(j) - 2 \langle j \rangle \sum j P(j) + \langle j \rangle^2 \sum P(j) \\ &= \langle j^2 \rangle - 2 \langle j \rangle \langle j \rangle + \langle j \rangle^2, \end{aligned} \quad (56)$$

ofwel

$$\sigma^2 = \langle j^2 \rangle - \langle j \rangle^2. \quad (57)$$

Bovenstaande vergelijking geeft een snelle manier om σ^2 uit te rekenen: bereken $\langle j^2 \rangle$ en $\langle j \rangle^2$ en trek de twee getallen van elkaar af. Omdat σ^2 niet-negatief is, moet gelden

$$\langle j^2 \rangle \geq \langle j \rangle^2, \quad (58)$$

en de twee waarden zijn slechts dan aan elkaar gelijk als $\sigma = 0$.

Tot zover heb ik in de beschouwingen aangenomen dat we te maken hebben met een *discrete* variabele (in ons geval namen we voor j een integer aan). We kunnen het formalisme echter eenvoudig generaliseren tot *continue* distributies. Als men een willekeurig persoon op straat selecteert, dan is de waarschijnlijkheid dat haar leeftijd gelijk is aan 18 jaar, 3 maanden, 1 week en

3,1892 seconden gelijk aan nul. Het is zinvoller te spreken van een leeftijd die ligt in een interval - bijvoorbeeld tussen 18 jaar en 18 jaar en 1 maand. Indien het interval voldoende klein is, dan is de waarschijnlijkheid evenredig met de lengte van het interval. Technisch gezien kiezen we infinitesimaal kleine intervallen en vinden dan dat de waarschijnlijkheid dat een de leeftijd van een willekeurig persoon ligt tussen x en $(x + dx)$ gelijk is aan $\rho(x)dx$. De evenredigheidsfactor, $\rho(x)$, wordt vaak losjes 'de kans om x te vinden' genoemd, maar een betere term is *waarschijnlijkheidsdichtheid*. De waarschijnlijkheid dat x ligt tussen a en b (een eindig interval) wordt gegeven door de integraal

$$P_{ab} = \int_a^b \rho(x)dx, \quad (59)$$

en de regels die we voor discrete verdelingen gevonden hebben, vertalen zich vanzelfsprekend tot

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x)dx = 1, \quad (60)$$

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x\rho(x)dx, \quad (61)$$

$$\langle f(x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\rho(x)dx, \quad (62)$$

$$\sigma^2 \equiv \langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2. \quad (63)$$

2.4.2 Connectie met de kwantummechanica

We merken op dat de golffunctie, bijvoorbeeld opgebouwd uit een geschikte superpositie van harmonische golven (merk op dat de vlakke golf $\psi = e^{i(kx - \omega t)}$ *niet* normeerbaar is), veelal een complexe functie is met een reëel en een imaginair deel. De waarschijnlijkheidsdichtheid wordt gegeven door

$$P(x, t) = \psi^* \psi, \quad (64)$$

waarbij Pdx de kans voorstelt dat het deeltje wordt aangetroffen³ in het interval $(x, x + dx)$.

We normeren de golffunctie van een deeltje zo, dat geldt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} Pdx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx = 1. \quad (65)$$

De verwachtingswaarde $\langle x \rangle$ van de positie is

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} xPdx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* x\psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* x\psi dx = \langle \psi | x | \psi \rangle, \quad (66)$$

terwijl voor elke observabele O geldt dat zijn verwachtingswaarde $\langle O \rangle$ gegeven wordt door

$$\langle O \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* O\psi dx = \langle \psi | O | \psi \rangle, \quad (67)$$

waarbij O een Hermitische operator is.

³Als we de notatie $\psi = x + iy$ gebruiken, dan volgt direct dat $\psi^* \psi = x^2 + y^2 \geq 0$! en zien we dat deze kans altijd reëel en positief is.

3 SCHRÖDINGERVERGELIJKING IN ÉÉN DIMENSIE

3.1 Plausibiliteitsargumenten en Schrödingervergelijking

We hebben gezien dat het gebruik van de tweede wet van Newton, $\mathbf{F} = m\mathbf{a} = m\frac{d^2\mathbf{s}}{dt^2}$, het in de klassieke fysica veelal mogelijk maakt een golfvergelijking op te stellen. Analoog proberen we nu een differentiaalvergelijking op te stellen waaruit we de toestandsfunctie kunnen afleiden. We zullen deze vergelijking, de Schrödingervergelijking, ‘afleiden’ uit plausibiliteitsargumenten en beperken de discussie hier tot één ruimtelijke dimensie. We stellen dat de Schrödingervergelijking dient te voldoen aan:

- De postulaten van De Broglie en Einstein: $\lambda = \frac{h}{p}$ en $E = h\nu$.
- De vergelijking dient consistent te zijn met de niet-relativistische relatie tussen energie en impuls, $E = \frac{p^2}{2m} + V$.
- De vergelijking dient verder *lineair* te zijn in $\Psi(x, t)$. Dit betekent dat indien Ψ_1 en Ψ_2 oplossingen van de Schrödingervergelijking zijn, dan dient $\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ óók een oplossing hiervan te zijn. Deze eis tot lineariteit maakt toepassing van het superpositieprincipe mogelijk en leidt bijvoorbeeld tot interferentieverschijnselen.
- We gaan er van uit dat in het speciale geval dat de potentiële energie $V(x, t) = V_0$ constant is en er dus geen kracht op het deeltje werkt⁴, we te maken hebben met een vrij deeltje met $\lambda = \frac{h}{p}$ en $\nu = \frac{E}{h}$, waarvan de toestandsfunctie gegeven wordt door een harmonische golf, $\Psi(x, t) = \cos(kx - \omega t) + \gamma \sin(kx - \omega t)$. Energiebehoud levert in dit geval de relatie

$$T + U = E \rightarrow \frac{p^2}{2m} + V = E \rightarrow \frac{h^2}{2m\lambda^2} + V = h\nu. \quad (68)$$

Gebruikmakend van $p = \hbar k$, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, $\omega = 2\pi\nu$ en $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ vinden we

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V = \hbar\omega. \quad (69)$$

We weten dat elke partiële afgeleide naar x een factor k oplevert en verwachten dan ook dat de gezochte differentiaalvergelijking een tweede-orde partiële afgeleide naar de plaats bevat. Verder verwachten we een eerste-orde partiële afgeleide naar de tijd (vanwege de factor ω) en schrijven de differentiaalvergelijking dan ook als

$$\alpha \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V\Psi = \beta \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (70)$$

Machten van Ψ kunnen niet voorkomen in de gezochte vergelijking vanwege de eis dat de Schrödingervergelijking lineair in $\Psi(x, t)$ dient te zijn.

We leiden de vergelijking nu af; dat betekent dat we de constanten α , β en γ gaan bepalen, voor het geval dat de potentiële energie constant is, $V(x, t) = V_0$. We proberen dan ook de oplossing

$$\Psi(x, t) = \cos(kx - \omega t) + \gamma \sin(kx - \omega t). \quad (71)$$

⁴De kracht in de x -richting wordt gegeven door $F_x = -\frac{\partial V(x, t)}{\partial x}$ en voor een constante potentiaal werkt er geen kracht op het deeltje.

We berekenen de benodigde partiële afgeleiden,

$$\begin{aligned}\frac{\partial\Psi}{\partial x} &= -k \sin(kx - \omega t) + k\gamma \cos(kx - \omega t), \\ \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} &= -k^2 \cos(kx - \omega t) - k^2\gamma \sin(kx - \omega t), \\ \frac{\partial\Psi}{\partial t} &= \omega \sin(kx - \omega t) - \omega\gamma \cos(kx - \omega t).\end{aligned}\tag{72}$$

Invullen van de tweede-orde afgeleide in vergelijking (70) levert

$$\begin{aligned}-\alpha k^2 \cos(kx - \omega t) - \alpha k^2\gamma \sin(kx - \omega t) + V_0 \cos(kx - \omega t) \\ + V_0\gamma \sin(kx - \omega t) = \beta\omega \sin(kx - \omega t) - \beta\omega\gamma \cos(kx - \omega t),\end{aligned}\tag{73}$$

ofwel

$$[-\alpha k^2 + V_0 + \beta\omega\gamma] \cos(kx - \omega t) + [-\alpha k^2\gamma + V_0\gamma - \beta\omega] \sin(kx - \omega t) = 0.\tag{74}$$

Bovenstaande gelijkheid kan enkel gelden indien

$$-\alpha k^2 + V_0 = -\beta\omega\gamma \quad \text{en} \quad -\alpha k^2 + V_0 = \frac{\beta\omega}{\gamma}.\tag{75}$$

Aftrekken van beide vergelijkingen levert

$$0 = -\beta\omega\gamma - \frac{\beta\omega}{\gamma} \quad \rightarrow \quad \gamma = -\frac{1}{\gamma}, \quad \gamma^2 = -1, \quad \gamma = \pm\sqrt{-1} = \pm i.\tag{76}$$

Invullen van dit resultaat in vergelijking (75) resulteert in

$$-\alpha k^2 + V_0 = \mp i\beta\omega.\tag{77}$$

We vergelijken dit met het reeds gevonden resultaat

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0 = \hbar\omega\tag{78}$$

en vinden voor de constanten

$$\alpha = -\frac{\hbar^2}{2m} \quad \text{en} \quad \mp i\beta = \hbar, \quad \text{of} \quad \beta = \pm i\hbar.\tag{79}$$

We zien dat we twee keuzen hebben voor β . Vanaf nu kiezen we $\underline{\beta = +i\hbar}$ en vinden

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}.$$

Deze vergelijking is de tijdafhankelijke Schrödingervergelijking. Merk op dat we aannemen dat het gevonden resultaat ook geldig is indien $V(x,t) \neq V_0$.

We kunnen demonstreren dat de gevonden vergelijking lineair is in $\Psi(x,t)$. We nemen aan dat Ψ_1 en Ψ_2 voldoen aan de Schrödingervergelijkingen

$$\begin{aligned}-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2\Psi_1(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi_1(x,t) &= i\hbar \frac{\partial\Psi_1(x,t)}{\partial t}, \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2\Psi_2(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi_2(x,t) &= i\hbar \frac{\partial\Psi_2(x,t)}{\partial t}.\end{aligned}\tag{80}$$

We construeren nu volgens het superpositieprincipe de golf functie $\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ en verkrijgen

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(c_1 \frac{\partial^2 \Psi_1(x,t)}{\partial x^2} + c_2 \frac{\partial^2 \Psi_2(x,t)}{\partial x^2} \right) + V_0(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) - i\hbar \left(c_1 \frac{\partial \Psi_1(x,t)}{\partial t} + c_2 \frac{\partial \Psi_2(x,t)}{\partial t} \right) = 0. \quad (81)$$

Dit kan herschreven worden tot

$$c_1 \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi_1}{\partial x^2} + V\Psi_1 - i\hbar \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} \right] + c_2 \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi_2}{\partial x^2} + V\Psi_2 - i\hbar \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} \right] = 0 \quad (82)$$

en we zien dat inderdaad aan lineariteit is voldaan.

3.2 Eén-dimensionale oplossingen van de Schrödingervergelijking

3.2.1 Scheiden van variabelen

In het vervolg van dit hoofdstuk zullen we trachten enkele oplossingen te vinden van de Schrödingervergelijking. We beperken de discussie tot één-dimensionale gevallen. Allereerst passen we de techniek van het scheiden van variabelen toe, teneinde een oplossing te vinden voor het tijdafhankelijke deel van de golf functie. We stellen dat de volledige toestandsfunctie beschreven wordt door $\Psi(x, t)$, die voldoet aan

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t)\Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}. \quad (83)$$

We beschouwen in het vervolg een statische potentiaal $V = V(x)$ en schrijven de toestandsfunctie als een product van twee factoren

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\phi(t). \quad (84)$$

Invullen in de Schrödingervergelijking levert

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} \phi + V(x)\psi\phi = i\hbar \frac{d\phi}{dt} \psi. \quad (85)$$

Delen door het product $\psi\phi$ levert de vergelijking

$$\frac{1}{\psi} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V(x)\psi \right] = i\hbar \frac{1}{\phi} \frac{d\phi}{dt}. \quad (86)$$

De linkerzijde van bovenstaande uitdrukking hangt enkel af van x , terwijl de rechterzijde uitsluitend afhangt van t . De gelijkheid dient te gelden voor elke x en t en hieruit kunnen we concluderen dat

$$\frac{1}{\psi} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V(x)\psi \right] = C = \text{constant} = i\hbar \frac{1}{\phi} \frac{d\phi}{dt}, \quad (87)$$

waarbij C de zogenaamde *scheidingsconstante* is. We zien dat de tijdafhankelijke Schrödingervergelijking, een tweede-orde partiele differentiaalvergelijking, opbreekt in twee gewone differentiaalvergelijkingen.

De oplossing van het tijdafhankelijke deel kan eenvoudig verkregen worden. We vinden de eerste-orde differentiaalvergelijking

$$\frac{d\phi}{dt} = -\frac{iC}{\hbar} \phi. \quad (88)$$

We proberen als oplossing de functie $\phi = e^{\alpha t}$ met als afgeleide

$$\frac{d\phi}{dt} = \alpha e^{\alpha t} = \alpha \phi. \quad (89)$$

Invullen levert

$$\alpha \phi = -\frac{iC}{\hbar} \phi \rightarrow \alpha = -\frac{iC}{\hbar} \quad (90)$$

en dus geldt $\phi(t) = e^{-iCt/\hbar}$. Het tijdafhankelijke deel van onze golf functies is $e^{-i\omega t}$ met $\omega = 2\pi\nu$. Dus geldt $\nu = C/h$ en vinden we voor de scheidingsconstante $C = E$.

Het tijdafhankelijke deel van de oplossing is dus

$$\phi(t) = e^{-iEt/\hbar} .$$

3.2.2 Tijdonafhankelijke Schrödingervergelijking

We dienen nu oplossingen te vinden van de tijdonafhankelijke Schrödingervergelijking voor een deeltje met energie E dat zich bevindt in een statische potentiaal $V(x)$. De golfvergelijking kan geschreven worden als

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi, \quad (91)$$

waarbij ψ de golffuncties zijn en E de bijbehorende waarden van de energie.

Wiskundig worden er enkele eisen gesteld aan de golffuncties: zowel ψ en $\frac{d\psi}{dx}$ moeten eindig, eenduidig en continu zijn. Uiteraard is dit ook noodzakelijk om onze waarschijnlijkheidsinterpretatie van de golffunctie overeind te houden. We verwachten dat indien $E < V$ we te maken hebben met kwantisatie van energie, terwijl voor $E > V$ we een continu energiespectrum verkrijgen. We zullen de procedure van het bepalen van de golffuncties en energieën demonstreren aan enkele één-dimensionale potentialen.

3.2.3 Nulpotentiaal

We nemen aan dat een deeltje beweegt in een constante potentiaal, $V = \text{constant} = 0$. Er werkt dan geen kracht en we hebben te maken met een vrij deeltje. De golffuncties kunnen gevonden te worden uit de golfvergelijking

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi. \quad (92)$$

De oplossing⁵

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad (96)$$

waarbij Ae^{ikx} een harmonische golf voorstelt die zich voortplant in de richting van toenemende x , terwijl Be^{-ikx} een golf is die beweegt in de richting van negatieve x . We kunnen eenvoudig nagaan dat de oplossing voldoet aan de differentiaalvergelijking door de tweede-orde afgeleide te

⁵Een tweede-orde differentiaalvergelijking van het type

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -K^2\psi \quad (93)$$

heeft voor $K^2 \geq 0$ als meest algemene oplossing de functie

$$\psi = Ae^{iKx} + Be^{-iKx}. \quad (94)$$

Hierbij zijn A en B constanten.

Als geldt dat $K^2 < 0$, dan kan de meest algemene oplossing geschreven worden als

$$\psi = Ae^{Kx} + Be^{-Kx}. \quad (95)$$

berekenen en in te vullen in de vergelijking.

$$\begin{aligned}\psi &= Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \\ \frac{d\psi}{dx} &= Aike^{ikx} - Bike^{-ikx}, \\ \frac{d^2\psi}{dx^2} &= A(ik)^2e^{ikx} + B(ik)^2e^{-ikx} = (ik)^2\psi.\end{aligned}\tag{97}$$

Invullen in vergelijking (92) levert

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(ik)^2\psi = E\psi \quad \rightarrow \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\tag{98}$$

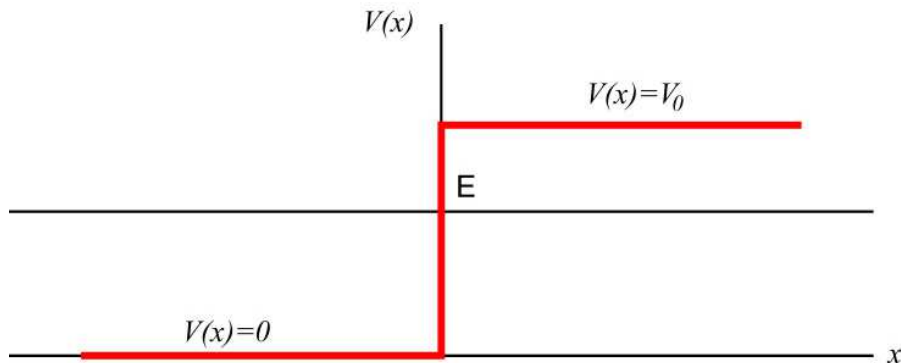
en dus

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}.$$

We vinden voor een vrij deeltje met energie E een bijbehorend golfgetal k^6 . De energie is niet discreet en een continu spectrum is mogelijk. Er treedt geen kwantisatie op.

3.2.4 Stappotentiaal met $E < V_0$

We nemen aan dat een vrij deeltje zich beweegt in de richting van een constante potentiaal, $V(x) = \text{constant} = V_0$ voor $x > 0$. De energie van het deeltje is kleiner dan de potentiële energie V_0 . De situatie is geschetst in Fig. 14.



Figuur 14: Schematische voorstelling van een vrij deeltje met een energie $E < V_0$ dat gereflecteerd wordt aan een stappotentiaal.

We schrijven de potentiële energie als

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ V_0 & x > 0 \end{cases}\tag{100}$$

en kunnen hiermee twee gebieden onderscheiden.

⁶Merk op dat $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, terwijl volgens De Broglie geldt dat $\lambda = \frac{h}{p}$. Er is dus een relatie tussen golfgetal en impuls, $k = \frac{2\pi}{h}p = \frac{p}{\hbar}$. Er geldt dus

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}.\tag{99}$$

- $x < 0$: Hier geldt weer de vergelijking voor een vrij deeltje gegeven door de differentiaalvergelijking

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad (101)$$

met als meest algemene oplossing

$$\psi = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x}, \quad (102)$$

waarbij het golfgetal gegeven wordt door $k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$.

- $x > 0$: Hier geldt de vergelijking voor een deeltje dat zich beweegt in potentiaal V_0 ,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V_0\psi = E\psi \quad (103)$$

met als meest algemene oplossing⁷

$$\psi = Ce^{k_2x} + De^{-k_2x}, \quad (104)$$

waarbij het golfgetal gegeven wordt door $k_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$.

We kunnen een en ander weer controleren door afgeleiden te nemen en die vervolgens in de differentiaalvergelijking in te vullen. We vinden

$$\begin{aligned} \psi &= Ce^{k_2x} + De^{-k_2x}, \\ \frac{d\psi}{dx} &= Ck_2e^{k_2x} - Dk_2e^{-k_2x}, \\ \frac{d^2\psi}{dx^2} &= C(k_2)^2e^{k_2x} + D(k_2)^2e^{-k_2x} = (k_2)^2\psi. \end{aligned} \quad (105)$$

Invullen in vergelijking (103) levert

$$-\frac{\hbar^2}{2m} k_2^2\psi + V_0\psi = E\psi \quad (106)$$

en dus $k_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$.

We dienen nu na te gaan of de meest algemene oplossingen wel voldoen aan de specifieke randvoorwaarden van dit probleem. We merken op dat in de limiet $x \rightarrow +\infty$ de functie Ce^{k_2x} naar oneindig gaat, hetgeen in strijd is met een van de eisen aan een golf functie. Teneinde dit te verhinderen maken we de keuze $C = 0$. Als tweede randvoorwaarde onderzoeken we de continuïteit van de functies in het punt $x = 0$. Voor de golf functie geldt dan

$$D \left(e^{-k_2x} \right)_{x=0} = A \left(e^{ik_1x} \right)_{x=0} + B \left(e^{-ik_1x} \right)_{x=0}. \quad (107)$$

Hieruit vinden we dat geldt $D = A + B$.

Verder dient ook de eerste-orde afgeleide van de golf functie continu te zijn in het punt $x = 0$. Er geldt dus

$$-k_2D \left(e^{-k_2x} \right)_{x=0} = ik_1A \left(e^{ik_1x} \right)_{x=0} - ik_1B \left(e^{-ik_1x} \right)_{x=0}. \quad (108)$$

⁷Merk op dat vanwege $E < V_0$ we nu te maken hebben met het geval dat $K^2 < 0$! Zie ook de opmerkingen in voetnoot 4.

Hieruit vinden we dat geldt $\frac{ik_2}{k_1}D = A - B$.

Als we bovenstaande uitdrukking combineren met de relatie $D = A + B$ vinden we

$$A = \frac{D}{2} \left(1 + \frac{ik_2}{k_1}\right) \quad \text{en} \quad B = \frac{D}{2} \left(1 - \frac{ik_2}{k_1}\right). \quad (109)$$

Dus voor $E < V_0$ vinden we de golffunctie

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{D}{2} \left(1 + \frac{ik_2}{k_1}\right) e^{ik_1x} + \frac{D}{2} \left(1 - \frac{ik_2}{k_1}\right) e^{-ik_1x} & x < 0 \\ De^{-k_2x} & x > 0. \end{cases} \quad (110)$$

Merk op dat we de constante D kunnen bepalen door de normering te berekenen,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx = 1; \quad (111)$$

maar hier zien we op dit moment van af.

We kunnen in de golffunctie voor $x < 0$ de twee lopende golven $\mathcal{A}e^{ikx}$ en $\mathcal{B}e^{-ikx}$ onderscheiden. Met deze schrijfwijze kunnen we de *reflectie coëfficiënt* R berekenen.

$$R = \frac{\text{gereflecteerde intensiteit}}{\text{inkomende intensiteit}} = \frac{\mathcal{B}^* \mathcal{B}}{\mathcal{A}^* \mathcal{A}} = \frac{\left(1 - \frac{ik_2}{k_1}\right)^* \left(1 - \frac{ik_2}{k_1}\right)}{\left(1 + \frac{ik_2}{k_1}\right)^* \left(1 + \frac{ik_2}{k_1}\right)} = 1. \quad (112)$$

We zien dus dat de golf *altijd* wordt gereflecteerd, net zoals dat het geval is in de klassieke mechanica. Verder merken we op dat er *penetratie* optreedt van de golf in het klassiek *verboden* gebied $x > 0$! De *penetratiediepte* wordt gedefinieerd door

$$\Delta x \equiv \frac{1}{k_2} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_0 - E)}}. \quad (113)$$

Fig. 15 toont de reflectie van een golfpakket aan een stappotentiaal. Het golfpakket dient een deeltje voor te stellen. De energie van het deeltje is kleiner dan de hoogte V_0 van de stap. De complicaties die optreden in de wiskundige beschrijving van een golfpakket kunnen worden afgeleid uit de gecompliceerde structuur van het golfpakket tijdens de reflectie.

3.2.5 Stappotentiaal met $E > V_0$

We nemen weer aan dat een vrij deeltje zich beweegt in de richting van een constante potentiaal, $V(x) = \text{constant} = V_0$ voor $x > 0$, maar nu is de energie van het deeltje groter dan de potentiële energie V_0 . De situatie is geschetst in Fig. 16.

We onderscheiden weer twee gebieden.

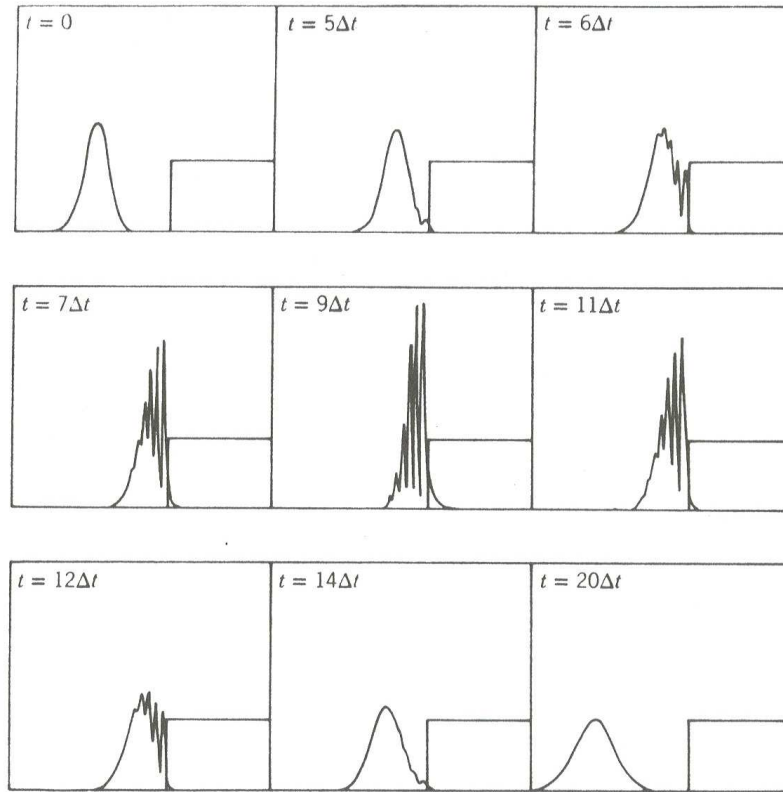
- $x < 0$: Hier geldt weer de vergelijking voor een vrij deeltje gegeven door de differentiaalvergelijking

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad (114)$$

met als algemene oplossing

$$\psi = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x}, \quad (115)$$

waarbij het golfgetal gegeven wordt door $k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{p_1}{\hbar}$.



Figuur 15: Een stappotentiaal en een deeltje dat wordt voorgesteld door een golfpakket dat reflecteerd aan deze potentiaal. De energie van het deeltje is kleiner dan de hoogte van de stap.

- $x > 0$: Hier geldt weer de vergelijking voor een deeltje dat zich beweegt in potentiaal V_0 ,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = (E - V_0)\psi \quad (116)$$

met als meest algemene oplossing⁸

$$\psi = Ce^{ik_2x} + De^{-ik_2x}, \quad (117)$$

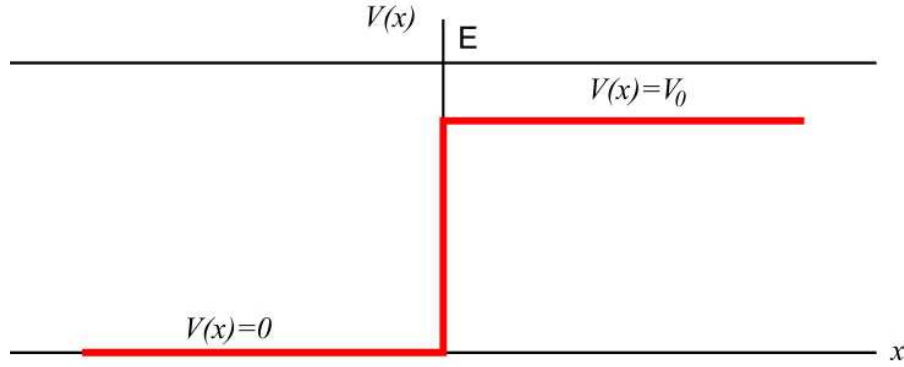
waarbij het golfgetal gegeven wordt door $k_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} = \frac{p_2}{\hbar}$. We merken op dat er geen reflectie kan optreden in $x > 0$ en er dus ook geen bron is voor een gereflecteerde golf De^{-ik_2x} . We kiezen dan ook $D = 0$.

Vervolgens dienen we weer na te gaan of de meest algemene oplossingen voldoen aan de specifieke randvoorwaarden van dit probleem. We onderzoeken de continuïteit van de functies in het punt $x = 0$. Voor de golf functie geldt dan

$$A \left(e^{ik_1x} \right)_{x=0} + B \left(e^{-ik_1x} \right)_{x=0} = C \left(e^{ik_2x} \right)_{x=0}. \quad (118)$$

Hieruit vinden we dat geldt $A + B = C$.

⁸Merk op dat vanwege $E > V_0$ we nu te maken hebben met het geval dat $K^2 > 0$! Zie ook de opmerkingen in voetnoot 4.



Figuur 16: Schematische voorstelling van een vrij deeltje met een energie $E > V_0$ dat gereflecteerd wordt aan een stappotentiaal.

Verder dient ook de eerste-orde afgeleide van de golffunctie continu te zijn in het punt $x = 0$. Er geldt dus

$$ik_1 A \left(e^{ik_1 x} \right)_{x=0} - ik_1 B \left(e^{-ik_1 x} \right)_{x=0} = ik_2 C \left(e^{ik_2 x} \right)_{x=0}. \quad (119)$$

Hieruit vinden we dat geldt $k_1(A - B) = k_2 C$.

Als we bovenstaande uitdrukkingen combineren vinden we

$$B = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} A \quad \text{en} \quad C = \frac{2k_1}{k_1 + k_2} A. \quad (120)$$

Dus voor $E > V_0$ vinden we de golffunctie

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ik_1 x} + A \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} e^{-ik_1 x} & x < 0 \\ A \frac{2k_1}{k_1 + k_2} e^{ik_2 x} & x > 0. \end{cases} \quad (121)$$

We kunnen de constante A weer bepalen door normeren.

We kunnen in de golffunctie voor $x < 0$ weer de twee lopende golven $\mathcal{A}e^{ikx}$ en $\mathcal{B}e^{-ikx}$ onderscheiden, terwijl we aan de doorgelaten golf ($x > 0$) de amplitude \mathcal{C} toekennen, en berekenen de reflectie coëfficiënt R .

$$R = \frac{\mathcal{B}^* \mathcal{B}}{\mathcal{A}^* \mathcal{A}} = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right)^* \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right) = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right)^2 \quad (122)$$

en zien we dat $0 < R < 1$ voor $E > V_0$. Merk op dat in het geval van de klassieke mechanica geldt dat $R = 0$.

We zien dus dat er een kans bestaat dat de golf wordt gereflecteerd. De overige waarschijnlijkheid, $T \equiv 1 - R$, betreft de kans dat de golf zich voorplant in de positieve x -richting. Dit noemen we de transmissiecoëfficiënt T . De berekening van T is gecompliceerder, omdat de snelheden in de twee gebieden ($x < 0$ en $x > 0$) verschillend zijn. Voor de berekening van T gebruiken we het concept van waarschijnlijkheidsflux⁹. De waarschijnlijkheidsstroom j geeft een natuurlijke manier om

⁹We interpreteren $\psi^* \psi$ als waarschijnlijkheidsdichtheid. Met deze interpretatie kunnen we een nieuwe lokale grootte invoeren die de stroming (flux) van de waarschijnlijkheid aangeeft. We beschouwen eerst de vergelij-

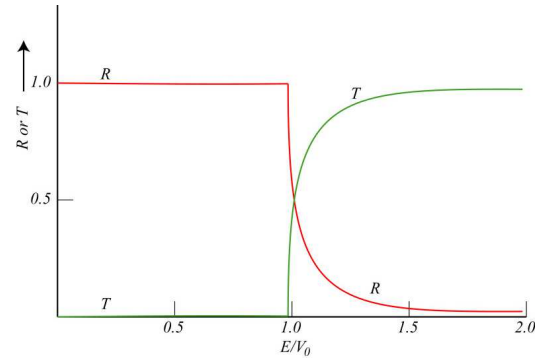
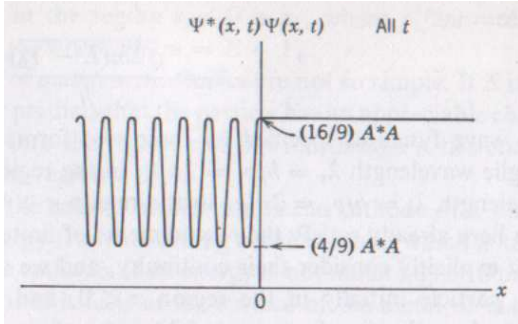
de invallende, gereflecteerde en doorgelaten componenten van de golffunctie te vergelijken. We berekenen $j(x, t)$ eerst in het gebied $x < 0$.

$$j(x, t) = \frac{\hbar}{2im} (A^* e^{-ik_1 x} + B^* e^{ik_1 x}) (ik_1) (A e^{ik_1 x} - B e^{-ik_1 x}) - \frac{\hbar}{2im} (-ik_1) (A^* e^{-ik_1 x} - B^* e^{ik_1 x}) (A e^{ik_1 x} + B e^{-ik_1 x}). \quad (127)$$

Alle kruistermen vallen weg, zodat enkel termen voor inkomende en gereflecteerde golven overblijven. We vinden

$$j(x, t) = \frac{\hbar}{2im} ik_1 (2A^* A - 2B^* B) = \frac{\hbar k_1}{m} A^* A - \frac{\hbar k_1}{m} B^* B = j_{\text{inkomend}} + j_{\text{gereflecteerd}}. \quad (128)$$

Merk op dat er een één-op-één correspondentie bestaat tussen j_{inkomend} en ψ_{inkomend} en tussen



Figuur 17: Links: waarschijnlijkheidsdichtheid in het geval dat $k_1 = 2k_2$. Rechts: R en T voor een deeltje dat botst met een stappotentiaal. De situatie $k_1 = 2k_2$ correspondeert met $E/V_0 = 1.33$.

$j_{\text{gereflecteerd}}$ en $\psi_{\text{gereflecteerd}}$ vanwege het verdwijnen van de kruistermen. De berekening van j voor de doorgelaten golf levert

$$j(x, t) = \frac{\hbar k_2}{m} C^* C = j_{\text{doorgelaten}}. \quad (129)$$

kingen voor vrije deeltjes die beschreven worden door de golffuncties $\Psi(x, t)$ en $\Psi^*(x, t)$. Er geldt

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi \quad \text{en} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi^* = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^*. \quad (123)$$

Merk op dat beide vergelijkingen gerelateerd zijn door complexe conjugatie. We gebruiken deze uitdrukkingen om de tijdafhankelijkheid van de waarschijnlijkheidsdichtheid van een vrij deeltje te analyseren.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\Psi^* \Psi) &= \Psi^* \frac{\partial}{\partial t} \Psi + \Psi \frac{\partial}{\partial t} \Psi^* = \Psi^* \left(-\frac{\hbar}{2im} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \right) + \Psi \left(+\frac{\hbar}{2im} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \right) \\ &= -\frac{\hbar}{2im} \left(\Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \Psi \right) = -\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\hbar}{2im} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right) \right]. \end{aligned} \quad (124)$$

Deze vergelijking kan herschreven worden tot

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) + \frac{\partial}{\partial x} j(x, t) = 0. \quad (125)$$

Bovenstaande vergelijking drukt het *behoud van waarschijnlijkheid* in de tijd uit. Elke verandering in de tijd van de waarschijnlijkheidsdichtheid in een lokaal gebied wordt gecompenseerd door een flux van waarschijnlijkheid in of uit dat lokale gebied. Hiermee wordt ook de waarschijnlijkheidsflux geïntroduceerd, waarvoor geldt

$$j(x, t) = \frac{\hbar}{2im} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right). \quad (126)$$

De transmissie- en reflectiecoëfficiënten T en R worden nu als volgt geschreven,

$$T = \frac{j_{\text{doorgelaten}}}{j_{\text{inkomend}}} \quad \text{en} \quad R = \frac{j_{\text{gereflecteerd}}}{j_{\text{inkomend}}}. \quad (130)$$

Invullen levert

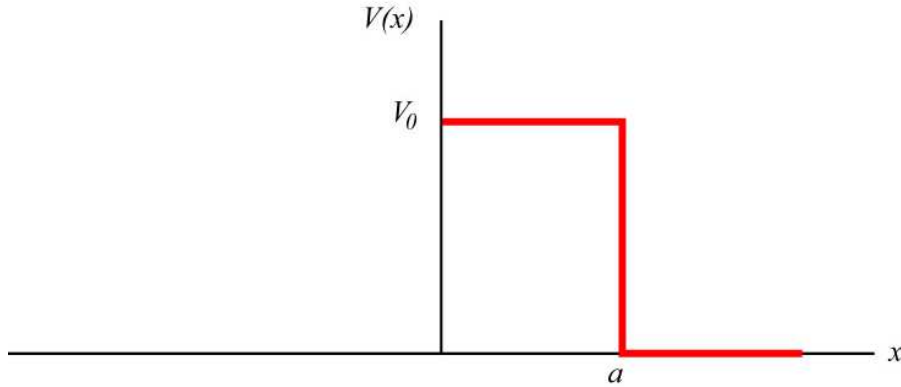
$$T = \frac{\frac{\hbar k_2}{m} \mathcal{C}^* \mathcal{C}}{\frac{\hbar k_1}{m} \mathcal{A}^* \mathcal{A}} = \frac{k_2}{k_1} \frac{(2k_1)^2}{(k_1 + k_2)^2} = \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2}. \quad (131)$$

We kunnen laten zien dat op deze wijze we weer hetzelfde resultaat vinden voor R , terwijl ook geldt dat $R + T = 1$.

Fig. 17 toont de reflectie van een golf aan een stap-potentiaal. De linker figuur toont de waarschijnlijkheidsdichtheid in het geval dat $k_1 = 2k_2$. De rechter figuur toont het gedrag van R en T als functie van de verhouding E/V_0 . Merk op dat het speciale geval $k_1 = 2k_2$ correspondeert met $E/V_0 = 1.33$.

3.2.6 Tunneleffect

We nemen weer aan dat een vrij deeltje zich beweegt in de richting van een constante potentiaal, $V(x) = \text{constant} = V_0$ voor $0 < x < a$. De situatie is geschetst in Fig. 18.



Figuur 18: Schematische voorstelling van een vrij deeltje dat onderhevig is aan het tunneleffect.

We onderscheiden nu drie gebieden.

- $x < 0$ en $x > a$: Hier gelden weer de oplossingen voor een vrij deeltje gegeven door

$$\begin{aligned} \psi &= Ae^{ik_I x} + Be^{-ik_I x} & x < 0, \\ \psi &= Ce^{ik_I x} + De^{-ik_I x} & x > a, \end{aligned} \quad (132)$$

waarbij het golfgetal gegeven wordt door $k_I = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$.

- $0 < x < a$: Hier hebben we voor het geval $E < V_0$ weer de oplossing

$$\psi = Fe^{-k_{II}x} + Ge^{k_{II}x}, \quad 0 < x < a, \quad (133)$$

waarbij het golfgetal gegeven wordt door $k_{II} = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$. Voor $E > V_0$ vinden we

$$\psi = Fe^{ik_{II}x} + Ge^{-ik_{II}x}, \quad 0 < x < a, \quad (134)$$

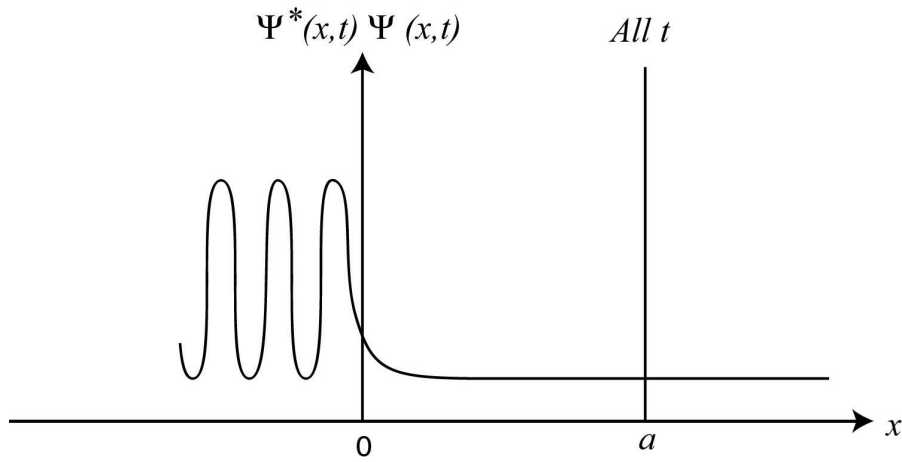
waarbij het golfgetal gegeven wordt door $k_{II} = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}$.

We merken op dat er in het gebied rechts van de barrière enkel een doorgelaten golf kan bestaan en dus stellen we $D = 0$.

In onze analyse beschouwen we nu eerst het geval dat

$$E < V_0 \quad (135)$$

is. De toestandsfunctie en zijn eerste afgeleide dienen weer eindig en continu te zijn op de punten $x = 0$ en $x = a$. Hierdoor krijgen we vier vergelijkingen met de willekeurige constanten A , B , C , F en G . Deze vergelijkingen kunnen gebruikt worden om B , C , F en G uit te drukken in A . De waarde van A kan dan weer in principe uit de normering bepaald worden. De waarschijnlijkheidsdichtheid is schematisch weergegeven in Fig. 19.



Figuur 19: Typische verdeling van de waarschijnlijkheidsdichtheid $\Psi^*\Psi$ voor een situatie met tunneleffect.

In het gebied $x < 0$ is de golffunctie grotendeels een staande golf, maar bevat een kleine bijdrage van een lopende golf, omdat de gereflecteerde golf een kleinere amplitude heeft dan de inkomende golf. In het gebied $0 < x < a$ is de golffunctie een staande golf waarvan de amplitude exponentieel afneemt. Het meest interessant is het de coëfficiënt T uit te rekenen, die de verhouding geeft van de doorgelaten waarschijnlijkheidsflux in het gebied $x > a$ ten opzichte van de inkomende flux. Een berekening geeft

$$T = \frac{v_1 \mathcal{C}^* \mathcal{C}}{v_1 \mathcal{A}^* \mathcal{A}} = \left[1 + \frac{(e^{k_{II}a} - e^{-k_{II}a})^2}{16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right)} \right]^{-1}, \quad (136)$$

waarbij

$$k_{II}a = \sqrt{\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right)}. \quad (137)$$

Voor gevallen waarbij de exponent erg groot is simplificeert de vergelijking tot

$$T \approx 16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right) e^{-2k_{II}a} \quad k_{II}a \gg 1. \quad (138)$$

Deze vergelijkingen geven een voorspelling van een opmerkelijk feit (gezien vanuit het gezichtspunt van de klassieke mechanica) dat een deeltje met massa m en energie E , dat invalt op een barrière met hoogte $V_0 > E$ en eindige dikte a , een zekere waarschijnlijkheid T heeft om deze barrière te penetreren. Dit verschijnsel heet het *tunneleffect*.

We beschouwen vervolgens het geval dat

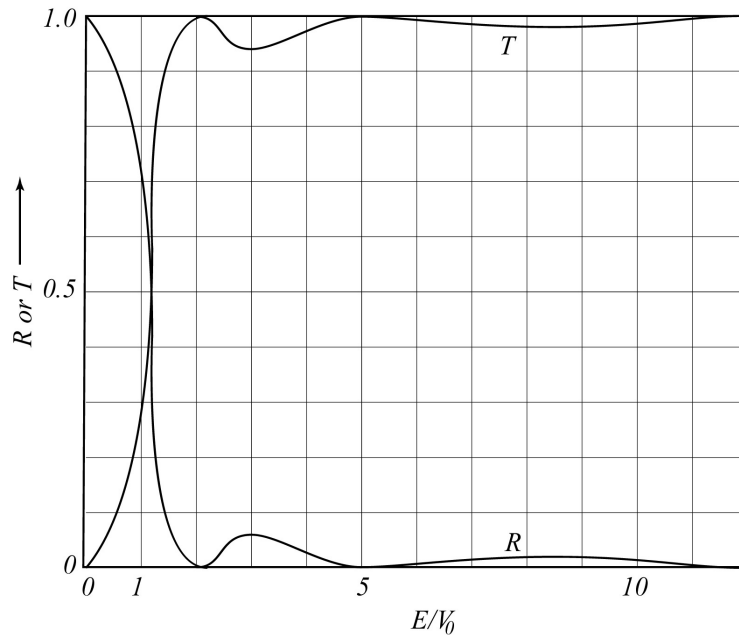
$$E > V_0 \quad (139)$$

is. We vinden nu voor de transmissiecoëfficiënt T

$$T = \frac{v_1 \mathcal{C}^* \mathcal{C}}{v_1 \mathcal{A}^* \mathcal{A}} = \left[1 - \frac{(e^{ik_{II}a} - e^{-ik_{II}a})^2}{16 \frac{E}{V_0} \left(\frac{E}{V_0} - 1 \right)} \right]^{-1}, \quad (140)$$

waarbij

$$k_{II}a = \sqrt{\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2} \left(\frac{E}{V_0} - 1 \right)}. \quad (141)$$



Figuur 20: Reflectie en transmissiecoëfficiënten R en T voor een deeltje dat verstrooit aan een barrière met hoogte V_0 en dikte a , zodanig dat $2mV_0a^2/\hbar^2 = 9$.

Fig. 20 toont R en T voor een deeltje dat aan een stappotentiaal verstrooit. Merk op dat R en T oscillaties vertonen die veroorzaakt worden door interferenties van de waarschijnlijkheidsgolven door reflecties aan de discontinuïteiten.

3.3 Oneindige rechthoekige put potentiaal

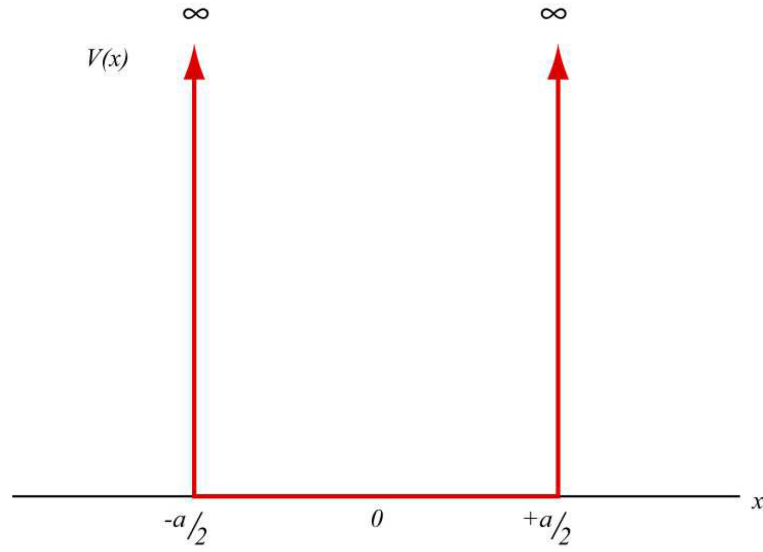
De potentiaal van een rechthoekige put met oneindig hoge wanden kan geschreven worden als

$$V(x) = \begin{cases} \infty & x < -a/2 \text{ or } x > +a/2 \\ 0 & -a/2 < x < +a/2 \end{cases} \quad (142)$$

en wordt geschetst in Fig. 21.

De algemene oplossing van de Schrödingervergelijking voor een deeltje in het interval $-a/2 < x < +a/2$ kan geschreven worden als

$$\psi = Ae^{ik_I x} + Be^{-ik_I x}, \quad (143)$$



Figuur 21: Schematische weergave van de potentiaal voor een rechthoekige put met oneindig hoge wanden.

waarbij het golfgetal gegeven wordt door $k_I = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$. We hebben hier te maken met een deeltje dat tussen de beide wanden heen en weer beweegt en we maken de aanname dat de golffunctie in dat gebied een gelijk mengsel is van golven die in beide richtingen bewegen, dus $A = B$. Dit geeft

$$\psi = B \left(e^{ik_I x} + e^{-ik_I x} \right), \quad (144)$$

hetgeen ook geschreven kan worden als

$$\psi = B' \frac{(e^{ik_I x} + e^{-ik_I x})}{2}, \quad (145)$$

waar B' een nieuwe willekeurige constante is, gedefinieerd door de relatie $B' = 2B$. De eenvoudige combinatie van complexe exponentiële functies geeft ons

$$\psi = B' \cos k_I x \quad \text{met} \quad k_I = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (146)$$

We kunnen ook een staande golf construeren door te stellen dat $-A = B$ en vinden dan

$$\psi = A \left(e^{ik_I x} - e^{-ik_I x} \right), \quad (147)$$

hetgeen geschreven kan worden als

$$\psi = A' \frac{(e^{ik_I x} - e^{-ik_I x})}{2i}, \quad (148)$$

waar A' een nieuwe willekeurige constante is, gedefinieerd door de relatie $A' = 2iA$. Dit geeft ons

$$\psi = A' \sin k_I x \quad \text{met} \quad k_I = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (149)$$

De Schrödingervergelijking is lineair en we schrijven daarom als oplossing

$$\psi = A' \sin k_I x + B' \cos k_I x \quad \text{met} \quad k_I = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad -a/2 < x < +a/2. \quad (150)$$

Merk op dat we vanaf nu de accenten zullen weglaten. We kunnen eenvoudig nagaan dat we hier met een staande golf te maken hebben door te kijken naar de volledige golf functie $\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar}$. Verder dient $\psi(x)$ gelijk aan nul te zijn in het gebied buiten de put, omdat de waarschijnlijkheidsdichtheid daar gelijk aan nul dient te zijn. Met name aan de grenzen van de put dient te gelden

$$\psi = 0 \quad x = \pm a/2. \quad (151)$$

We vinden twee klassen van oplossingen die aan deze randvoorwaarden voldoen

$$\begin{aligned} \psi_n(x) &= B_n \cos k_n x \quad \text{met} \quad k_n = \frac{n\pi}{a} \quad n = 1, 3, 5, \dots \\ \psi_n(x) &= A_n \sin k_n x \quad \text{met} \quad k_n = \frac{n\pi}{a} \quad n = 2, 4, 6, \dots \end{aligned} \quad (152)$$

Het kwantumgetal n wordt gebruikt om de toestanden te labelen. Als we verder de relatie $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ en de uitdrukking $k_n = n\pi/a$ combineren vinden we

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2} \quad n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots \quad (153)$$

We zien dat de energieën nu gekwantiseerd zijn. Verder vinden we weer de nulpuntsenergie $E_1 \neq 0$. Merk op dat dit antwoord identiek is aan hetgeen we gevonden hebben in paragraaf 2.3 op basis van staande golven.

De kwantummechanische theorie die in 1925 door Erwin Schrödinger werd ontwikkeld is een generalisatie van het postulaat van De Broglie. Het verschilt behoorlijk van de ‘oude kwantumtheorie’ (zie hoofdstuk 1.6). Bijvoorbeeld het beeld van atoomstructuur: in het model van Niels Bohr bewegen elektronen in exact gedefinieerde cirkelbanen rond een kern, terwijl Schrödinger werkt met waarschijnlijkheidsgolven. In de volgende hoofdstukken zullen we trachten ons inzicht significant te verdiepen.

4 GRONDSLAGEN VAN DE KWANTUMMECHANICA

4.1 Operatoren en complexe functies

4.1.1 Inleiding

Er zijn vele manieren om kwantummechanica te leren: historisch, empirisch, hamiltoniaans, axiomatisch enz. We kiezen hier de axiomatische wijze omdat die het snelst tot een niveau leidt waarbij we de belangrijkste elementaire problemen te lijf kunnen gaan. De grootste hindernis is het overwinnen van de abstracte en ongewone taal. Maar we zullen hier beginnen met de benodigde wiskundige achtergrond.

David Hilbert heeft ingezien dat *functies* zich formeel net zo gedragen als *vectoren*. Dit kan men logisch aannemelijk maken door te bewijzen dat functies voldoen aan dezelfde axioma's als vectoren, waaruit dan alle eigenschappen van de vectorruimte volgen. De functies bouwen ook een dergelijke ruimte op, die de Hilbertruimte genoemd wordt.

- Een n -dimensionale vector \mathbf{a} wordt gedefinieerd door aan elke heeltallige waarde van de index i ($i = 1, \dots, n$) een getal toe te voegen, dat de component a_i van de vector voorstelt. Een functie \mathbf{f} wordt gedefinieerd door aan elke waarde van het argument x (meestal met $-\infty < x < \infty$) een getal toe te voegen, dat de functiewaarde $f(x)$ voorstelt.

- Twee vectoren \mathbf{a} en \mathbf{b} kunnen worden opgeteld tot een nieuwe vector \mathbf{c} , indien men voor elke index i de componenten a_i en b_i optelt en de som gelijk stelt aan c_i .

Twee functies \mathbf{f} en \mathbf{g} kunnen worden opgeteld tot een nieuwe functie \mathbf{h} , indien men voor elk argument x de functiewaarde $f(x)$ en $g(x)$ optelt en de som gelijk stelt aan $h(x)$.

- Het inproduct $\langle \mathbf{a} | \mathbf{b} \rangle$ van twee vectoren \mathbf{a} en \mathbf{b} wordt verkregen door voor elke index de twee componenten a_i^* en b_i te vermenigvuldigen. De som van al deze producten wordt het inproduct genoemd,

$$\langle \mathbf{a} | \mathbf{b} \rangle = (\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{b} = \sum_{i=1}^n a_i^* \cdot b_i. \quad (154)$$

Het inproduct $\langle f | g \rangle$ van twee *complexe* functies \mathbf{f} en \mathbf{g} wordt verkregen door voor elk argument x de functiewaarden te vermenigvuldigen. De integraal van al deze producten wordt het inproduct¹⁰ genoemd,

$$\langle f | g \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x) \cdot g(x) dx. \quad (155)$$

- De lengte of *norm* van een vector of functie wordt gedefinieerd als de wortel uit het inproduct van de vector of functie met zichzelf,

$$|\mathbf{a}| = \sqrt{\langle \mathbf{a} | \mathbf{a} \rangle}, \quad |\mathbf{f}| = \sqrt{\langle f | f \rangle}. \quad (156)$$

- De hoek ϕ tussen twee vectoren of functies wordt ook met behulp van het inproduct gedefinieerd,

$$\cos \phi = \sqrt{\frac{\langle \mathbf{a} | \mathbf{b} \rangle \langle \mathbf{b} | \mathbf{a} \rangle}{\langle \mathbf{a} | \mathbf{a} \rangle \langle \mathbf{b} | \mathbf{b} \rangle}}, \quad \cos \phi = \sqrt{\frac{\langle f | g \rangle \langle g | f \rangle}{\langle f | f \rangle \langle g | g \rangle}}. \quad (157)$$

¹⁰Merk op dat geldt $\langle f | g \rangle^* = \langle g | f \rangle$. Verder dienen de functie kwadratisch integreerbaar te zijn, $\int |f(x)|^2 dx < \infty$, anders bestaat het inproduct van \mathbf{f} met zichzelf al niet.

- Twee vectoren of functies zijn *orthogonaal* als hun scalair product gelijk is aan nul,

$$\mathbf{a} \perp \mathbf{b} \leftrightarrow \langle a|b \rangle = 0, \quad \mathbf{f} \perp \mathbf{g} \leftrightarrow \langle f|g \rangle = 0. \quad (158)$$

- Twee vectoren of functies zijn *parallel* als de een uit de andere verkregen kan worden door te vermenigvuldigen met een scalar,

$$\mathbf{a} \parallel \mathbf{b} \leftrightarrow \mathbf{a} = c\mathbf{b}, \quad \mathbf{f} \parallel \mathbf{g} \leftrightarrow \mathbf{f} = c\mathbf{g}. \quad (159)$$

Na al deze overeenstemmingen willen we op het wezenlijke verschil tussen een vector en een functie wijzen: een functie is een vector met oneindig veel dimensies. Hierdoor hebben twee functies veel meer mogelijkheden om niet parallel te zijn in vergelijking met twee vectoren. Functies hebben bijvoorbeeld meer mogelijkheden orthogonaal te zijn.

4.1.2 Bases in de Hilbertruimte

We beschouwen de verzameling $P(N)$ van alle polynomen van de graad $< N$,

$$p(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_{N-1}x^{N-1}, \quad (160)$$

op het interval $-1 \leq x \leq 1$. De functies zijn op dit domein zeker kwadratisch integreerbaar en we hebben dus een bonafide inproduct-ruimte. Een voor de hand liggende basis is de verzameling

$$|e_1 \rangle = 1, \quad |e_2 \rangle = x, \quad |e_3 \rangle = x^2, \quad \dots, \quad |e_N \rangle = x^{N-1}. \quad (161)$$

We hebben duidelijk te maken met een N -dimensionale vectorruimte. De basis is echter niet orthonormaal, want we zien bijvoorbeeld direct dat

$$\langle e_1|e_1 \rangle = \int_{-1}^1 1 dx = 2, \quad \langle e_1|e_3 \rangle = \int_{-1}^1 x^2 dx = \frac{2}{3}. \quad (162)$$

We kunnen nu de Gram-Schmidt procedure toepassen, teneinde de basis te orthonormaliseren. Als we dat doen, vinden we de *Legendre-polynomen*, $P_n(x)$, behalve dan dat Legendre niet zo op de normering gelet heeft:

$$|e'_n \rangle = \sqrt{n - \frac{1}{2}} P_{n-1}(x), \quad (n = 1, 2, N). \quad (163)$$

De eerste paar Legendre-polynomen worden in tabel 2 getoond.

Tabel 2: Enkele van de eerste Legendre-polynomen, $P_n(x)$.

$ \begin{aligned} P_0 &= 1 \\ P_1 &= x \\ P_2 &= \frac{1}{2}(3x^2 - 1) \\ P_3 &= \frac{1}{2}(5x^3 - 3x) \\ P_4 &= \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3) \\ P_5 &= \frac{1}{8}(63x^5 - 70x^3 + 15x) \end{aligned} $

Als tweede voorbeeld beschouwen we de verzameling $T(N)$ van alle goniometrische functies van de vorm

$$f(x) = \sum_{n=0}^{N-1} [a_n \sin(n\pi x) + b_n \cos(n\pi x)], \quad (164)$$

op het interval $-1 \leq x \leq 1$. Ook nu kunnen we laten zien dat

$$|e_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{in\pi x}, \quad (n = 0, \pm 1, \dots, \pm(N-1)) \quad (165)$$

een orthonormale basis vertegenwoordigt. Hierdoor kunnen we een willekeurige functie schrijven als een lineaire combinatie van deze basisfuncties. Hierop berust de Fourieranalyse.

4.1.3 Matrices en operatoren

Een kwadratische matrix kan voorgesteld worden door een kwadratisch getallenschema. Bijvoorbeeld voor $n = 3$,

$$\mathbf{M} = m_{ik} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}. \quad (166)$$

De belangrijkste matrixoperatie is de vermenigvuldiging met een vector \mathbf{a} . Het resultaat van deze operatie is een andere vector: $\mathbf{b} = \mathbf{M}\mathbf{a} = m_{ik}a_k$, waarbij deze vector \mathbf{b} als componenten $b_i = \sum_{k=1}^n m_{ik}a_k$ heeft. De component i van vector \mathbf{b} is het inproduct van rij i van de matrix met de vector \mathbf{a} .

Men kan ook stellen dat de matrix \mathbf{M} uit de vector \mathbf{a} een andere vector \mathbf{b} genereert. Preciezer geformuleerd is de matrix een lineaire vectorfunctie. Hiermee wordt bedoeld dat net zoals een functie \mathbf{f} aan elk getal x een ander getal $f(x)$ toevoegt, voegt een matrix aan elke vector \mathbf{a} een andere vector $\mathbf{b} = \mathbf{M}\mathbf{a}$ toe. Lineair betekent in dit verband dat in het algemeen geldt dat

$$\mathbf{M}(\mathbf{a} + \mathbf{b}) = \mathbf{M}\mathbf{a} + \mathbf{M}\mathbf{b}. \quad (167)$$

Een *operator* is voor functies hetzelfde als een matrix is voor vectoren. Een operator \mathbf{A} genereert uit elke functie \mathbf{f} een andere functie $\mathbf{g} = \mathbf{A}\mathbf{f}$. Preciezer geformuleerd voegt een lineaire operator aan elke functie \mathbf{f} een andere functie $\mathbf{g} = \mathbf{A}\mathbf{f}$ toe, waarbij

$$\mathbf{A}(\mathbf{f}_1 + \mathbf{f}_2) = \mathbf{A}\mathbf{f}_1 + \mathbf{A}\mathbf{f}_2. \quad (168)$$

Andere voorbeelden van operatoren worden gegeven in tabel 3.

Tabel 3: Enkele voorbeelden van operatoren die werken op een functie en hieruit een nieuwe functie genereren.

Voorbeeld	Actie
Additie van een constante	$\mathbf{A}\mathbf{f} = \mathbf{f} + a$
Vermenigvuldiging met een constante	$\mathbf{A}\mathbf{f} = a\mathbf{f}$
Vermenigvuldiging met x	$\mathbf{A}\mathbf{f} = x\mathbf{f}$
Differentiëren naar x	$\mathbf{A}\mathbf{f} = \frac{d}{dx}\mathbf{f}$
Integraaloperator met 'kernel' $K(x, x')$	$\mathbf{A}\mathbf{f} = \int K(x, x')f(x')dx' = g(x)$

4.1.4 Eigenfuncties en eigenwaarden

Een operator heeft op een functie - net zoals een matrix dat heeft op een vector - in het algemeen twee acties: hij strekt de functie (verandert de lengte) en hij roteert de functie (verandert de richting). Voor deze rotatie zijn er bij oneindig veel dimensies buitengewoon veel mogelijkheden.

Van belang zijn vooral die gevallen waarbij een rotatie achterwege blijft, waarbij de functie $\mathbf{A}\mathbf{f}$ parallel is aan de functie \mathbf{f} ,

$$\mathbf{A}\mathbf{f} = a\mathbf{f}. \quad (169)$$

Functionies die door een gegeven operator niet geroteerd worden heten de *eigenfunctionies* van die operator. De bijbehorende waarden van a heten de *eigenwaarden* van de operator. Als er bij dezelfde eigenwaarde meerdere eigenfunctionies horen, dan noemt men die eigenwaarden en eigenfunctionies *ontaard*.

In de kwantummechanica is een speciale klasse van operatoren van bijzonder belang: de *hermitische* operatoren. Een hermitische operator voldoet aan de definitie

$$\langle f|Ag \rangle = \langle Af|g \rangle, \quad (170)$$

voor alle functie \mathbf{f} en \mathbf{g} , waarbij het dus voor het inproduct niet uitmaakt of de operator A werkt op functie \mathbf{f} of \mathbf{g} . De eigenfunctionies en eigenwaarden van hermitische operatoren hebben een aantal belangrijke eigenschappen. De eigenwaarden van een hermitische operator zijn reëel en de eigenvectoren die horen bij verschillende eigenwaarden zijn orthogonaal. De derde eigenschap, compleetheit van de eigenvectoren, is in het algemeen slechts geldig in een eindig-dimensionale ruimte. In oneindig dimensionale ruimten hebben sommige hermitische operatoren een complete verzameling eigenvectoren, sommige hebben een niet-complete verzameling, en sommige hebben helemaal geen eigenvectoren in die ruimte. In de kwantumfysica is de eigenschap van compleetheit absoluut essentieel en de eigenfunctionies van de meest voorkomende hermitische operatoren hebben behalve hun orthogonaliteit deze belangrijke eigenschap van *volledigheid*: men kan elke willekeurige functie ontwikkelen in deze eigenfunctionies, net zoals men functies kan Fourier-ontwikkelen naar de eveneens orthogonale functies $\sin nx$ en $\cos nx$. Op deze generalisatie van de Fourier-ontwikkeling berusten de meeste benaderingsmethoden die gebruikt worden in de kwantummechanica. We zullen later zien hoe we hier mee omgaan.

4.2 Grondslagen van de kwantummechanica

4.2.1 Axioma's

De axioma's waarop de kwantummechanica gebaseerd is, zijn minder evident dan bijvoorbeeld die van de mechanica van Newton en drukken het wezenlijk nieuwe idee uit dat niet alle fysische grootheden onder alle omstandigheden een nauwkeurig bepaalde waarde hebben.

1. De toestand van een systeem wordt door een toestandsfunctie ψ voorgesteld.
2. Iedere fysische grootheid correspondeert met een hermitische operator.
3. Een toestand van een systeem, waarin een fysische grootheid A een nauwkeurig bepaalde (zogenaamde *scherpe*) waarde heeft, moet door een eigenfunctie van de corresponderende operator beschreven worden. De waarde van de grootheid A is de bijbehorende eigenwaarde a .
4. Als de fysische grootheid A , gekenmerkt door de operator \mathbf{A} , voor een systeem dat beschreven wordt door de toestandsfunctie ψ geen scherp bepaalde waarde heeft, dan kan men toch een *verwachtingswaarde* aangeven, namelijk

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A \psi \rangle = \int \psi^*(x, t) \mathbf{A} \psi(x, t) dx. \quad (171)$$

Indien de metingen aan het systeem in dezelfde toestand meerdere malen worden uitgevoerd, dan vindt men voor de gemiddelde waarde van A precies de waarde $\langle A \rangle$.

We zullen nu trachten deze axioma's toe te lichten. We houden hierbij dezelfde volgorde aan.

Ad. 1: De toestandsfunctie ψ geeft alle informatie over een systeem. De functie ψ zelf is echter niet observabel.

Ad. 2: De verwachtingswaarde van de observabele A voor een systeem beschreven door toestand ψ wordt gegeven door

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A \psi \rangle = \int \psi^* \mathbf{A} \psi d\mathbf{r}. \quad (172)$$

Deze verwachtingswaarden zijn reële grootheden (zoals plaats en energie) en er dient dus te gelden dat

$$\langle \psi | A \psi \rangle = \langle \psi | A \psi \rangle^* = \langle A \psi | \psi \rangle. \quad (173)$$

Dit is equivalent met

$$\int \psi^* \mathbf{A} \psi d\mathbf{r} = \int \psi (\mathbf{A} \psi)^* d\mathbf{r} = \int (\mathbf{A} \psi)^* \psi d\mathbf{r}. \quad (174)$$

Een operator die voldoet aan bovenstaande condities wordt een hermitische operator genoemd en we concluderen dat observabelen overeen dienen te komen met hermitische operatoren.

Het is mogelijk om de eis tot hermiticiteit algemener op te schrijven, waarbij de conditie gegeven door vergelijking (174) voor de Hermiticiteit van een operator equivalent is met de conditie dat voor twee willekeurige toestanden ψ_1 en ψ_2 geldt dat

$$\langle A \psi_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | A \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | A | \psi_2 \rangle. \quad (175)$$

Bovenstaande uitdrukking is equivalent met

$$\int \psi_1^* \mathbf{A} \psi_2 d\mathbf{r} = \int (\mathbf{A} \psi_1)^* \psi_2 d\mathbf{r}. \quad (176)$$

Bewijs: Teneinde het bovenstaande te bewijzen beschouwen we de toestand

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2, \quad (177)$$

waarbij c_1 en c_2 willekeurige complexe getallen zijn. Als we deze toestand invullen in vergelijking (174), dan vinden we

$$\sum_{m,n=1}^2 c_m^* c_n \left[\int \psi_m^* \mathbf{A} \psi_n d\mathbf{r} - \int (\mathbf{A} \psi_m)^* \psi_n d\mathbf{r} \right] = 0 \quad (178)$$

en dit geldt voor willekeurige c_1 en c_2 . Hieruit volgt vergelijking (176) als we aannemen dat

$$\mathbf{A}(c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) = c_1 \mathbf{A} \psi_1 + c_2 \mathbf{A} \psi_2. \quad (179)$$

We noemen een operator met deze eigenschap een *lineaire operator*.

Ad. 3: We vragen ons af of er toestanden ψ bestaan waarvoor het resultaat van metingen van de observabele A uniek is, dus waarbij metingen van A altijd tot dezelfde waarde leiden. In het algemeen weten we dat het uitvoeren van meerdere metingen aan identiek geprepareerde systemen in de toestand ψ zullen leiden tot resultaten met een spreiding $\Delta \mathbf{A}$ rond de meest waarschijnlijke waarde $\langle A \rangle$. Als een maat voor de spreiding nemen we de standaarddeviatie $\Delta \mathbf{A}$, gedefinieerd door

$$\begin{aligned} (\Delta \mathbf{A})^2 &= \int \psi^* (\mathbf{A} - \langle A \rangle) (\mathbf{A} - \langle A \rangle) \psi d\mathbf{r} \\ &= \int [(\mathbf{A} - \langle A \rangle) \psi]^* [(\mathbf{A} - \langle A \rangle) \psi] d\mathbf{r} \\ &= \int |(\mathbf{A} - \langle A \rangle) \psi|^2 d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (180)$$

Hieruit volgt dat $\Delta \mathbf{A} = 0$ als

$$\mathbf{A} \psi = a \psi, \quad (181)$$

waarbij a een getal is waarvoor geldt dat

$$\langle A \rangle = a. \quad (182)$$

Vergelijking (181) vertegenwoordigt een uitermate belangrijk resultaat. Het stelt dat een meting aan een systeem in een eigentoestand van de hermitische operator, als resultaat met zekerheid de bijbehorende eigenwaarde geeft.

Een fysische observable van een systeem correspondeert met een hermitische operator in de theorie. Deze operator heeft een spectrum van eigenwaarden en eigenfuncties. We hebben

$$\mathbf{A} \psi_n = a_n \psi_n. \quad (183)$$

Resultaten van metingen van de observable A zullen corresponderen met eigenwaarden a_n van deze operator. Na een meting wordt de toestand van het systeem beschreven door de bijbehorende eigenfunctie ψ_n van deze operator.

Ad. 4: De eigenfuncties van een hermitische operator hebben de belangrijke eigenschap dat ze een orthonormaal stelsel vormen. Er geldt

$$\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \int \psi_m^* \psi_n d\mathbf{r} = \delta_{mn} = \begin{cases} 1, & m = n, \\ 0, & m \neq n. \end{cases} \quad (184)$$

Een andere belangrijke eigenschap van de operatoren is dat de verzameling eigenfuncties, $\psi_1, \text{hermitisch } \psi_2, \dots$, een *complete set* vormen. Dit betekent dat een willekeurige toestandfunctie ψ van het systeem geëxpandeerd kan worden in termen van de eigenfuncties van een willekeurige hermitische operator als

$$\psi = \sum c_n \psi_n. \quad (185)$$

Indien we bovenstaande vergelijking vermenigvuldigen met ψ_m^* en vervolgens integreren, waarbij we gebruik maken van de orthonormaliteitsrelaties, dan verkrijgen we voor de expansiecoëfficiënten

$$c_m = \int \psi_m^* \psi d\mathbf{r}. \quad (186)$$

Met behulp van het expansietheorema (vergelijking (185)), kunnen we de waarschijnlijkheidsverdeling afleiden voor de resultaten van metingen van A . De verwachtingswaarde van de observable A voor een systeem, beschreven door toestand ψ , wordt gegeven door

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle = \int \psi^* \mathbf{A} \psi d\mathbf{r}. \quad (187)$$

Indien we gebruik maken van het expansietheorema, $\psi^* = \sum_m c_m^* \psi_m^*$ en $\psi = \sum_n c_n \psi_n$, dan vinden we

$$\langle A \rangle = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \int \psi_m^* \mathbf{A} \psi_n d\mathbf{r}. \quad (188)$$

Vervolgens maken we gebruik van de eigenwaardenvergelijking $\mathbf{A} \psi_n = a_n \psi_n$ en vinden

$$\langle A \rangle = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \int a_n \psi_m^* \psi_n d\mathbf{r}. \quad (189)$$

Tenslotte gebruiken we de orthonormaliteitsrelaties $\int \psi_m^* \psi_n = \delta_{mn}$ en verkrijgen

$$\langle A \rangle = \sum_n |c_n|^2 a_n. \quad (190)$$

Hieruit concluderen we dat voor een systeem in toestand $|\psi\rangle$ een meting van de grootte A de waarde a_n levert met een waarschijnlijkheid

$$P(a_n) = |c_n|^2 = \left| \int \psi_n^* \psi d\mathbf{r} \right|^2. \quad (191)$$

Uit de normering van de toestandfunctie volgt dat

$$\int \psi^* \psi d\mathbf{r} = 1, \quad (192)$$

en als we nu gebruik maken van het expansietheorema en de orthonormaliteitsrelaties, dan vinden we

$$\sum_n |c_n|^2 = 1. \quad (193)$$

In dat geval geldt dus ook

$$\sum_n P(a_n) = 1, \quad (194)$$

waaruit we concluderen dat de *enige mogelijke* waarden die verkregen kunnen worden bij een meting van de observabele A , de eigenwaarden a_1, a_2, \dots zijn.

We komen dus tot de opmerkelijke conclusie dat in welke toestand $|\psi\rangle$ het systeem ook is, als resultaat van een meting kunnen enkel eigenwaarden zoals a_1 en a_2 gevonden worden en niet bijvoorbeeld een waarde tussen a_1 en a_2 . Dit is anders dan we op basis van de klassieke fysica zouden verwachten. Dit gedrag is volledig in overeenstemming met experimentele resultaten.

4.2.2 Operatoren voor plaats en impuls

We dienen nu enkel nog te weten wat de operatoren zijn die corresponderen met de desbetreffende fysische grootheden. Helaas kunnen deze niet algemeen afgeleid worden en dient men analogiën te gebruiken. De juiste operator is die, waarvoor men in het grensgeval met de klassieke mechanica de bekende klassieke resultaten verkrijgt. Dergelijke analogiën worden bijzonder duidelijk indien men de klassieke mechanica uitdrukt in het Hamilton en Lagrange formalisme (hetgeen we hier niet zullen doen). Op deze wijze vindt men dat de operator van de positie x overeenkomt met het vermenigvuldigen met de variabele x ,

$$\mathbf{x}\psi = x\psi. \quad (195)$$

De operator van de impulscomponent p_x correspondeert met de partiële afgeleide naar x ,

$$\mathbf{p}_x\psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi. \quad (196)$$

We vragen ons af hoe de toestanden er uitzien, waarvoor de deeltjes een scherpe waarde van de impulscomponent p_x hebben. In dat geval dient hun toestandfunctie ψ een eigenfunctie van de impulsoperator zijn,

$$\mathbf{p}_x\psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi = p_x\psi. \quad (197)$$

Enkel een exponentiële functie is evenredig met zijn eigen afgeleide en daarom wordt een toestand met scherp gedefinieerde impuls geschreven als

$$\psi = \psi_0 e^{\frac{i}{\hbar} p_x x}. \quad (198)$$

Het reële deel hiervan is een harmonische golf die geschreven kan worden als

$$\psi_0 \cos \frac{p_x}{\hbar} x = \psi_0 \cos \frac{2\pi}{\lambda} x, \quad (199)$$

waarbij de golflengte gelijk is aan $\lambda = \frac{h}{p}$ zoals vereist door De Broglie. Enkel harmonische ψ -golven hebben een scherp bepaalde impuls. Nuttig is de afkorting $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, met k het *golfgetal*, waarmee de eigenfunctie van de impuls geschreven kan worden als

$$\psi = \psi_0 e^{ikx}. \quad (200)$$

Het is iets gecompliceerder om de vraag te beantwoorden welke toestanden corresponderen met een deeltje dat zich op een scherp bepaalde *positie* bevindt, bijvoorbeeld op positie $x = a$. In dat geval dient ψ een eigenfunctie van de plaatsoperator te zijn,

$$\mathbf{x}\psi = x\psi = a\psi. \quad (201)$$

Hierbij dient vermenigvuldigen met de variabele x overeen te komen met vermenigvuldigen met de constante a . Als we dat proberen, dan vinden we dat hiervoor de functie ψ overal gelijk aan nul dient te zijn, behalve bij $x = a$! Deze functie, die overal nul is behalve op de positie $x = a$, waar ze oneindig is, heet de δ -functie. Men kan zich deze functie voorstellen als bijvoorbeeld een Gaussverdeling waarvan de breedte steeds kleiner wordt, maar waarvan het maximum tegelijkertijd steeds hoger wordt. Indien $\psi(x)$ geen δ -functie is, dan heeft x geen scherpe waarde en kan het deeltje zich overal bevinden. Volgens de axioma's van de kwantummechanica wordt de meest waarschijnlijke positie dan gegeven door

$$\langle x \rangle = \langle \psi | x | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) x \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x \psi^2(x) dx. \quad (202)$$

Deze vergelijking ziet er hetzelfde uit als die voor de gemiddelde waarde van een grootte x , waarvan we enkel de waarschijnlijkheidsverdeling $P(x)$ kennen,

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x P(x) dx, \quad (203)$$

indien we ervan uitgaan dat $P(x)$ op de juiste wijze genormeerd is.

Dan geldt namelijk dat $\int_{-\infty}^{+\infty} P(x) dx = 1$. Men kan $\psi^2(x) dx$ dus interpreteren als de waarschijnlijkheid¹¹ dat bij een meting het deeltje in het interval tussen x en $x + dx$ zou worden aangetroffen.

4.2.3 Schrödinger vergelijking als eigenwaardenvergelijking

We hebben tot nu toe steeds over slechts één impulscomponent gesproken, terwijl er toch drie componenten bestaan. De hiermee corresponderende operatoren $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}$ en $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$ kunnen in een vector worden samengevat,

$$\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) = \frac{\hbar}{i} \nabla. \quad (204)$$

De operator die correspondeert met de volledige impulsvector van een deeltje is dus de gradiënt operator, vermenigvuldigd met $\frac{\hbar}{i}$. De operator voor de kinetische energie van een deeltje kan men analogo aan de klassieke uitdrukking $E_{\text{kin}} = \frac{p^2}{2m}$ uit de impulsoperator opbouwen,

$$\mathbf{E}_{\text{kin}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta. \quad (205)$$

De operator die correspondeert met de kinetische energie is dus op de factor $-\frac{\hbar^2}{2m}$ na de Laplace operator (met definitie $\Delta \equiv \nabla \cdot \nabla$).

De plaatsoperator werkt door een eenvoudige vermenigvuldiging met de coördinaat of algemener met de plaatsvector \mathbf{r} . Elke fysische grootte die enkel een functie van de plaatscoördinaten is, heeft eveneens een corresponderende operator, waarvan de werking bestaat uit een eenvoudige vermenigvuldiging met deze functie. Dit is bijvoorbeeld het geval voor de potentiële energie $U(\mathbf{r})$ van een conservatief krachtveld. De wet van behoud van energie, waarbij het gaat om de som van de kinetische en potentiële energie, kan als de volgende operatorvergelijking geschreven worden,

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\text{kin}} + \mathbf{E}_{\text{pot}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\mathbf{r}). \quad (206)$$

¹¹Merk op dat in het geval van een complexe toestandsfunctie deze waarschijnlijkheid gegeven wordt door $\psi^* \psi dx$.

Uit zowel het hamiltonformalisme als de relativiteitstheorie is het plausibel te maken dat de energieoperator op dezelfde manier met de tijd in verband staat als de impulsoperator met de plaats¹²,

$$\mathbf{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}. \quad (207)$$

De operator die de tijd bepaalt, analoog aan de plaatsoperator, bestaat uit een eenvoudige vermenigvuldiging met t . Hieruit volgt direct een verwisselingsrelatie tussen energie en tijd die overeenkomt met een corresponderende onzekerheidsrelatie, analoog aan die tussen plaats en impuls,

$$[\mathbf{E}, \mathbf{t}] = \mathbf{E}t - \mathbf{tE} = i\hbar \quad (208)$$

en dus

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx \hbar. \quad (209)$$

We vragen ons nu af hoe de eigenfuncties van de energieoperator \mathbf{E} eruit zien. Wat zijn de toestanden met een scherp bepaalde waarde voor de energie? Geheel analoog aan de discussie van de impulseigenfuncties zoeken we nu de oplossingen van de eigenwaardevergelijking

$$\mathbf{E}\psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi = E\psi \quad (210)$$

van de vorm

$$\psi = \psi_0 e^{-\frac{iEt}{\hbar}}, \quad (211)$$

die harmonische oscillaties voorstellen met hoekfrequentie $\omega = \frac{E}{\hbar}$, dus met frequentie

$$\nu = \frac{E}{h}. \quad (212)$$

Dit noemen we de tweede vergelijking van De Broglie en hij herinnert aan de kwantisatie die Planck oplegde aan licht. We zien dat zowel materie- als lichtgolven met frequentie ν een energie $E = h\nu$ hebben.

Een toestandsfunctie die overeenkomt met een scherpe waarde voor de energie correspondeert dus met een harmonische trilling op ieder punt in de ruimte. Het is een staande golf! Teneinde deze golf volledig te kenmerken moeten we nog de ruimtelijke verdeling van haar amplitude aangeven,

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r}) \cdot e^{-i\omega t}. \quad (213)$$

De energieoperator gegeven in vergelijking (207) geeft hierover geen informatie, maar wel de wet van behoud van energie.

$$\mathbf{E}_{\text{kin}} + \mathbf{E}_{\text{pot}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\mathbf{r}) = \mathbf{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}. \quad (214)$$

Als men een dergelijke operatorvergelijking opschrijft, dan bedoelt men dat de operatoren die aan beide kanten van het =-teken staan, als ze werken op elke mogelijke functie, steeds hetzelfde resultaat leveren. Dit betekent dat iedere toestandsfunctie $\psi(\mathbf{r}, t)$ een oplossing moet zijn van de vergelijking

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\mathbf{r}, t) + U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t). \quad (215)$$

Dit is de *tijdafhankelijke Schrödingervergelijking*.

¹²Merk op dat men de operator ook als $\mathbf{E} \equiv \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t}$ aantreft, die van onze definitie verschilt in een minteken. Dit verschil in keuzemogelijkheid hebben we uitgelegd in paragraaf 3.1.

In het speciale geval van toestanden met een scherp bepaalde energie, zogenaamde *stationaire toestanden*, weten we reeds dat de rechterkant van bovenstaande vergelijking eenvoudig $E\psi(\mathbf{r}, t) = E\phi(\mathbf{r})e^{-i\omega t}$ levert. Het tijdafhankelijke deel $e^{-i\omega t}$ kan dan aan beide kanten van de vergelijking weggestreept worden. Het amplitudedeel $\phi(\mathbf{r})$ van een stationaire toestand is dan een oplossing van de *tijdsonafhankelijke Schrödingervergelijking*,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\phi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}). \quad (216)$$

De operator aan de linkerkant noemt men de *hamilton-operator* of hamiltoniaan. Stationaire toestanden zijn eigenfuncties van deze hamiltoniaan, $H\phi = E\phi$, en in deze vergelijking komt de tijd niet meer voor. Dientengevolge veranderen de golffuncties ψ voor de stationaire toestanden niet in de tijd, afgezien van de verplichte factor $e^{-i\omega t}$. Dit is de reden dat men deze toestanden stationair noemt. Enkel een toestand die niet verandert in de tijd heeft een scherp bepaalde energie. Toestanden van atomen en molekulen, als ze geen straling emitteren of absorberen, en dus niet in de tijd veranderen, zijn van dit type en worden beschreven door de tijdsonafhankelijke Schrödingervergelijking.

4.2.4 Dirac-notatie

In de notatie die is ingevoerd door Dirac schrijven we in plaats van de golffuncties ψ_a, ψ_b, \dots de toestanden $|\psi_a\rangle, |\psi_b\rangle, \dots$ of zelfs $|a\rangle, |b\rangle, \dots$ waarbij a, b, \dots de toestanden labelen waarvan de golffuncties ψ_a, ψ_b, \dots zijn. Het symbool $|\rangle$ werd door Dirac een *ket* genoemd, terwijl de *bra* $\langle|$ de complex geconjugeerde toestand voorstelt. De ket is een vector, maar wat is een bra? Het is duidelijk geen operator, want als een operator op een vector werkt, dan dient het resultaat een vector te zijn. Echter als een bra op een vector (een ket) werkt, dan is het resultaat een complex getal, dat we als inproduct kennen. In deze notatie kan het scalaire product van twee toestanden $|a\rangle$ en $|b\rangle$ geschreven worden als

$$\langle b|a\rangle = \langle \psi_b|\psi_a\rangle = \int \psi_b^*(\mathbf{r})\psi_a(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (217)$$

De verzameling van alle bra's vormen weer een lineaire vectorruimte, die we de *duale ruimte* noemen.

Het blijkt dat we met de Dirac-notatie ook meer inzicht in de compleetheid (volledigheid) van een operator kunnen krijgen. Beschouw hiertoe het volgende: als $\xi_1(\mathbf{r}), \xi_2(\mathbf{r}), \dots, \xi_n(\mathbf{r})$, een complete set orthonormale golffuncties is, dan geldt

$$\langle \xi_m|\xi_n\rangle = \delta_{mn} \quad (218)$$

en de expansie van een willekeurige golffunctie $\psi_a(\mathbf{r})$ in termen van de complete set $\xi_1(\mathbf{r}), \xi_2(\mathbf{r}), \dots$ heeft in Dirac-notatie de vorm

$$|a\rangle = \sum_n c_a(n)|\xi_n\rangle. \quad (219)$$

Als we het inproduct hiervan nemen met $|\xi_m\rangle$, dan verkrijgen we de expansiecoëfficiënt

$$c_a(m) = \langle \xi_m|a\rangle. \quad (220)$$

Stel dat $|\xi_n\rangle$ een genormeerde vector is, dan kunnen we de operator \mathbf{P}_n definiëren als

$$\mathbf{P}_n \equiv |\xi_n\rangle\langle \xi_n| \quad (221)$$

en deze operator selecteert de component van elke vector die langs $|\xi_n\rangle$ ligt. Zo vinden we voor de component $|a\rangle_n$ langs $|\xi_n\rangle$ de vector

$$|a\rangle_n = P_n|a\rangle = |\xi_n\rangle\langle\xi_n|a\rangle = \langle\xi_n|a\rangle|\xi_n\rangle. \quad (222)$$

We kunnen hiermee vergelijking (219) schrijven als

$$|a\rangle = \sum_n |\xi_n\rangle\langle\xi_n|a\rangle. \quad (223)$$

Stel dat \mathbf{Q} een operator is met een complete verzameling orthonormale eigenvectoren,

$$Q|e_j\rangle = \lambda_j|e_j\rangle \quad (j = 1, 2, 3, \dots, n), \quad (224)$$

dan noemen we

$$Q = \sum_{j=1}^n \lambda_j |e_j\rangle\langle e_j| \quad (225)$$

de *spectrale decompositie* van \mathbf{Q} .

In een meer eenvoudige notatie vinden we voor vergelijking (223)

$$|a\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|a\rangle. \quad (226)$$

We zien dat de operator $\sum_n |n\rangle\langle n| = \mathbf{1}$ voor een complete set.

4.3 Onzekerheid in de kwantumfysica

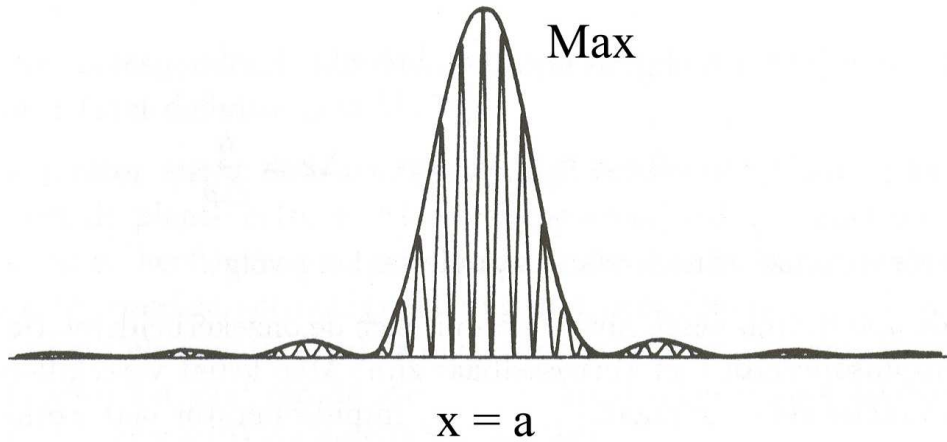
Het is duidelijk dat een eigenfunctie van impuls (een harmonische golf) niet tegelijkertijd een eigenfunctie van de plaats (δ -functie) kan zijn. Er bestaat dus geen toestand, waarin een deeltje tegelijkertijd een scherp bepaalde impuls p_x en een scherp bepaalde positie x heeft. Men kan zelfs zeggen dat voor een toestand met scherp bepaalde impuls de positie volledig onbepaald is en omgekeerd.

Een voorwaarde voor het bestaan van een verwachtingswaarde van de plaats is dat de golf-functie ψ van het deeltje ergens (of op meerdere plaatsen) geconcentreerd is. Voor het bestaan van de verwachtingswaarde van de impuls, dient deze op zijn minst een golfkarakter te hebben. Een redelijk compromis wordt bijvoorbeeld gegeven door de functie in Fig. 22.

Een dergelijk *golfpakket* kan volgens de Fourieranalyse worden opgebouwd uit een groot aantal vlakke golven van de vorm (198), echter met verschillende waarden voor p , dus met verschillende golflengten. Deze impulsen dienen in een bepaald gebied Δp te liggen en men dient er dan verder nog voor te zorgen dat de fasen zó gekozen zijn dat men een maximum creëert op de positie $x = a$. Op alle andere plaatsen kloppen de fasen dan niet meer, indien men oneindig veel waarden voor p gebruikt (in geval van een eindig aantal p -waarden krijgen we periodieke herhalingen).

We zullen nu bovenstaande relatie afleiden voor het geval dat de gewenste positie van het deeltje $x = 0$, de gemiddelde impuls p_x , en het voor de superpositie gebruikte impulsgebied gelijk is aan $(p_x - \frac{\Delta p}{2}, p_x + \frac{\Delta p}{2})$. Al deze partiële golven zijn vertegenwoordigd met gelijke amplitude. Dus met andere woorden: we weten niet welke impuls waarde uit dit gebied een voorkeur heeft, maar enkel dat de impuls in dit gebied ligt. Alle waarden in dit gebied zijn even waarschijnlijk! We vinden de toestandsfunctie door superpositie en integreren dus over alle partiële golven,

$$\psi(x) \propto \int_{p_x - \frac{\Delta p}{2}}^{p_x + \frac{\Delta p}{2}} e^{\frac{ixp}{\hbar}} dp = \frac{\hbar}{ix} e^{\frac{ixp_x}{\hbar}} \left(e^{\frac{ix\Delta p}{2\hbar}} - e^{-\frac{ix\Delta p}{2\hbar}} \right) = \frac{2\hbar}{x} \sin \frac{x\Delta p}{2\hbar} e^{\frac{ixp_x}{\hbar}}. \quad (227)$$



Figuur 22: Superpositie van golven die gekozen zijn uit een nauw golflengtegebied levert een golffunctie met een niet al te grote spreiding in positie.

Dit is een vlakke golf, waarvan de amplitude met de factor $\frac{\sin z}{z}$ gemoduleerd is ($z = \frac{\Delta p}{2\hbar}x$). Deze functie heeft precies de vorm zoals getoond in Fig. 22. Het hoofdmaximum ligt tussen de waarden $z = -\frac{\pi}{2}$ en $z = +\frac{\pi}{2}$ en heeft een breedte

$$\Delta z = \pi, \quad \text{en dus} \quad \Delta x = \frac{h}{\Delta p}, \quad (228)$$

waaruit de onzekerheidsrelatie van Heisenberg volgt, $\Delta x \Delta p > h$.

Als we de operatoren beschouwen, dan uit zich de onzekerheidsrelatie in het feit dat de plaats- en impulsoperator niet verwisselbaar zijn. Men krijgt verschillende resultaten als men op een functie eerst de plaats- en dan de impulsoperator laat werken of omgekeerd,

$$\mathbf{p}_x \mathbf{x} f = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} (x f) = \frac{\hbar}{i} \left(f + x \frac{\partial f}{\partial x} \right) \quad (229)$$

en

$$\mathbf{x} \mathbf{p}_x f = x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} f = \frac{\hbar}{i} x \frac{\partial f}{\partial x}. \quad (230)$$

Het verschil van beide uitdrukkingen bedraagt

$$(\mathbf{p}_x \mathbf{x} - \mathbf{x} \mathbf{p}_x) f = \frac{\hbar}{i} f \quad (231)$$

en toont dat *iedere* functie een eigenfunctie is van de operator $\mathbf{p}_x \mathbf{x} - \mathbf{x} \mathbf{p}_x$ met een eigenwaarde gelijk aan $\frac{\hbar}{i}$. We gebruiken voor het operatorverschil de notatie $[\mathbf{p}_x, \mathbf{x}] = \mathbf{p}_x \mathbf{x} - \mathbf{x} \mathbf{p}_x$ en noemen $[\mathbf{p}_x, \mathbf{x}]$ de *commutator* van \mathbf{p}_x en \mathbf{x} . Onafhankelijk van de keuze van \mathbf{f} kan men dus de zuivere *operatorvergelijking*

$$[\mathbf{p}_x, \mathbf{x}] = \mathbf{p}_x \mathbf{x} - \mathbf{x} \mathbf{p}_x = \frac{\hbar}{i} \quad (232)$$

opschrijven. Dit is een van de *verwisselingsrelaties*. Wat de impuls betreft zijn er natuurlijk drie, voor elke coördinaat één.

Ook bestaat er een dergelijke relatie tussen energie en tijd. Ze geven de abstracte voorstelling van de onzekerheidsrelaties, die gewoonlijk als volgt geformuleerd wordt: ‘Het is onmogelijk de

plaats en impuls van een deeltje of het tijdstip en energie van een gebeurtenis, in het algemeen een paar *geconjugeerde grootheden* tegelijkertijd scherp te bepalen. Bij een meting resteren er altijd onzekerheden Δx en Δp_x , respectievelijk Δt en ΔE , waarvan het product *principeel* niet kleiner gemaakt kan worden dan \hbar .

In de bespreking van Fourieranalyse zijn we de onzekerheidsrelatie van Heisenberg tegen gekomen. Ook hebben we gezien dat bepaalde, zogenaamde *geconjugeerde* operatoren niet commuteren. In het volgende willen we hier een verband tussen leggen en een bewijs leveren van het algemene onzekerheidsprincipe in de kwantumfysica.

Voor iedere observabele A geldt

$$\sigma_A^2 = \langle (\mathbf{A} - \langle A \rangle) \psi | (\mathbf{A} - \langle A \rangle) \psi \rangle = \langle f | f \rangle, \quad (233)$$

met $|f\rangle \equiv (\mathbf{A} - \langle A \rangle) |\psi\rangle$. Evenzo geldt voor iedere andere observabele B ,

$$\sigma_B^2 = \langle g | g \rangle, \quad \text{met} \quad |g\rangle \equiv (\mathbf{B} - \langle B \rangle) |\psi\rangle. \quad (234)$$

Voor inproducten geldt altijd,

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 = \langle f | f \rangle \langle g | g \rangle \geq | \langle f | g \rangle |^2. \quad (235)$$

Ook geldt voor elk complex getal z ,

$$|z|^2 = (\text{Re}(z))^2 + (\text{Im}(z))^2 \geq (\text{Im}(z))^2 = \left[\frac{1}{2i} (z - z^*) \right]^2. \quad (236)$$

Dus als we stellen dat $z = \langle f | g \rangle$, dan

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq \left(\frac{1}{2i} [\langle f | g \rangle - \langle g | f \rangle] \right)^2. \quad (237)$$

Echter

$$\begin{aligned} \langle f | g \rangle &= \langle (\mathbf{A} - \langle A \rangle) \psi | (\mathbf{B} - \langle B \rangle) \psi \rangle = \langle \psi | (\mathbf{A} - \langle A \rangle) (\mathbf{B} - \langle B \rangle) \psi \rangle \\ &= \langle \psi | (\mathbf{AB} - \mathbf{A} \langle B \rangle - \mathbf{B} \langle A \rangle + \langle A \rangle \langle B \rangle) \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \mathbf{AB} \psi \rangle - \langle B \rangle \langle \psi | \mathbf{A} \psi \rangle - \langle A \rangle \langle \psi | \mathbf{B} \psi \rangle + \langle A \rangle \langle B \rangle \langle \psi | \psi \rangle \\ &= \langle \mathbf{AB} \rangle - \langle B \rangle \langle A \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle + \langle A \rangle \langle B \rangle \\ &= \langle \mathbf{AB} \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle. \end{aligned} \quad (238)$$

Evenzo geldt

$$\langle g | f \rangle = \langle \mathbf{BA} \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle, \quad (239)$$

dus

$$\langle f | g \rangle - \langle g | f \rangle = \langle \mathbf{AB} \rangle - \langle \mathbf{BA} \rangle = \langle [\mathbf{A}, \mathbf{B}] \rangle, \quad (240)$$

met

$$[\mathbf{A}, \mathbf{B}] \equiv \mathbf{AB} - \mathbf{BA} \quad (241)$$

de commutator van de twee operatoren. We kunnen hiermee de conclusie trekken, dat

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq \left(\frac{1}{2i} \langle [\mathbf{A}, \mathbf{B}] \rangle \right)^2. \quad (242)$$

Dit is de onzekerheidsrelatie in zijn meest algemene vorm.

Stel dat we als eerste observabele de positie nemen, $\mathbf{A} = \mathbf{x}$ en voor de tweede de impuls $\mathbf{B} = (\hbar/i)d/dx$. Voor de commutator geldt dan $[\mathbf{x}, \mathbf{p}] = i\hbar$ en we vinden

$$\sigma_x^2 \sigma_p^2 \geq \left(\frac{1}{2i} i\hbar \right)^2 = \left(\frac{\hbar}{2} \right)^2, \quad (243)$$

en omdat standaarddeviaties altijd positief zijn,

$$\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (244)$$

We zien dus dat onzekerheid algemeen ingebouwd zit in de kwantumfysica en we vinden een onzekerheidsrelatie voor elk paar observabelen waarvan de corresponderende operatoren niet commuteren. We noemen deze *incompatibele observabelen*.

4.4 Tijdevolutie van een systeem

In de Schrödinger representatie is de golffunctie van een systeem tijdafhankelijk, terwijl de observabelen geen expliciete tijdafhankelijkheid hebben. De hamiltoniaan wordt gegeven door $\mathbf{H} = \mathbf{E}_{\text{kin}} + \mathbf{V}(\mathbf{r})$, waarbij \mathbf{E}_{kin} en $\mathbf{V}(\mathbf{r})$ de operatoren zijn die corresponderen met de kinetische en potentiële energie van het systeem. De tijdevolutie van het systeem wordt gegeven door de *tijdafhankelijke Schrödingervergelijking*

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathbf{H}\psi. \quad (245)$$

De Schrödingervergelijking is de kwantummechanische bewegingsvergelijking van het systeem. Indien we aannemen dat \mathbf{H} niet van de tijd afhankelijk is, dan is het zinvol om oplossingen te zoeken van de vorm

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar}. \quad (246)$$

Invullen in de Schrödingervergelijking levert de eigenwaardenvergelijking

$$\mathbf{H}\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}). \quad (247)$$

Bovenstaande vergelijking wordt de *tijdonafhankelijke Schrödingervergelijking* genoemd en het oplossen ervan levert de eigenwaarden van de energie E_1, E_2, \dots en de corresponderende eigenfuncties $\phi_1(\mathbf{r}), \phi_2(\mathbf{r}), \dots$, die weer een complete orthonormale set vormen.

Voor een systeem in de toestand $\psi_n(\mathbf{r}, t) = \phi_n(\mathbf{r})e^{-iE_n t/\hbar}$ vinden we voor de verwachtingswaarde van de observabele A op tijdstip t

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_t &= \int \psi_n^*(\mathbf{r}, t) A \psi_n(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \\ &= \int \phi_n^*(\mathbf{r}) e^{iE_n t/\hbar} A \phi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar} d\mathbf{r} \\ &= \int \phi_n^*(\mathbf{r}) A \phi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (248)$$

We zien dus dat wanneer de operator \mathbf{A} geen expliciete tijdafhankelijkheid heeft, ook $\langle A \rangle_t$ constant is in de tijd.

De eigenfuncties van den energie vormen dus een complete orthonormale set en hiermee kan een willekeurige toestand $\phi(\mathbf{r})$ geschreven worden als

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_n c_n \phi_n(\mathbf{r}), \quad (249)$$

waarbij

$$c_n = \int \phi_n^*(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (250)$$

We kunnen dit resultaat gebruiken om de Schrödingervergelijking (245) te integreren voor een willekeurige begintoestand $\psi(\mathbf{r}, t_0) = \phi(\mathbf{r})$ en vinden

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n \phi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}. \quad (251)$$

4.5 Een systeem met N deeltjes

Allereerst beschouwen we een systeem van twee deeltjes die geen interactie met elkaar hebben. We kunnen de hamiltoniaan schrijven als

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2, \quad (252)$$

waarbij \mathbf{H}_1 en \mathbf{H}_2 de hamiltonianen zijn voor deeltje 1 en 2. We kunnen nu de eigenfuncties en eigenwaarden van de operator gegeven in vergelijking (252), schrijven in termen van de één-deeltjes hamiltonianen \mathbf{H}_1 en \mathbf{H}_2 . Er geldt

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_1 \phi_m^{(1)}(\mathbf{r}_1) &= E_m^{(1)} \phi_m^{(1)}(\mathbf{r}_1), & m = 1, 2, \dots \\ \mathbf{H}_2 \phi_m^{(2)}(\mathbf{r}_2) &= E_m^{(2)} \phi_m^{(2)}(\mathbf{r}_2), & m = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (253)$$

met $\phi_m^{(k)}(\mathbf{r}_k)$ en $E_m^{(k)}$, $m = 1, 2, \dots$ de eigenfuncties en eigenwaarden van de hamiltoniaan \mathbf{H}_k voor het deeltje met label $k (= 1, 2)$. Hieruit volgt dat voor elk product van eigenfuncties $\phi_m^{(1)}(\mathbf{r}_1) \phi_n^{(2)}(\mathbf{r}_2)$ geldt dat

$$\begin{aligned} \mathbf{H} \phi_m^{(1)}(\mathbf{r}_1) \phi_n^{(2)}(\mathbf{r}_2) &= (\mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2) \phi_m^{(1)}(\mathbf{r}_1) \phi_n^{(2)}(\mathbf{r}_2) \\ &= \left[\mathbf{H}_1 \phi_m^{(1)}(\mathbf{r}_1) \right] \phi_n^{(2)}(\mathbf{r}_2) + \phi_m^{(1)}(\mathbf{r}_1) \left[\mathbf{H}_2 \phi_n^{(2)}(\mathbf{r}_2) \right] \\ &= (E_m^{(1)} + E_n^{(2)}) \phi_m^{(1)}(\mathbf{r}_1) \phi_n^{(2)}(\mathbf{r}_2), \end{aligned} \quad (254)$$

en dat de productfunctie

$$\phi_m^{(1)}(\mathbf{r}_1) \phi_n^{(2)}(\mathbf{r}_2) \quad (255)$$

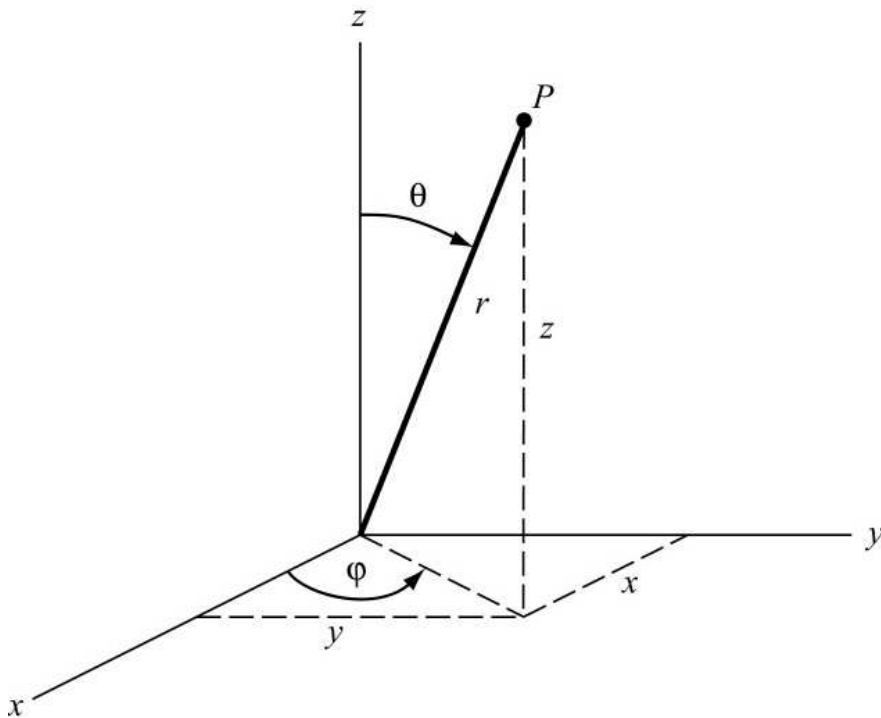
een eigenfunctie is van de hamiltoniaan $\mathbf{H} = \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2$ behorend bij de eigenwaarde $E_m^{(1)} + E_n^{(2)}$. We vinden dat voor een systeem van twee niet-wisselwerkende deeltjes de energie gegeven wordt door de som van de energieën van de individuele deeltjes.

De generalisatie van deze resultaten naar die van een systeem met N deeltjes zonder interactie, met een hamiltoniaan $\mathbf{H} = \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2 + \dots + \mathbf{H}_N$ is triviaal. In realistische gevallen, waarbij de N deeltjes wisselwerken, dienen we termen toe te voegen aan de hamiltoniaan die deze wisselwerking tussen de deeltjes vertegenwoordigen. Hierdoor wordt het in het algemeen moeilijk om de bijbehorende Schrödingervergelijking op te lossen. Men gaat dan over tot benaderingsmethoden, storingsrekening, symmetriebeschouwingen en/of numerieke methoden teneinde oplossingen te vinden.

5 WATERSTOFATOOM

5.1 Wiskundige inleiding

Tot nu toe hebben we de discussie veelal beperkt tot één dimensie. Hier beschouwen we systemen in drie dimensies en om een en ander te verduidelijken gebruiken we vetgedrukte letters om operatoren aan te duiden en pijltjes om het vectorgedrag aan te geven. Verder hebben we grootheden enkel beschreven in een cartesisch coördinatensysteem. Echter, als het natuurkundig verschijnsel dat we willen beschrijven sferische symmetrie heeft, dan is het voordelig om een sferisch coördinatensysteem te gebruiken. Beide systemen worden getoond in figuur 23. De



Figuur 23: De sferische coördinaten r , θ en ϕ van een punt P en de bijbehorende cartesische coördinaten x , y en z .

coördinaten in beide stelsels staan met elkaar in verband volgens

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \phi, \\y &= r \sin \theta \sin \phi, \\z &= r \cos \theta.\end{aligned}\tag{256}$$

Verder geldt de relatie

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}.\tag{257}$$

In hoofdstuk 4.2.3 zijn we voor het eerst de tijdonafhankelijke Schrödingervergelijking in drie dimensies tegengekomen,

$$\mathbf{H}\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}).\tag{258}$$

De operator aan de linkerkant noemt men de *hamilton-operator* of hamiltoniaan. De verschillende energietoestanden van het waterstofatoom zijn stationaire toestanden en dat zijn eigenfuncties van deze hamiltoniaan, $\mathbf{H}\psi = E\psi$. De eerste term correspondeert met de operator voor de kinetische energie van een deeltje en is analoog aan de klassieke uitdrukking $E_{\text{kin}} = \frac{p^2}{2m}$. We schrijven,

$$\mathbf{E}_{\text{kin}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta. \quad (259)$$

De operator Δ is de zogenaamde Laplace operator met als definitie $\Delta \equiv \nabla \cdot \nabla$. De tweede term correspondeert met de operator voor potentiële energie, \mathbf{E}_{pot} .

In cartesische coördinaten heeft de impulsoperator in drie dimensies de vorm

$$\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) = \frac{\hbar}{i} \nabla. \quad (260)$$

De operator die correspondeert met de volledige impulsvector van een deeltje is dus de gradiënt operator, vermenigvuldigd met $\frac{\hbar}{i}$.

Teneinde de Laplace operator in sferische coördinaten te vinden, dienen we afgeleiden te nemen. Een elegante manier om deze uitdrukkingen af te leiden, is door gebruik te maken van matrixnotatie. Er geldt

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{\partial}{\partial \phi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \\ r \cos \theta \cos \phi & r \cos \theta \sin \phi & -r \sin \theta \\ -r \sin \theta \sin \phi & r \sin \theta \cos \phi & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}. \quad (261)$$

We kunnen deze matrix invertieren en verkrijgen op deze wijze uitdrukkingen voor de operatoren $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$ en $\frac{\partial}{\partial z}$. Er geldt

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} & -\frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \\ \sin \theta \sin \phi & \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} & -\frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \\ \cos \theta & -\frac{\sin \theta}{r} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{\partial}{\partial \phi} \end{pmatrix}. \quad (262)$$

We kunnen de juistheid van bovenstaande uitdrukking controleren door de twee matrices te vermenigvuldigen, waarbij het resultaat de eenheidsmatrix dient te zijn.

De Laplace operator is een ingrediënt van de Schrödingervergelijking en wordt in een cartesisch coördinatensysteem geschreven als

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad (263)$$

terwijl in een sferisch coördinatensysteem geldt dat

$$\Delta = \Delta_r + \Delta_\theta + \Delta_\phi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}. \quad (264)$$

We kunnen de eerste term, Δ_r van de Laplace operator in sferische coördinaten vinden door aan te nemen dat de golffunctie enkel een functie is van r en dus geldt $\psi = \psi(r)$. Met behulp van de kettingregel vinden we dan

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{x}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r}, \quad (265)$$

terwijl voor de tweede-orde afgeleide geldt

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{x}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = \frac{\partial x}{\partial x} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + x \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + x \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \quad (266)$$

en dus

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{x^2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right). \quad (267)$$

Op dezelfde manier kunnen we de afgeleiden naar y en z uitrekenen en vinden

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{y^2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \quad \text{en} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{z^2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right). \quad (268)$$

Als we de laatste drie vergelijkingen optellen, dan vinden we

$$\Delta_r \psi(r) = \frac{3}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{(x^2 + y^2 + z^2)}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = \frac{3}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right). \quad (269)$$

We kunnen bovenstaande vergelijking omschrijven tot

$$\Delta_r \psi(r) = \frac{3}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + r \left(-\frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \right) = \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2}. \quad (270)$$

Hiermee hebben we de eerste term, Δ_r , van de Laplace operator in sferische coördinaten gevonden. In de afleiding hebben we aangenomen dat de golf functie enkel een functie is van r , dus geldt $\psi = \psi(r)$. Merk op dat

$$\Delta_r \psi(r) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = \frac{1}{r^2} \left(2r \frac{\partial \psi}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \right) = \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2}. \quad (271)$$

De tweede en derde term, respectievelijk Δ_θ en Δ_ϕ , in de uitdrukking voor de Laplace operator in sferische coördinaten kunnen we vinden door eerst $\psi = \psi(\theta)$ en vervolgens $\psi = \psi(\phi)$ aan te nemen. Het resultaat is

$$\Delta = \Delta_r + \Delta_\theta + \Delta_\phi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}. \quad (272)$$

5.2 Schrödingervergelijking in drie dimensies

5.2.1 Scheiden van variabelen

De tijdonafhankelijke Schrödingervergelijking in drie dimensies luidt als volgt:

$$\mathbf{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + V(r) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (273)$$

We gaan nu deze vergelijking in sferische coördinaten oplossen met behulp van de techniek van het scheiden van variabelen. Hiertoe proberen we de oplossing

$$\psi(r, \theta, \phi) = \chi(r)g(\theta)h(\phi). \quad (274)$$

We substitueren $\psi(r, \theta, \phi)$ in de Schrödingervergelijking

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \chi g h}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \chi g h}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \chi g h}{\partial \theta} \right) \right] + V(r)\chi g h = E\chi g h \quad (275)$$

en kunnen dit herschrijven als

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{gh}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\chi}{dr} \right) + \frac{\chi g}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{d^2 h}{d\phi^2} + \frac{\chi h}{r^2 \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dg}{d\theta} \right) \right] + V(r)\chi gh = E\chi gh. \quad (276)$$

We vermenigvuldigen de vergelijking met $-2mr^2 \sin^2 \theta / \chi gh \hbar^2$ en krijgen

$$\frac{1}{h} \frac{d^2 h}{d\phi^2} = \frac{-\sin^2 \theta}{\chi} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\chi}{dr} \right) - \frac{\sin \theta}{g} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dg}{d\theta} \right) - \frac{2m}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta [E - V(r)]. \quad (277)$$

De linkerkant van bovenstaande vergelijking hangt niet af van r of θ , terwijl de rechterzijde niet afhangt van ϕ . De uitdrukkingen aan beide kanten van het gelijkteken dienen derhalve gelijk te zijn aan een constante. Hiervoor kiezen we $-m^2$ en verkrijgen de volgende twee differentiaalvergelijkingen (verwar deze m niet met de massa).

$$\frac{d^2 h}{d\phi^2} = -m^2 h \quad (278)$$

en

$$-\frac{1}{\chi} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\chi}{dr} \right) - \frac{1}{g \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dg}{d\theta} \right) - \frac{2m}{\hbar^2} r^2 [E - V(r)] = -\frac{m^2}{\sin^2 \theta}. \quad (279)$$

5.2.2 Oplossingen van de hoekvergelijkingen

De eerste vergelijking in uitdrukking (278) heeft als oplossing $h(\phi) = e^{im\phi}$. We dienen nu de eis te stellen dat de oplossing *eenduidig* is, hetgeen van speciaal belang is voor de hoeken $\phi = 0$ en $\phi = 2\pi$. We krijgen hiermee $e^{im0} = e^{im2\pi}$ en dus $1 = \cos m2\pi + i \sin m2\pi$. Aan deze eis kan enkel voldaan worden in geval $|m| = 0, 1, 2, 3, \dots$. Het is duidelijk dat er kwantisatie van de richting optreedt. In de klassieke fysica zouden we de hoekafhankelijkheid als sin- en cos-functies opschrijven, omdat de hoekenfuncties reëel dienen te zijn. In de kwantummechanica bestaat een dergelijke beperking niet. We zien dat de oplossing voor de ϕ -afhankelijkheid de Schrödingervergelijking gegeven wordt door $e^{im\phi}$. We noemen m het *magnetisch kwantumgetal*.

De tweede vergelijking kan herschreven worden tot

$$\frac{1}{\chi} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\chi}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 [E - V(r)] = \frac{m^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{g \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dg}{d\theta} \right). \quad (280)$$

In bovenstaande vergelijking zijn we er in geslaagd de variabelen r en θ te scheiden. We voeren dan ook een scheidingsconstante in en kiezen hiervoor $l(l+1)$. We vinden dan de twee differentiaalvergelijkingen

$$-\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dg}{d\theta} \right) + \frac{m^2 g}{\sin^2 \theta} = l(l+1)g \quad (281)$$

en

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\chi}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] \chi = l(l+1) \frac{\chi}{r^2}. \quad (282)$$

Als we de differentiaalvergelijking voor de θ afhankelijkheid oplossen¹³, dan vinden we dat eindige oplossingen slechts verkregen kunnen worden indien

$$l = |m|, |m| + 1, |m| + 2, |m| + 3, \dots \quad (287)$$

¹³De differentiaalvergelijking

$$-\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dg}{d\theta} \right) + \frac{m_l^2 g}{\sin^2 \theta} = l(l+1)g \quad (283)$$

Deze oplossingen kunnen geschreven worden als

$$g(\theta) = g_{lm}(\theta) = N_l^m P_l^{|m|}(\cos \theta). \quad (288)$$

We herkennen in de functies $P_l^{|m|}(\cos \theta)$ de Legendrefuncties die polynomen zijn in $\cos \theta$ en waarvan de vorm afhangt van de waarde van het kwantumgetal l en de absolute waarde van het kwantumgetal m . De geassocieerde Legendrefuncties worden gedefinieerd door de vergelijking

$$P_l^{|m|}(\mu) = \frac{1}{2^l l!} (1 - \mu^2)^{|m|/2} \frac{d^{l+|m|}}{d\mu^{l+|m|}} [(\mu^2 - 1)^l] \quad (289)$$

en de normalisatie constanten door

$$N_l^m = (-1)^{(m+|m|)/2} \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2}. \quad (290)$$

De complete hoekafhankelijkheid wordt in het geval van een centrale potentiaal - hierbij doet de exacte vorm van deze potentiaal niet terzake - gegeven door de zogenaamde *sferisch harmonische functies*, $Y_l^m(\theta, \phi)$. De functies $Y_l^m(\theta, \phi)$ kunnen expliciet geschreven worden als

$$Y_l^m(\theta, \phi) = N_l^m P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi}, \quad (291)$$

De laagste-orde sferisch harmonische functies worden gegeven door

$$\begin{aligned} Y_0^0(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \\ Y_1^0(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}, \\ Y_2^0(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1). \end{aligned} \quad (292)$$

De sferisch harmonische functies $Y_l^m(\theta, \phi)$ zijn in de functieruimte van de kwadratisch integreerbare functies gedefinieerd op de eenheidsbol. De functies voldoen aan *orthogonaliteit*. Er geldt

$$\langle Y_l^m(\theta, \phi) | Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) \rangle = \int Y_l^{*m}(\theta, \phi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{mm'} \delta_{ll'}. \quad (293)$$

We kunnen nu de algemene oplossingen van de Schrödingervergelijking voor een centrale potentiaal dus schrijven als

$$\psi(r, \theta, \phi) = \chi(r) g(\theta) h(\phi) = \chi_l(r) Y_l^m(\theta, \phi). \quad (294)$$

In de volgende paragraaf beschouwen we het radiële deel nader.

kan worden opgelost door aan te nemen dat de oplossing geschreven kan worden als een machtreeks,

$$g = \sum_{l=0}^{\infty} a_l u^l \equiv a_0 + a_1 u + a_2 u^2 + a_3 u^3 + \dots, \quad (284)$$

met $u = \cos \theta$. Er geldt dan voor de eerste afgeleide

$$\frac{dg}{du} = \sum_{l=1}^{\infty} l a_l u^{l-1} \equiv 1 a_1 + 2 a_2 u + 3 a_3 u^2 + \dots \quad (285)$$

en voor de tweede afgeleide

$$\frac{d^2 g}{du^2} = \sum_{l=2}^{\infty} (l-1) l a_l u^{l-2} \equiv +1 \cdot 2 a_2 + 2 \cdot 3 a_3 u + 3 \cdot 4 a_4 u^2 + \dots \quad (286)$$

We substitueren deze uitdrukkingen in de differentiaalvergelijking en stellen de eis dat de individuele coëfficiënten voor *elke* macht van u gelijk aan nul dienen te zijn. Dit levert een *recursierelatie* en de algemene oplossing.

5.2.3 Radiële oplossingen

Het radiële deel van de oplossing van de Schrödingervergelijking voldoet aan

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\chi}{dr} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} [V(r) - E] \chi = l(l+1)\chi. \quad (295)$$

We gieten deze vergelijking in een andere vorm en beginnen met een verandering van variabelen,

$$u(r) \equiv r\chi(r), \quad (296)$$

waarmee $\chi = u/r$, $d\chi/dr = [r(du/dr) - u]/r^2$, $(d/dr)[r^2(d\chi/dr)] = rd^2u/dr^2$ en dus

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2u}{dr^2} + \left[V + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = Eu. \quad (297)$$

Dit wordt de *radiële vergelijking* genoemd en deze is identiek in vorm aan de één-dimensionale Schrödingervergelijking, behalve dat de effectieve potentiaal,

$$V_{\text{eff}} = V + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}, \quad (298)$$

een extra term bevat, de zogenaamde *centrifugale term*, $(\hbar^2/2m)[l(l+1)/r^2]$. De term probeert het deeltje naar buiten te drukken (weg van de oorsprong), net als een centrifugale kracht in de klassieke fysica.

De enige eis die we verder nog op kunnen leggen is die van normering. Er dient te gelden dat

$$\int_0^\infty |u|^2 dr = 1. \quad (299)$$

Na het scheiden van de variabelen vinden we voor de golffunctie waarbij $u_l(r)$ de oplossing is

$$\psi_l^m(r, \theta, \phi) = r^{-1} u_l(r) Y_l^m(\theta, \phi),$$

van de radiële vergelijking met $u_l(0) = 0$. Verder dient de functie $u_l(r)$ begrensd te zijn. Meer kunnen we op dit punt niet zeggen. Daartoe hebben we een precieze vorm van de potentiaal nodig.

5.3 Centrale vierkante sferische potentiaal put

We gaan een deeltje nu opsluiten in een drie-dimensionale put met oneindig hoge potentiaal. We hebben dit reeds eerder bestudeerd voor het één-dimensionale geval in hoofdstuk 2.3 en 3.3. Hier bespreken we een opsluiting in drie dimensies. Voor de potentiaal geldt

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r < a, \\ \infty, & r > a. \end{cases} \quad (300)$$

De golffunctie is dan nul buiten de put, terwijl de golffunctie binnen de put gegeven wordt door de radiële vergelijking

$$\frac{d^2u}{dr^2} = \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - k^2 \right] u, \quad (301)$$

waarbij we voor k de definitie

$$k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad (302)$$

gebruiken.

5.3.1 Oplossing oneindige potentiaal put voor $l=0$

In het geval dat $l = 0$ gaat vergelijking (301) over in

$$\frac{d^2 u}{dr^2} = -k^2 u \quad (303)$$

en vinden we als oplossing

$$u(r) = A \sin kr + B \cos kr. \quad (304)$$

Voor de radiële golffunctie geldt dan $\chi(r) = u(r)/r$. Omdat $\lim_{r \rightarrow 0} \cos kr/r = \infty$, dienen we $B = 0$ te kiezen. De randvoorwaarde vereist dan $\sin ka = 0$ en dus $ka = n\pi$, voor $n = 1, 2, 3, \dots$. De toegestane energieniveaus zijn dus

$$E_{n0} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (305)$$

Dit is hetzelfde resultaat als we eerder in hoofdstuk 2.3 en 3.3 gevonden hebben.

Als we $u(r)$ normeren vinden we $A = \sqrt{2/a}$ en als we het hoekgedeelte meenemen (dat is overigens constant, omdat $Y_0^0(\theta, \phi) = 1/\sqrt{4\pi}$), vinden we

$$\psi_{n00} = \frac{1}{\sqrt{2\pi a}} \frac{\sin(n\pi r/a)}{r}. \quad (306)$$

We voorzien de stationaire toestanden van de labels n , l en m : $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$. De toestanden hangen van deze drie *kwantumgetallen* af. De energie hangt enkel af van n en l : E_{nl} .

5.3.2 Algemene oplossing oneindige potentiaalput

De algemene oplossing van de radiële vergelijking voor de oneindige potentiaalput wordt gegeven door

$$u(r) = Ar j_l(kr) + Br n_l(kr), \quad (307)$$

met $j_l(kr)$ de *sferische Besselfunctie* van de orde l en $n_l(kr)$ de *sferische Neumannfunctie* van de orde l .

Deze functies zijn gedefinieerd als

$$j_l(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{l+\frac{1}{2}}(\rho) \quad (308)$$

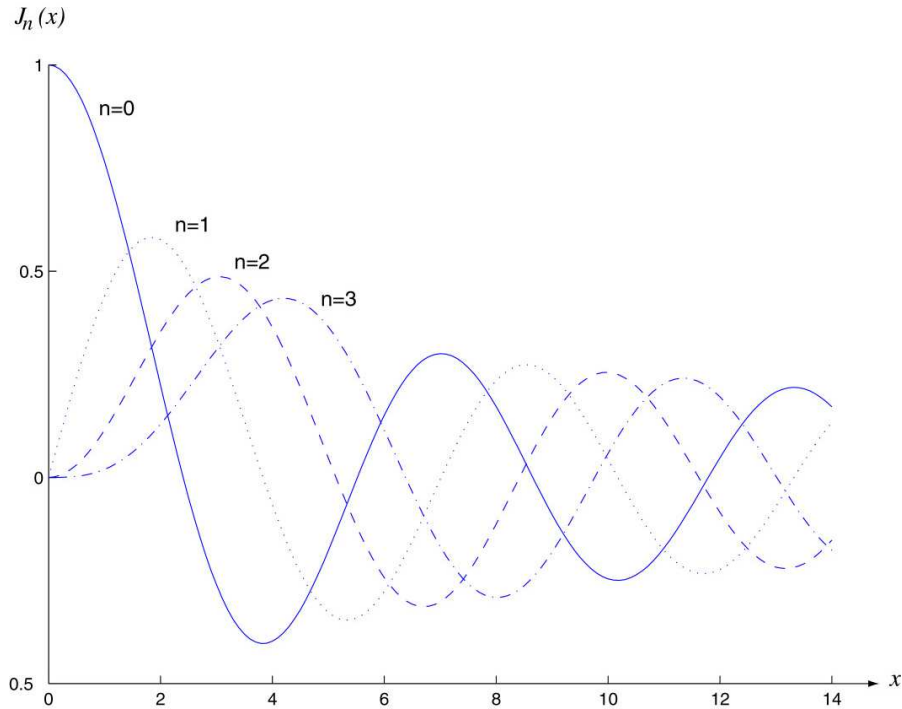
en

$$n_l(\rho) = (-)^l \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{-l-\frac{1}{2}}(\rho), \quad (309)$$

met J_ν de normale Besselfunctie van de orde ν . Merk op dat j_l en n_l reële functies zijn. Fig. 24 toont enkele van de reguliere Besselfuncties.

De laagste-orde sferische Bessel- en Neumannfuncties zijn

$$\begin{aligned} j_0 &= \frac{\sin x}{x}, & n_0 &= -\frac{\cos x}{x}, \\ j_1 &= \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x}, & n_1 &= -\frac{\cos x}{x^2} - \frac{\sin x}{x}, \\ j_2 &= \left(\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x}\right) \sin x - \frac{3}{x^2} \cos x, & n_2 &= -\left(\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x}\right) \cos x - \frac{3}{x^2} \sin x. \end{aligned} \quad (310)$$



Figuur 24: Reguliere Besselfuncties die het radiële deel van de golffunctie beschrijven van een deeltje dat zich in een potentiaalput beweegt.

Merk op dat voor kleine x geldt dat $\sin x \approx x$ en $\cos x \approx 1$. We zien dan dat enkel de Besselfuncties eindig blijven bij de oorsprong, terwijl de Neumannfuncties naar oneindig gaan. Daarom dient te gelden dat $B_l = 0$ en we vinden

$$\chi(r) = A_j l(kr). \quad (311)$$

Verder hebben we nog de randvoorwaarde $\chi(a) = 0$ en dienen we k zo te kiezen dat $j_l(ka) = 0$. Nu is het zo dat iedere Besselfunctie oneindig veel nulpunten heeft. We noemen β_{nl} het n^{de} nulpunt van de l^{de} sferische Besselfunctie. Er dient dan te gelden dat

$$k = \frac{1}{a} \beta_{nl}. \quad (312)$$

De mogelijke energietoestanden zijn dan gegeven door

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \beta_{nl}^2, \quad (313)$$

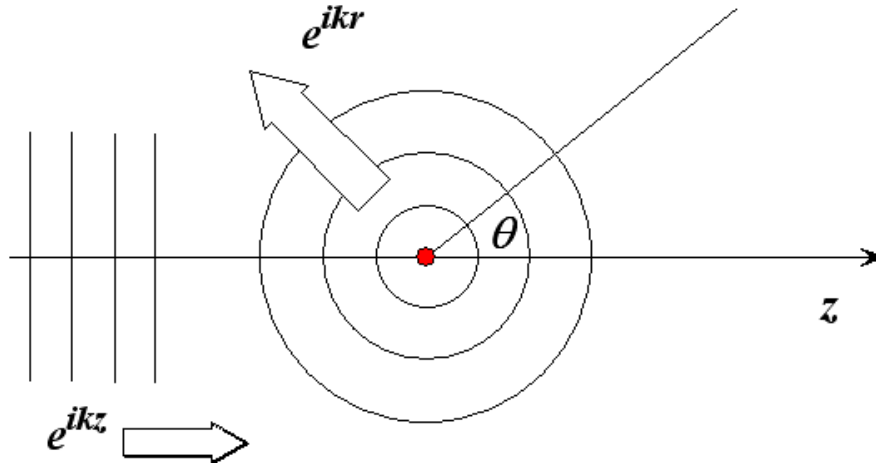
en de golffuncties door

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = A_{nl} j_l(\beta_{nl} r/a) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (314)$$

waarbij we de constante A_{nl} weer uit de normeringsconditie kunnen bepalen. We zien dat elk energieniveau $(2l + 1)$ -keer ontaard is, omdat er $(2l + 1)$ verschillende waarden voor m zijn bij elke waarde van l .

5.4 Verstrooiing aan een gelokaliseerde potentiaal

We beschouwen hier de kwantummechanische beschrijving van de botsing van twee deeltjes, of beter gezegd, de verstrooiing van een inkomende vlakke golf, e^{ikz} , aan een sferisch symmetrische



Figuur 25: *Verstrooiing van golven, waarbij een inkomende golf een uitgaande sferische golf genereert.*

potentiaal, $V(r)$. Het verstrooiingsproces wordt weergegeven in figuur 25. We hebben te maken met een inkomende vlakke golf, $\psi(z) = Ae^{ikz}$, die in de z -richting beweegt. De golf komt een verstrooiingspotentiaal tegen en genereert een uitgaande sferische golf. We zoeken dus oplossingen van de Schrödingervergelijking van de vorm

$$\psi(r, \theta) \approx A \left\{ e^{ikz} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \right\}, \quad \text{voor grote } r. \quad (315)$$

De sferische golf dient af te vallen met $1/r$, omdat dit deel van $|\psi|^2$ met $1/r^2$ moet gaan om waarschijnlijkheid te behouden. We noemen $f(\theta)$ de *verstrooiingsamplitude*.

We zoeken oplossingen van de vorm

$$\psi(r, \theta, \phi) = \chi(r) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (316)$$

met Y_l^m de sferisch harmonischen en $u(r) = r\chi(r)$. Deze laatste moet een oplossing zijn van de radiële vergelijking

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = Eu. \quad (317)$$

Op grote afstand ($r \rightarrow \infty$) gaat de potentiaal naar nul en is ook de centrifugale term verwaarloosbaar. We hebben dan

$$\frac{d^2 u}{dr^2} \approx -k^2 u, \quad (318)$$

met $k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$. De algemene oplossing is dan

$$u(r) = Ce^{ikr} + D^{-ikr}. \quad (319)$$

De eerste term vertegenwoordigt een uitgaande sferische golf en de tweede een inkomende sferische golf - in ons geval willen we $D = 0$. Op grote afstand vinden we dus

$$\chi(r) \approx \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (320)$$

zoals we in de inleiding al aangaven.

Als we aannemen dat de potentiaal lokaal is, dan is er een gebied waarvoor de potentiaal V verwaarloosd kan worden, maar waar we rekening moeten houden met de centrifugale term. In dit intermediaire gebied kunnen we de radiële vergelijking schrijven als

$$\frac{d^2u}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}u = -k^2u \quad (321)$$

en de algemene oplossing hiervan hebben we reeds in de vorige paragraaf gevonden. Het is een lineaire combinatie van sferische Bessel- en Neumannfuncties,

$$u_l(r) = Arj_l(kr) + Brn_l(kr). \quad (322)$$

Het is echter zo, dat zowel j_l (iets als een sin-functie) als n_l (iets als een cos-functie) geen uitgaande (of inkomende) golf kan voorstellen. We hebben een lineaire combinatie hiervan nodig (analoog aan e^{ikr} en e^{-ikr}). Deze combinaties staan bekend als de *sferische Hankelfuncties* en is gedefinieerd als

$$h_l^{(\pm)}(x) = n_l(x) \pm ij_l(x). \quad (323)$$

Merk op dat $h_l^{(-)} = h_l^{(+)*}$.

De laagste-orde Hankelfuncties zijn

$$\begin{aligned} h_0^{(\pm)} &= \mp i \frac{e^{\mp ix}}{x}, \\ h_1^{(\pm)} &= \mp \left(\frac{i}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^{\pm ix}, \\ h_2^{(\pm)} &= \left(\pm \frac{3i}{x^3} - \frac{3}{x^2} \mp \frac{i}{x} \right) e^{\mp ix}. \end{aligned} \quad (324)$$

We zien dat de Hankelfunctie van de eerste soort, h^+ , als e^{ikr}/r gaat, terwijl de Hankelfunctie van de tweede soort, h^- als e^{-ikr}/r gaat. Voor uitgaande sferische golven hebben we duidelijk de sferische Hankelfunctie van de eerste soort nodig.

Hierbij schrijven we voor de complete golffunctie, in het externe gebied met $V(r) = 0$,

$$\psi(r, \theta, \phi) = A \left\{ e^{ikz} + \sum_{l,m} C_{l,m} h_l^+(kr) Y_l^m(\theta, \phi) \right\}. \quad (325)$$

Tenslotte merken we op dat we nu ook een vergelijking kunnen vinden voor de golffunctie van een *vrij* deeltje uitgedrukt in sferische coördinaten. Er geldt onderstaande expansie van een vlakke golf

$$e^{ikz} \equiv e^{ikr \cos \theta} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta).$$

5.5 Deeltje in de Coulombpotentiaal

Het waterstofatoom bestaat uit een proton en een elektron. We beschouwen de beweging van het elektron met (gereduceerde¹⁴) massa m onder invloed van de Coulombpotentiaal

$$V = V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}, \quad (326)$$

¹⁴De gereduceerde massa voor een twee-deeltjessysteem is gegeven door $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$.

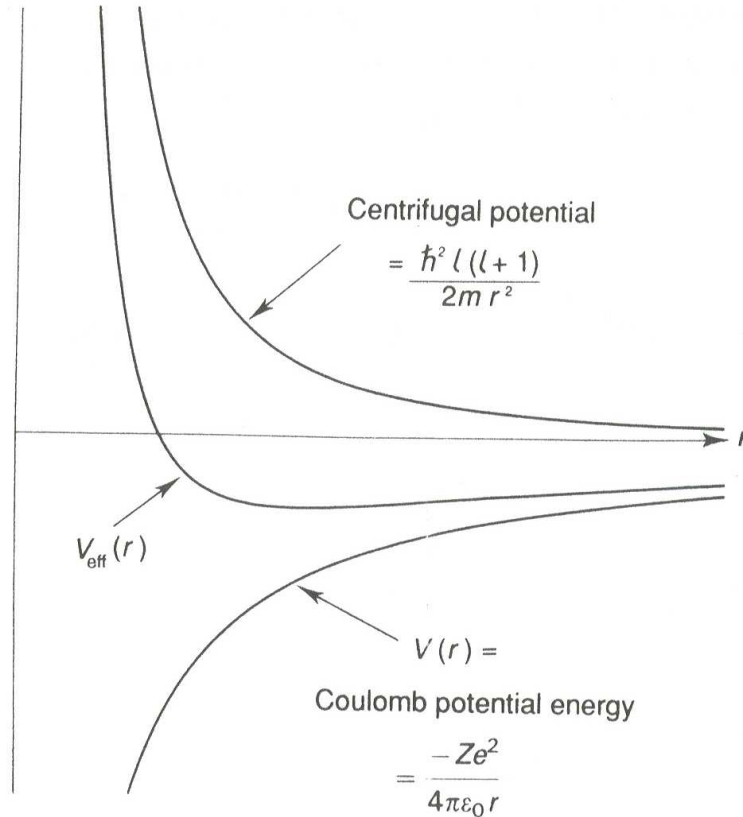
met r de afstand van het elektron met lading $-e$ tot het proton met lading $+e$. We veronderstellen dat het proton zich in de oorsprong bevindt. Invullen van de Coulomb potentiaal in de Schrödingervergelijking levert

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (327)$$

We stellen $\psi(\vec{r}) = \psi(r, \theta, \phi) = \chi_l(r) \cdot Y_l^m(\theta, \phi)$ en vinden dan, met $u = r\chi$, voor de radiële golffunctie de differentiaalvergelijking

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = Eu. \quad (328)$$

We zien in bovenstaande vergelijking dat de Coulombpotentiaal aantrekkend is, terwijl de $l(l+1)$ -‘potentiaal’ altijd afstotend is. Dit is weergegeven in Fig. 26.



Figuur 26: De effectieve potentiaal in de Schrödingervergelijking voor een aantrekkende Coulombpotentiaal en $l \geq 1$.

We dienen nu deze vergelijking voor $u(r)$ op te lossen en de mogelijke energietoestanden te bepalen. Het waterstofatoom vormt de hoeksteen van de kwantumfysica en we zullen stap voor stap door de afleidingen gaan.

We beginnen met het opschonen van de notatie en definiëren hiertoe de variabele

$$\kappa \equiv \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}. \quad (329)$$

Merk op dat voor gebonden toestanden geldt dat $E < 0$ en dat κ daarom reëel is. Vervolgens delen we vergelijking (328) door E en vinden

$$\frac{1}{\kappa^2} \frac{d^2 u}{dr^2} = \left[1 - \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 \kappa} \frac{1}{\kappa r} + \frac{l(l+1)}{(\kappa r)^2} \right] u. \quad (330)$$

Vervolgens definiëren we de variabelen

$$\rho \equiv \kappa r \quad \text{en} \quad \rho_0 \equiv \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 \kappa}. \quad (331)$$

De radiële vergelijking simplificeert nu tot

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} = \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u. \quad (332)$$

We verwachten dat de oplossingen exponentieel gedempt zijn voor $\rho \rightarrow \infty$. In die limiet hebben we

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} = u, \quad (333)$$

met als algemene oplossing

$$u(\rho) = Ae^{-\rho} + B\rho. \quad (334)$$

De laatste term blaast weer op als $\rho \rightarrow \infty$ en we kiezen daarom $B = 0$. Klaarblijkelijk geldt $u(\rho) \sim Ae^{-\rho}$ voor grote ρ . Aan de andere kant, domineert de centrifugale term in de limiet $\rho \rightarrow 0$. We vinden in dat geval

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} = \frac{l(l+1)}{\rho^2} u. \quad (335)$$

De algemene oplossing hiervan is

$$u(\rho) = C\rho^{l+1} + D\rho^{-l}, \quad (336)$$

zoals eenvoudig te controleren valt door dit in te vullen in vergelijking (335). We zien dat in de limiet $\rho \rightarrow 0$ de term met ρ^{-l} opblaast. We kiezen daarom $D = 0$ en hebben voor kleine ρ als oplossing $u(\rho) \sim C\rho^{l+1}$.

Als volgende stap proberen we nu dit asymptotische gedrag af te scheiden, door een nieuwe functie $v(\rho)$ te introduceren,

$$u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho), \quad (337)$$

in de hoop dat de differentiaalvergelijking voor $v(\rho)$ eenvoudiger wordt. De eerste afgeleide is

$$\frac{du}{d\rho} = \rho^l e^{-\rho} \left[(l+1-\rho)v + \rho \frac{dv}{d\rho} \right], \quad (338)$$

en de tweede afgeleide is

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} = \rho^l e^{-\rho} \left\{ \left[-2l - 2 + \rho + \frac{l(l+1)}{\rho} \right] v + 2(l+1-\rho) \frac{dv}{d\rho} + \rho \frac{d^2 v}{d\rho^2} \right\}. \quad (339)$$

We kunnen de radiële vergelijking nu herschrijven in termen van $v(\rho)$. Dit leidt uiteindelijk tot de differentiaalvergelijking

$$\rho \frac{d^2 v}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{dv}{d\rho} + [\rho_0 - 2(l+1)] v = 0. \quad (340)$$

Bovenstaande differentiaalvergelijking kan opgelost worden door aan te nemen dat de oplossing als een machtreeks kan worden geschreven. We schrijven

$$v(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho^j \quad (341)$$

en we dienen nu de coëfficiënten a_0, a_1, \dots te bepalen. Voor de eerste-orde afgeleide geldt

$$\frac{dv}{d\rho} = \sum_{j=0}^{\infty} j a_j \rho^{j-1} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) a_{j+1} \rho^j. \quad (342)$$

Hierbij is in de tweede sommatie de index hergedefinieerd ($j \rightarrow j+1$). Voor de tweede-orde afgeleide geldt

$$\frac{d^2v}{d\rho^2} = \sum_{j=0}^{\infty} j(j+1) a_{j+1} \rho^{j-1}, \quad (343)$$

Als we deze uitdrukkingen invullen in de radiële vergelijking (340) in termen van v , vinden we

$$\sum_{j=0}^{\infty} j(j+1) a_{j+1} \rho^j + 2(l+1) \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) a_{j+1} \rho^j - 2 \sum_{j=0}^{\infty} j a_j \rho^j + [\rho_0 - 2(l+1)] \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho^j = 0. \quad (344)$$

Vervolgens merken we op dat coëfficiënten behorend bij dezelfde macht van ρ tegen elkaar weg dienen te vallen. Dit levert

$$j(j+1) a_{j+1} + 2(l+1)(j+1) a_{j+1} - 2j a_j + [\rho_0 - 2(l+1)] a_j = 0, \quad (345)$$

of

$$a_{j+1} = \left\{ \frac{2(j+l+1) - \rho_0}{(j+1)(j+2l+2)} \right\} a_j. \quad (346)$$

Deze recursierelatie bepaalt de coëfficiënten en daarmee de functie $v(\rho)$. We beginnen met $a_0 = A$ en de vergelijking geeft ons dan a_1 . Overigens bepalen we uiteindelijk de waarde voor A door de zaak te normeren. Vervolgens stoppen we a_1 in de recursierelatie en bepalen zo a_2 , enzovoort.

We inspecteren nu de coëfficiënten voor grote waarden van j . Dat correspondeert met grote ρ , waar de hogere machten domineren. In dit gebied kunnen we de recursierelatie schrijven als

$$a_{j+1} \approx \frac{2j}{j(j+1)} a_j = \frac{2}{j+1} a_j, \Rightarrow a_j \approx \frac{2^j}{j!} A. \quad (347)$$

Stel dat we zouden aannemen dat dit het exacte resultaat is, dan zou gelden

$$v(\rho) = A \sum_{j=0}^{\infty} \frac{2^j}{j!} \rho^j = A e^{2\rho}, \quad (348)$$

en dus

$$u(\rho) = A \rho^{l+1} e^\rho \quad (349)$$

en daarvan wisten we al dat dit opblaast bij grote ρ . Dit positieve exponentiële gedrag is nou net precies wat we niet wilden hebben in vergelijking (334). Het is trouwens niet verbazingwekkend dat we dit hier terug vinden, omdat het nu eenmaal het asymptotische gedrag van sommige oplossingen van de radiële vergelijking beschrijft. Wij zijn er alleen niet geïnteresseerd in, omdat ze niet te normeren zijn. Er is echter een uitweg uit dit dilemma: de machtreeks dient eindig te zijn! Er moet een of andere maximale integer, j_{\max} , bestaan, zodat $a_{j_{\max}} = 0$. Vanwege recursie

verdwijnen alle coëfficiënten voor hogere machten dan automatisch. Klaarblijkelijk voldoet de recursieformule aan

$$2(j_{\max} + l + 1) - \rho_0 = 0. \quad (350)$$

We definiëren

$$n \equiv j_{\max} + l + 1 \quad (351)$$

als het *hoofdkwantumgetal* en vinden

$$\rho_0 = 2n. \quad (352)$$

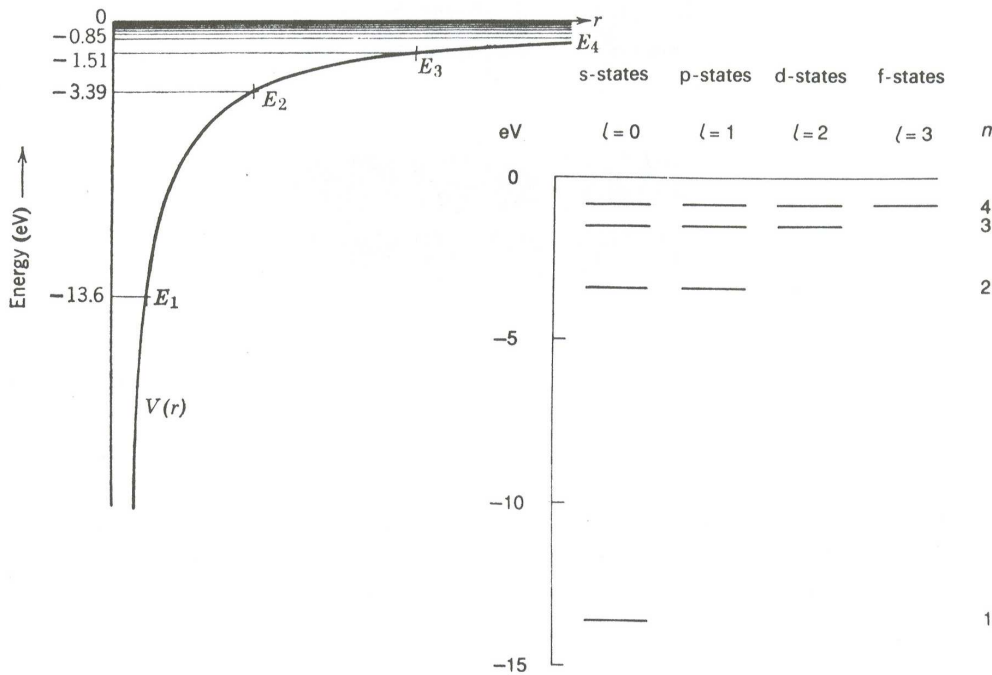
We weten dat volgens vergelijkingen (329) en (331) ρ_0 de energie E bepaalt en vinden

$$E = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} = -\frac{me^4}{8\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 \rho_0^2}, \quad (353)$$

en de mogelijke energien worden gegeven door

$$E_n = -\left[\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \right] \frac{1}{n^2} = \frac{E_1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (354)$$

Dit is de beroemde vergelijking van Bohr. We constateren dat voor de Coulombpotentiaal, net als voor elke andere potentiaal die tot gebonden toestanden leidt, de toegestane energien van een deeltje dat zich beweegt in deze potentiaal *discreet* gekwantiseerd zijn. De energieniveaus worden getoond in Fig. 27.



Figuur 27: De laagste energieniveaus E_n van het waterstofatoom corresponderen met de energie eigenwaarden van de hamiltoniaan.

Als we vergelijkingen (331) en (352) combineren, vinden we

$$\kappa = \left(\frac{me^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \right) \frac{1}{n} = \frac{1}{an}, \quad (355)$$

waarbij

$$a \equiv \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (356)$$

de zogenaamde *Bohrstraal* is. Hieruit volgt dat

$$\rho = \frac{r}{an}. \quad (357)$$

De ruimtelijke golffuncties van het waterstofatoom worden gekenmerkt door drie kwantumgetallen (n , l en m) en worden geschreven als

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \chi_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi), \quad (358)$$

waarbij volgens vergelijkingen $u(r) = r\chi(r)$ en $u(\rho) = \rho^{l+1}e^{-\rho}v(\rho)$ geldt dat

$$\chi_{nl}(r) = \frac{1}{r}\rho^{l+1}e^{-\rho}v(\rho), \quad (359)$$

met $v(\rho)$ een polynoom van de orde $j_{\max} = n - l - 1$ in ρ , waarvan de coëfficiënten, tot op een algemene normeringsfactor na, bepaald worden door de recursieformule

$$a_{j+1} = \frac{2(j+l+1-n)}{(j+1)(j+2l+2)}a_j. \quad (360)$$

Voor de *grondtoestand*, de toestand met laagste energie, geldt $n = 1$. We vinden hiervoor

$$E_1 = - \left[\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \right] = -13,6 \text{ eV}. \quad (361)$$

Hieruit volgt dat de bindingsenergie, dat is de energie die het kost om het elektron van het waterstofatoom te verwijderen (het atoom te ioniseren), van waterstof 13,6 eV is. Volgens vergelijking (351) is in dat geval $l = 0$ en dus ook $m = 0$ (volgens vergelijking (287)) en vinden we voor de golffunctie

$$\psi_{100}(r, \theta, \phi) = R_{10}(r)Y_0^0(\theta, \phi). \quad (362)$$

De recursieformule breekt af na de eerste term. Daarom is $v(\rho)$ een constante (a_0) en

$$R_{10}(r) = \frac{a_0}{a}e^{-r/a}. \quad (363)$$

Als we dit normeren vinden we

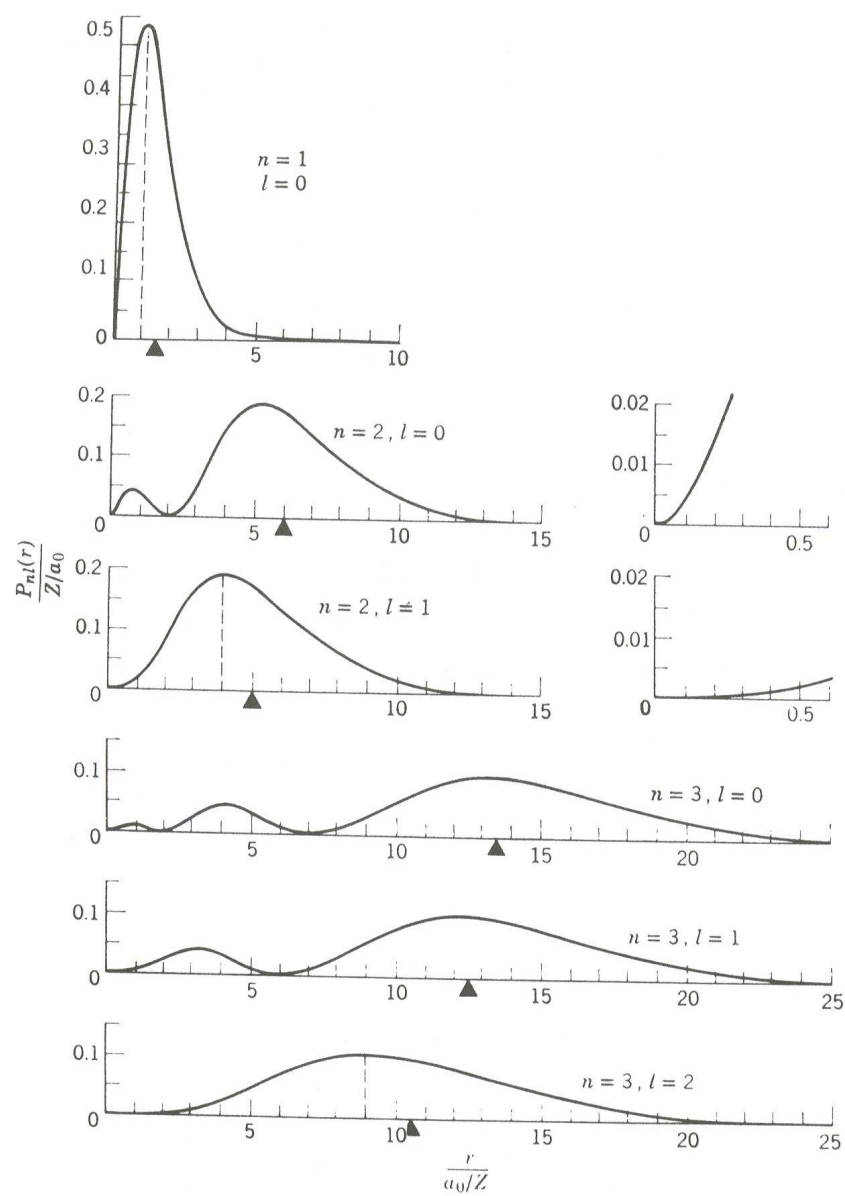
$$\int_0^\infty |R_{10}|^2 r^2 dr = \frac{|a_0|^2}{a^2} \int_0^\infty e^{-2r/a} r^2 dr = |a_0|^2 \frac{a}{4} \doteq 1, \quad (364)$$

waaruit volgt dat $a_0 = 2\sqrt{a}$. Verder geldt $Y_0^0 = 1/\sqrt{4}$ en dus

$$\psi_{100}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}. \quad (365)$$

Voor $n = 2$ is de energie gelijk aan

$$E_2 = \frac{-13,6 \text{ eV}}{4} = -3,4 \text{ eV} \quad (366)$$



Figuur 28: De radiële waarschijnlijkheidsdichtheid voor het elektron in het waterstofatoom voor diverse kwantumgetallen n en l .

en dit is de eerste aangeslagen toestand van het waterstofatoom. Preciezer gezegd, de eerste aangeslagen toestanden, want we kunnen nu zowel $l = 0$ (waarvoor geldt $m = 0$) als $l = 1$ (met $m = -1, 0$, of $+1$) hebben. Voor $l = 0$ geldt dan

$$\chi_{20}(r) = \frac{a_0}{2a} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a}, \quad (367)$$

terwijl voor $l = 1$ geldt dat

$$\chi_{21}(r) = \frac{a_0}{4a^2} r e^{-r/2a}. \quad (368)$$

In beide gevallen dienen we de constante a_0 uit de normering te bepalen. Fig. 28 toont enkele radiële waarschijnlijkheidsdichtheden voor het waterstofatoom.

De laagste-orde radiële golffuncties van een één-elektron atoom kunnen expliciet geschreven worden als

$$\begin{aligned} n = 1 \quad l = 0 \quad \chi_{10} &= 2a^{-3/2} e^{-r/a}, \\ n = 2 \quad l = 0 \quad \chi_{20} &= \frac{1}{\sqrt{2}} a^{-3/a} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-\frac{r}{2a}}, \\ n = 2 \quad l = 1 \quad \chi_{21} &= \frac{1}{\sqrt{24}} a^{-3/2} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}}, \\ n = 3 \quad l = 0 \quad \chi_{30} &= \frac{2}{\sqrt{27}} a^{-3/2} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{r}{a} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a}\right)^2\right) e^{-\frac{r}{3a}}, \\ n = 3 \quad l = 1 \quad \chi_{31} &= \frac{8}{27\sqrt{6}} a^{-3/2} \left(1 - \frac{1}{6} \frac{r}{a}\right) \left(\frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{3a}}, \\ n = 3 \quad l = 2 \quad \chi_{32} &= \frac{4}{81\sqrt{30}} a^{-3/2} \left(\frac{r}{a}\right)^2 e^{-\frac{r}{3a}}, \\ &\dots \end{aligned} \quad (369)$$

Voor willekeurige waarden van n zijn de mogelijke waarden van l gelijk aan

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1. \quad (370)$$

Voor elke l zijn er $(2l+1)$ mogelijke waarden van m , zodat de totale ontaardheid van energieniveau E_n gelijk is aan

$$d(n) = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2. \quad (371)$$

Overigens is de polynoom $v(\rho)$ een bekende wiskundige functie (afgezien van de normering) en kan geschreven worden als

$$v(\rho) = L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho), \quad (372)$$

met

$$L_{q-p}^p(x) \equiv (-1)^p \left(\frac{d}{dx}\right)^p L_q(x) \quad (373)$$

de geassocieerde Laguerre-polynoom en

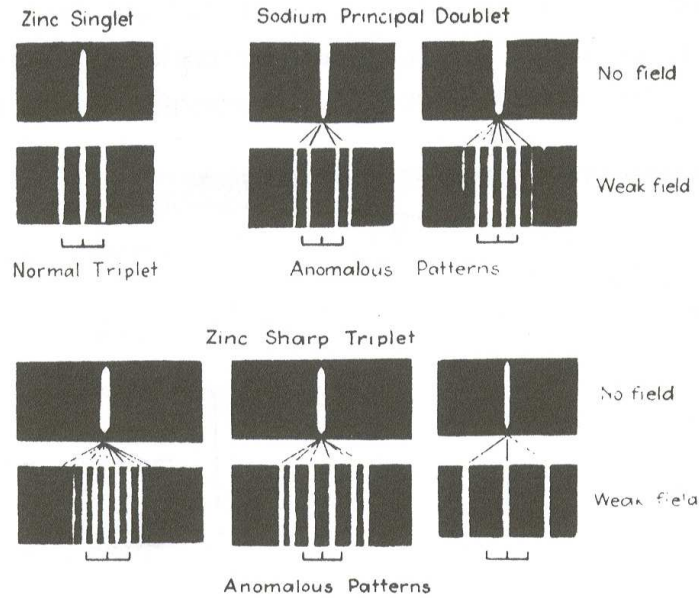
$$L_q(x) \equiv e^x \left(\frac{d}{dx}\right)^q (e^{-x} x^q) \quad (374)$$

de q^{de} *Laguerre-polynoom*. Hiermee kunnen we de genormeerde golffuncties voor het waterstofatoom schrijven als

$$\psi_{nlm} = \sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-r/na} \left(\frac{2r}{na}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na}\right) Y_l^m(\theta, \phi). \quad (375)$$

Met bovenstaande uitdrukking hebben we een oplossing gevonden voor een van de weinige realistische systemen die we zonder de hulp van een computer kunnen beschrijven. Overigens kunnen we ook nog bewijzen dat de oplossingen onderling orthogonaal zijn,

$$\int \psi_{nlm}^* \psi_{n'l'm'} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (376)$$



Figuur 29: Spectra voor het normale Lorentz-triplet in zink en het anomaal Zeeman-effect in kalium en in zink.

Tenslotte tonen we in Fig. 29 de experimentele observatie van de opsplitsing van de spectraallijnen van diverse elementen in een zwak magnetisch veld. Het verband tussen de structuur van de multipletten en het periodiek systeem leidde tot de uiteindelijke ontdekking van spin. Wolfgang Pauli kende deze eigenschap toe aan het elektron, waarbij hij twee waarden van spin toeliet. Dit betekende effectief het invoeren van een vierde kwantumgetal in de beschrijving van elk atomair elektron.

6 IMPULSMOMENT

6.1 Inleiding

We weten uit de klassieke mechanica dat het impulsmoment van een deeltje gedefinieerd is als $\vec{L} \equiv \vec{r} \times \vec{p}$ en we construeren daarom de kwantummechanische operator op analoge wijze

$$\tilde{\mathbf{L}} \equiv \vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} (\vec{\mathbf{r}} \times \nabla). \quad (377)$$

In een cartesisch coördinatensysteem kunnen de operatoren voor de drie componenten van het impulsmoment van een deeltje geschreven worden als

$$\vec{\mathbf{L}} = -i\hbar \vec{\mathbf{r}} \times \nabla = -i\hbar \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix} \quad (378)$$

en we vinden

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \\ \mathbf{L}_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \\ \mathbf{L}_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (379)$$

In een sferisch coördinatenstelsel hebben de operatoren de volgende vorm

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_x &= i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \\ \mathbf{L}_y &= i\hbar \left(-\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \\ \mathbf{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}. \end{aligned} \quad (380)$$

We zullen tonen dat de uitdrukkingen (379) en (380) equivalent zijn. Hiervoor maken we gebruik van de relaties (256). Er geldt

$$\frac{\partial \psi}{\partial \phi} = \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \phi} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \phi} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \phi}. \quad (381)$$

We vinden met behulp van de relaties (256)

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial \phi} &= -r \sin \theta \sin \phi = -y, \\ \frac{\partial y}{\partial \phi} &= r \sin \theta \cos \phi = x, \\ \frac{\partial z}{\partial \phi} &= 0 \end{aligned} \quad (382)$$

en dus

$$\frac{\partial \psi}{\partial \phi} = -y \frac{\partial \psi}{\partial x} + x \frac{\partial \psi}{\partial y}. \quad (383)$$

We kunnen dit schrijven als een operatorvergelijking en vinden

$$\frac{\partial}{\partial \phi} = -\mathbf{y} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} + \mathbf{x} \frac{\partial}{\partial \mathbf{y}}, \quad (384)$$

waarmee we de equivalentie hebben aangetoond van de twee uitdrukkingen voor \mathbf{L}_z gegeven in vergelijking (379) en (380). De uitdrukkingen voor \mathbf{L}_x en \mathbf{L}_y kunnen op analoge wijze afgeleid worden

In cartesische coördinaten kan de operator voor het kwadraat van de grootte van het impulsmoment gevonden worden uit

$$\tilde{\mathbf{L}}^2 = \mathbf{L}_x^2 + \mathbf{L}_y^2 + \mathbf{L}_z^2. \quad (385)$$

We kunnen de uitdrukking voor $\tilde{\mathbf{L}}^2$ in een sferisch stelsel vinden met enige algebra en krijgen

$$\tilde{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (386)$$

Merk op dat we hier de vorm herkennen van de tweede en derde term in uitdrukking (264) voor de Laplace-operator in sferische coördinaten. Vervolgens gebruiken we een stelling voor vectoren¹⁵, waarbij het uitproduct van twee vectoren geschreven kan worden als $(\vec{a} \times \vec{b})^2 = a^2 b^2 - (\vec{a} \cdot \vec{b})^2$, en we passen deze stelling toe op de norm van de operator van het impulsmoment. We vinden nu de belangrijke operatorvergelijking

$$\tilde{\mathbf{p}}^2 = \mathbf{p}_r^2 + \frac{\tilde{\mathbf{L}}^2}{r^2} \quad (r \neq 0). \quad (388)$$

We kunnen de Schrödingervergelijking in sferische coördinaten schrijven als

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \psi + V(r)\psi = E\psi \quad (389)$$

en kunnen dit met behulp van vergelijkingen (386) en (391) beknopter weergeven als

$$\frac{1}{2m} \left(\mathbf{p}_r^2 + \frac{\tilde{\mathbf{L}}^2}{r^2} \right) \psi + V(r)\psi = E\psi, \quad (390)$$

waarbij \mathbf{p}_r de radiële component is van de impuls-operator in sferische coördinaten. We hebben

$$\mathbf{p}_r \equiv \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right). \quad (391)$$

6.2 Operator voor impuls in de radiële richting

De Schrödingervergelijking kan geschreven worden als

$$(\mathbf{E}_{\text{kin}} + \mathbf{V}(r)) \psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \mathbf{V}(r) \right) \psi = E\psi \quad (392)$$

en dus

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r + \frac{1}{2m} \frac{\mathbf{L}^2}{r^2} + \mathbf{V}(r) \right) \psi = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p}_r^2 + \frac{\mathbf{L}^2}{r^2} \right) \psi + \mathbf{V}(r)\psi = E\psi. \quad (393)$$

¹⁵Als we deze stelling toepassen op *operatoren*, dan dienen we rekening te houden met de volgorde van de operatoren. Dit omdat de componenten van de operatoren $\tilde{\mathbf{r}}$ en $\tilde{\mathbf{p}}$ niet commuteren. Er geldt $[r_i, p_j] = r_i p_j - p_j r_i = i\hbar \delta_{ij}$.

$$\tilde{\mathbf{L}}^2 \equiv (\tilde{\mathbf{r}} \times \tilde{\mathbf{p}}) \cdot (\tilde{\mathbf{r}} \times \tilde{\mathbf{p}}) = \sum_{ij} (r_i p_j r_i p_j - r_i p_j r_j p_i) = \tilde{\mathbf{r}}^2 \tilde{\mathbf{p}}^2 - (\tilde{\mathbf{r}} \cdot \tilde{\mathbf{p}})^2 + i\hbar (\tilde{\mathbf{r}} \cdot \tilde{\mathbf{p}}). \quad (387)$$

We gebruiken verder de relatie $\tilde{\mathbf{r}} \cdot \tilde{\mathbf{p}} = \mathbf{r} \cdot \mathbf{p}_r + i\hbar$ en vinden hiermee het gewenste resultaat.

Allereerst laten we zien dat met de definitie

$$\mathbf{p}_r \equiv \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \quad (394)$$

voor de radiële impuls, we een uitdrukking voor de radiële Laplace-operator, Δ_r , krijgen die in overeenstemming is met de uitdrukking gegeven in vergelijking (271).

$$\begin{aligned} \Delta_r \psi &= \left(\frac{1}{r} + \frac{\partial}{\partial r} \right) \left(\frac{1}{r} + \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi \\ &= \left(\frac{1}{r} + \frac{\partial}{\partial r} \right) \left(\frac{\psi}{r} + \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \\ &= \frac{\psi}{r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial \psi}{\partial r} \left(\frac{\psi}{r} \right) + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \\ &= \frac{\psi}{r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{\psi}{r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \\ &= \left(\frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) \psi. \end{aligned} \quad (395)$$

Ook geldt dat $\Delta_r = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r$. Het bewijs gaat als volgt

$$\begin{aligned} \Delta_r \psi &= \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\psi) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\psi + r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \\ &= \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \\ &= \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \\ &= \left(\frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) \psi. \end{aligned} \quad (396)$$

Tenslotte geldt ook $\Delta_r = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$. Dit laatste bewijs gaat als volgt

$$\begin{aligned} \Delta_r \psi &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \\ &= \frac{1}{r^2} \left(2r \frac{\partial \psi}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \right) \\ &= \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \\ &= \left(\frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) \psi. \end{aligned} \quad (397)$$

6.3 Commutatierelaties voor het impulsmoment

We zullen nu de operatoren voor het impulsmoment van een deeltje nader beschouwen. We zien in vergelijking (379) dat de componenten zijn opgebouwd uit commuterende hermitische operatoren. Daarom zal $\tilde{\mathbf{L}}$ ook hermitisch zijn. In het algemeen geldt voor een commutator van de vorm $[a + b, c + d]$ de relatie

$$\begin{aligned} [a + b, c + d] &= (a + b)(c + d) - (c + d)(a + b) \\ &= ac + ad + bc + bd - ca - cb - da - db \\ &= ac - ca + ad - da + bc - cb + bd - db \\ &= [a, c] + [a, d] + [b, c] + [b, d]. \end{aligned} \quad (398)$$

Hiermee vinden we de commutatierelaties voor de componenten van het impulsmoment. Bijvoorbeeld

$$\begin{aligned} [\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y] &= [\mathbf{y}p_z - \mathbf{z}p_y, \mathbf{z}p_x - \mathbf{x}p_z] \\ &= [\mathbf{y}p_z, \mathbf{z}p_x] - \underbrace{[\mathbf{y}p_z, \mathbf{x}p_z]}_{=0} - \underbrace{[\mathbf{z}p_y, \mathbf{z}p_x]}_{=0} + [\mathbf{z}p_y, \mathbf{x}p_z] \\ &= [\mathbf{y}p_z, \mathbf{z}p_x] + [\mathbf{z}p_y, \mathbf{x}p_z] \\ &= (\mathbf{y}p_z \mathbf{z}p_x - \mathbf{z}p_x \mathbf{y}p_z) + (\mathbf{z}p_y \mathbf{x}p_z - \mathbf{x}p_z \mathbf{z}p_y) \\ &= (\mathbf{y}p_z \mathbf{z}p_x - \mathbf{p}_x \mathbf{z}p_z \mathbf{y}) + (\mathbf{p}_y \mathbf{z}p_z \mathbf{x} - \mathbf{x}p_z \mathbf{z}p_y) \\ &= (\mathbf{y}[\mathbf{p}_z, \mathbf{z}]p_x - \mathbf{x}[\mathbf{p}_z, \mathbf{z}]p_y) \\ &= -i\hbar(\mathbf{y}p_x - \mathbf{x}p_y) = i\hbar(\mathbf{x}p_y - \mathbf{y}p_x) \\ &= i\hbar \mathbf{L}_z. \end{aligned} \quad (399)$$

Op analoge wijze ontdekken we dat ook de overige componenten niet commuteren. We vinden

$$\mathbf{L}_x \mathbf{L}_y - \mathbf{L}_y \mathbf{L}_x = i\hbar \mathbf{L}_z, \quad \mathbf{L}_y \mathbf{L}_z - \mathbf{L}_z \mathbf{L}_y = i\hbar \mathbf{L}_x, \quad \mathbf{L}_z \mathbf{L}_x - \mathbf{L}_x \mathbf{L}_z = i\hbar \mathbf{L}_y, \quad (400)$$

We kunnen dit afkorten tot

$$\tilde{\mathbf{L}} \times \tilde{\mathbf{L}} = i\hbar \tilde{\mathbf{L}}, \quad \text{of ook als} \quad [\mathbf{L}_i, \mathbf{L}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \mathbf{L}_k. \quad (401)$$

Hierbij is ϵ_{ijk} de volledig antisymmetrische tensor in drie dimensies gegeven door

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} +1 & \text{als } i, j, k \text{ een even permutatie van } 1, 2, 3 \text{ is,} \\ -1 & \text{als } i, j, k \text{ een oneven permutatie van } 1, 2, 3 \text{ is,} \\ 0 & \text{als twee of meer indices gelijk zijn.} \end{cases} \quad (402)$$

Dit betekent dat de componenten van het impulsmoment van een deeltje niet allemaal op dezelfde tijd meetbaar zijn.

Vervolgens beschouwen de commutatierelaties met het kwadraat van het impulsmoment.

$$\begin{aligned} [\mathbf{L}^2, \mathbf{L}_x] &= [\mathbf{L}_x^2 + \mathbf{L}_y^2 + \mathbf{L}_z^2, \mathbf{L}_x] \\ &= [\mathbf{L}_y^2, \mathbf{L}_x] + [\mathbf{L}_z^2, \mathbf{L}_x] \quad (\text{want } [\mathbf{L}_x^2, \mathbf{L}_x] = 0) \\ &= \mathbf{L}_y \mathbf{L}_y \mathbf{L}_x - \mathbf{L}_x \mathbf{L}_y \mathbf{L}_y + \mathbf{L}_z \mathbf{L}_z \mathbf{L}_x - \mathbf{L}_x \mathbf{L}_z \mathbf{L}_z \\ &= \mathbf{L}_y \mathbf{L}_y \mathbf{L}_x - \underbrace{\mathbf{L}_y \mathbf{L}_x \mathbf{L}_y + \mathbf{L}_y \mathbf{L}_x \mathbf{L}_y}_{=0} - \mathbf{L}_x \mathbf{L}_y \mathbf{L}_y \\ &\quad + \mathbf{L}_z \mathbf{L}_z \mathbf{L}_x - \underbrace{\mathbf{L}_z \mathbf{L}_x \mathbf{L}_z + \mathbf{L}_z \mathbf{L}_x \mathbf{L}_z}_{=0} - \mathbf{L}_x \mathbf{L}_z \mathbf{L}_z \\ &= \mathbf{L}_y [\mathbf{L}_y, \mathbf{L}_x] + [\mathbf{L}_y, \mathbf{L}_x] \mathbf{L}_y + \mathbf{L}_z [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_x] + [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_x] \mathbf{L}_z \\ &= -i\hbar \mathbf{L}_y \mathbf{L}_z - i\hbar \mathbf{L}_z \mathbf{L}_y + i\hbar \mathbf{L}_z \mathbf{L}_y + i\hbar \mathbf{L}_y \mathbf{L}_z \\ &= 0. \end{aligned} \quad (403)$$

Evenzo vinden we dat $[\mathbf{L}^2, \mathbf{L}_y] = [\mathbf{L}^2, \mathbf{L}_z] = 0$. De operator van het kwadraat van het impulsmoment van een deeltje commuteert met alle componenten van de operator van het impulsmoment. Er geldt

$$[\mathbf{L}^2, \mathbf{L}_x] = [\mathbf{L}^2, \mathbf{L}_y] = [\mathbf{L}^2, \mathbf{L}_z] = 0. \quad (404)$$

Omdat \mathbf{L}_x , \mathbf{L}_y en \mathbf{L}_z niet commuteren, kan slechts een van deze operatoren een gezamenlijke basis met \mathbf{L}^2 hebben, en we kiezen hier \mathbf{L}_z voor.

6.4 Sferisch harmonische functies

De sferisch harmonische functies $Y_l^m(\theta, \phi)$ zijn de gemeenschappelijke eigenfuncties van de operatoren $\tilde{\mathbf{L}}^2$ en \mathbf{L}_z .

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{L}}^2 Y_l^m(\theta, \phi) &= l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi) \quad (l = 0, 1, 2, \dots, \infty), \\ \mathbf{L}_z Y_l^m(\theta, \phi) &= m\hbar Y_l^m(\theta, \phi) \quad (m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l). \end{aligned} \quad (405)$$

Bovenstaande eigenwaardenvergelijkingen hebben slechts eindige en eenduidige eigenfuncties voor bepaalde eigenwaarden, $l(l+1)$ voor $l = 0, 1, 2, \dots$. De eigenwaarde $l(l+1)$ is $(2l+1)$ -voudig ontwaard. Dit betekent dat er $(2l+1)$ lineair onafhankelijke functies bestaan die eigenfunctie zijn van de operator $\tilde{\mathbf{L}}^2$ behorende bij de eigenwaarde $l(l+1)\hbar^2$. Deze eigenfuncties worden aangegeven door de sferisch harmonische functies $Y_l^m(\theta, \phi)$ met $(m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l)$.

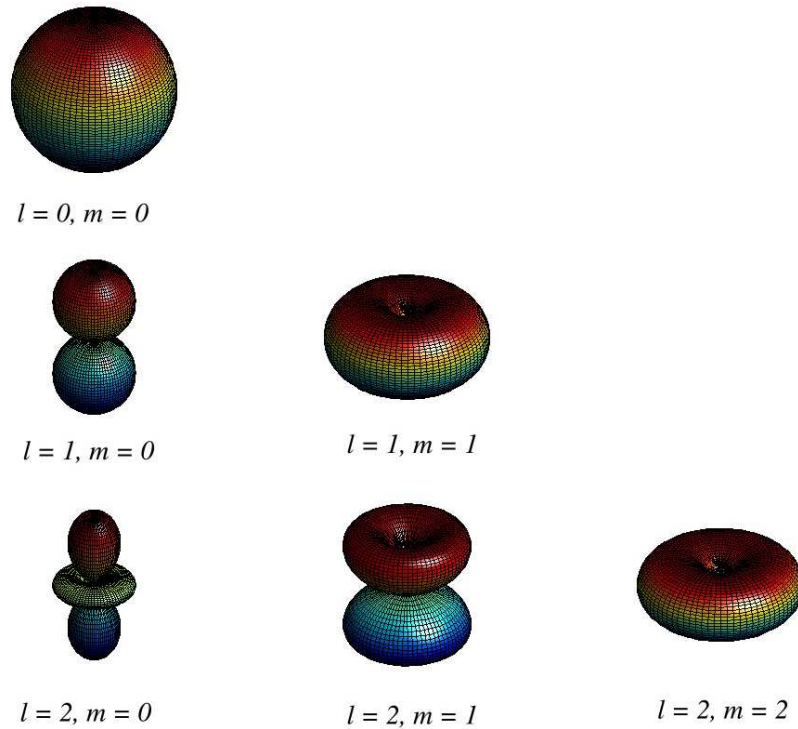
Anders geformuleerd kunnen we stellen dat de eigenwaardenvergelijkingen (405) de kwantisatie van het impulsmoment uitdrukken: de kwadratische grootte van het impulsmoment $\tilde{\mathbf{L}}^2$ van een deeltje kan slechts één van de discrete set van waarden

$$l = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad (406)$$

aannemen, terwijl de z -component van het impulsmoment \mathbf{L}_z van een deeltje slechts één van de discrete waarden

$$m = -l, -l + 1, \dots, 0, l - 1, l \quad (407)$$

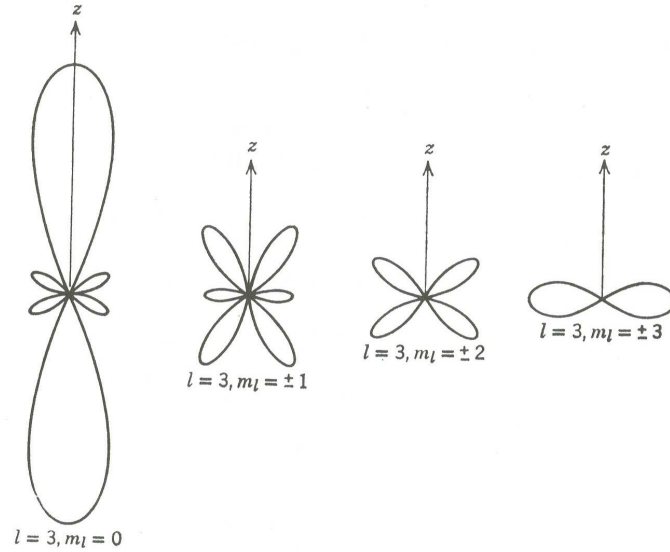
kan aannemen. We noemen l het kwantumgetal voor het impulsmoment en m het magnetische kwantumgetal. Toestanden met $l = 0, 1, 2, 3$ worden s -, p -, d -, f -toestanden genoemd. Voor toestanden met $l = 4, 5, \dots$ gaat de aanduiding alfabetisch verder met g , h , enzovoort. Dit noemt men de *spectroscopische notatie*. In Fig. 30 zijn de sferisch harmonische functies $Y_l^m(\theta, \phi)$



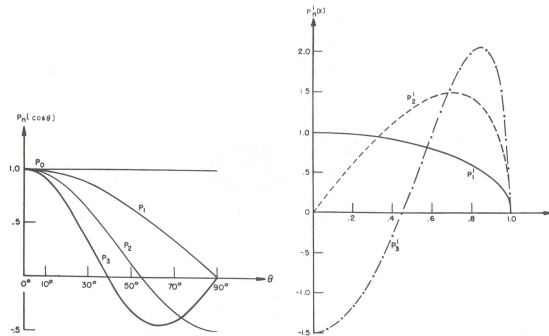
Figuur 30: De sferisch harmonische functies $Y_l^m(\theta, \phi)$ voor de laagste waarden van l en m .

geplot voor de laagste waarden van l en m . De figuur toont de functie $|Y_l^m(\theta, \phi)|^2$ in sferische coördinaten. Voor een gegeven richting van θ en ϕ in het coördinatenstelsel, is de afstand van het oppervlak tot de oorsprong zijn gelijk aan het kwadraat van de sferisch harmonische functiewaarde. De waarschijnlijkheidsdichtheden van de diverse toestanden worden gegeven door $|Y_l^m(\theta, \phi)|$ en de polaire verdelingen worden getoond in Fig. 31 voor het geval $l = 3$; $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$. De functies $Y_l^m(\theta, \phi)$ kunnen expliciet geschreven worden als

$$Y_l^m(\theta, \phi) = N_l^m P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi}, \quad (408)$$



Figuur 31: Polaire diagrammen van de ruimtelijke afhankelijkheid van de waarschijnlijkheidsdichtheden van het waterstofatoom voor $l = 3$; $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$.



Figuur 32: Enkele Legendre-polynomen die de θ -afhankelijkheid van de golf functie in een sferisch coördinatenstelsel beschrijven.

met $P_l^{|m|}(\cos \theta)$ de geassocieerde Legendrefuncties en N_l^m een set normalisatie-constanten. Enkele van de Legendre-polynomen die de θ -afhankelijkheid van de golf functie in een sferisch coördinatenstelsel beschrijven worden getoond in Fig. 32. De geassocieerde Legendrefuncties worden gedefinieerd door de vergelijking

$$P_l^{|m|}(\mu) = \frac{1}{2^l l!} (1 - \mu^2)^{|m|/2} \frac{d^{l+|m|}}{d\mu^{l+|m|}} [(\mu^2 - 1)^l] \quad (409)$$

en de normalisatie-constanten door

$$N_l^m = (-1)^{(m+|m|)/2} \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2}. \quad (410)$$

De laagste-orde sferisch harmonische functies worden gegeven door

$$\begin{aligned}
 Y_0^0(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \\
 Y_1^0(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}, \\
 Y_2^0(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1).
 \end{aligned} \tag{411}$$

De sferisch harmonische functies $Y_l^m(\theta, \phi)$ zijn in de functieruimte van de kwadratisch integreerbare functies gedefinieerd op de eenheidsbol. De functies voldoen aan *orthogonaliteit*. Er geldt

$$\langle Y_l^m(\theta, \phi) | Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) \rangle = \int Y_l^{*m}(\theta, \phi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{mm'} \delta_{ll'}. \tag{412}$$

7 SPIN - INTRINSIEK IMPULSMOMENT

7.1 Impulsmoment van een systeem

De operatoren \mathbf{J} voor het impulsmoment zijn gedefinieerd als de drie hermitische operatoren \mathbf{J}_x , \mathbf{J}_y en \mathbf{J}_z die aan de commutatierelaties

$$[\mathbf{J}_x, \mathbf{J}_y] = i\hbar\mathbf{J}_z, \quad \text{etc.} \quad (413)$$

voldoen. Alle eigenschappen van het impulsmoment van een systeem volgen direct uit deze commutatierelaties en we hoeven bij de operatoren \mathbf{J} niet direct aan de differentiaal-operatoren te denken.

Als \mathbf{J}^2 gedefinieerd is door

$$\mathbf{J}^2 = \mathbf{J}_x^2 + \mathbf{J}_y^2 + \mathbf{J}_z^2, \quad (414)$$

dan kan met behulp van relatie (413) bewezen worden dat geldt

$$[\mathbf{J}_j, \mathbf{J}^2] = 0, \quad j = x, y, z. \quad (415)$$

Omdat de componenten van \mathbf{J} niet met elkaar commuteren, kan slechts één ervan simultaan met \mathbf{J}^2 worden gespecificeerd. Hiervoor kiezen we conventioneel \mathbf{J}_z . Teneinde de simultane eigentoestanden van \mathbf{J}^2 en \mathbf{J}_z te bepalen, dienen we de eigenwaardenvergelijkingen,

$$\mathbf{J}^2|J, M\rangle = \hbar^2 J(J+1)|J, M\rangle \quad (416)$$

$$\mathbf{J}_z|J, M\rangle = \hbar M|J, M\rangle, \quad (417)$$

op te lossen, waarbij $|J, M\rangle$ de gezamenlijke eigentoestand van \mathbf{J}^2 en \mathbf{J}_z is met eigenwaarden $\hbar^2 J(J+1)$ en $\hbar M$. Men noemt J en M respectievelijk het impulsmoment en magnetisch kwantumgetal.

Men vindt de volgende belangrijke resultaten

- De eigenwaarden van \mathbf{J}^2 zijn van de vorm $\hbar^2 J(J+1)$, waarbij J de waarden

$$J = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \quad (418)$$

aanneemt.

- Met elke eigenwaarde van \mathbf{J}^2 , dus met een van de waarden voor J , correspondeert voor \mathbf{J}_z de eigenwaarde $\hbar M$, waarbij M één van $2J+1$ waarden

$$M = J, J-1, \dots, -J \quad (419)$$

aanneemt.

Eigentoestanden die behoren bij verschillende eigenwaarden van een observabele zijn orthogonaal. We zullen ook aannemen dat deze toestanden genormeerd zijn, waarbij geldt dat

$$\langle J', M'|J, M\rangle = \delta_{JJ'}\delta_{MM'}. \quad (420)$$

We hebben in het vorige hoofdstuk gezien dat het kwantumgetal van baanimpulsmoment, l , enkel integerwaarden kan aannemen, $l = 0, 1, 2, \dots$, terwijl we nu ontdekken dat J ook halftallige waarden kan aannemen.

7.2 Spin

In de klassieke mechanica kan een lichaam twee soorten impulsmoment hebben. Zo kan de aarde in een baan rond de zon draaien en we spreken hier van baanimpulsmoment, een vector die zijn oorsprong vindt in het uitproduct $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$. Verder draait de aarde ook rond haar as en ook hier is er een vector-impulsmoment, $\mathbf{S} = I\omega$, waarbij I het traagheidsmoment wordt genoemd. Het impulsmoment \mathbf{S} is echter terug te voeren tot het baanimpulsmoment van de materie op aarde ten opzichte van de draaias.

In de kwantummechanica treffen we een vergelijkbare situatie aan. Tijdens de behandeling van het waterstofatoom hebben we kennis gemaakt met de operator voor baanimpulsmoment. Deze operator beschrijft de beweging van het elektron rond het proton en kan enkel integerwaarden aannemen. Het is echter zo dat het elektron (en trouwens ook het proton) nog een andere vorm van impulsmoment met zich meedraagt en dit wordt *spin* genoemd. Spin heeft niets te maken met enige ruimtelijke beweging (voor zover we weten is het elektron puntvormig), maar is het een intrinsieke eigenschap van het deeltje. We zien nu dat de hierboven gevonden half-tallige waarden van impulsmoment gerelateerd zijn aan de spin van deeltjes. Verder is het zo dat niet alle waarden van J optreden voor een bepaald systeem. Terwijl we in de discussie van het waterstofatoom hebben gezien dat het baanimpulsmoment l , diverse waarden kan aannemen, ligt de waarde van de spin voor elk deeltje vast. Voor ieder deeltje is er maar één waarde. Zo hebben het elektron, proton, neutron, quarks, enz. allemaal een spin van $\frac{1}{2}$ (in eenheden van \hbar), terwijl pionen bijvoorbeeld spin 0 hebben. Verder zijn er voor elke waarde van J die optreedt, altijd $2J+1$ waarden voor J_z . Als er geen voorkeursrichting in de ruimte is, omdat er bijvoorbeeld geen magnetisch veld aanstaat, dan zijn deze $2J+1$ waarden ontaard (ze hebben dezelfde energie).

7.3 Matrix representatie van spin- $\frac{1}{2}$ deeltjes

De natuur realiseert de half-integer waarden voor impulsmoment in de vorm van het intrinsieke impulsmoment in het ruststelsel van deeltjes, zoals elektronen, protonen, neutronen en quarks. Alle materie waaruit ons universum opgebouwd is, bestaat uit deze deeltjes. Omdat de spin van deze deeltjes vastligt, hebben we hier feitelijk te maken met wiskundig gezien de meest eenvoudige niet-triviale kwantumsystemen. Conventioneel gebruikt met symbool \mathbf{s} voor de operator van dit zogenaamde spin-impulsmoment, terwijl s en m_s de geassocieerde spin en magnetische kwantumgetallen zijn. Er zijn slechts twee mogelijke toestanden, $m_s = \pm\frac{1}{2}$ en we werken in een twee-dimensionale vectorruimte. De operatoren zijn eenvoudige 2×2 matrices en de toestanden zijn vectoren met maar twee componenten.

Uit vergelijking (417) volgt dat \mathbf{s}^2 de waarde $\hbar^2 s(s+1) = \frac{3}{4}\hbar^2$ heeft. Voor de lengte van \mathbf{s} geldt dus $\|\mathbf{s}\| = \frac{1}{2}\sqrt{3}\hbar$. De projectie s_z heeft slechts twee eigenwaarden $\hbar m_s$ met $m_s = \pm\frac{1}{2}$, die corresponderen met de spin parallel (spin up: \uparrow) en spin antiparallel (spin down: \downarrow) aan de z -as. De corresponderende eigentoestanden van s_z kunnen geschreven worden als

$$|\alpha\rangle = |m_s = +\frac{1}{2}\rangle \quad |\beta\rangle = |m_s = -\frac{1}{2}\rangle \quad (421)$$

en dus

$$s_z|\alpha\rangle = \frac{\hbar}{2}|\alpha\rangle \quad s_z|\beta\rangle = -\frac{\hbar}{2}|\beta\rangle. \quad (422)$$

Omdat de toestanden $|\alpha\rangle$ en $|\beta\rangle$ behoren bij verschillende eigenwaarden van s_z , zijn ze orthogonaal. We nemen verder aan dat ze genormeerd zijn. Er geldt

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = 1 \quad \langle\beta|\beta\rangle = 1 \quad \langle\alpha|\beta\rangle = 0. \quad (423)$$

7.3.1 Operatoren voor spin- $\frac{1}{2}$

In de beschrijving van spin- $\frac{1}{2}$ deeltjes hebben we te maken met de spinoperatoren \mathbf{s}_x , \mathbf{s}_y en \mathbf{s}_z , welke gezien kunnen worden als componenten van de spinoperator $\mathbf{s} = (\mathbf{s}_x, \mathbf{s}_y, \mathbf{s}_z)$. Verder is er nog de operator \mathbf{s}^2 . Spin- $\frac{1}{2}$ impulsmoment kan eenvoudig worden behandeld door de spinoperatoren voor te stellen als 2×2 matrices en de spintoestanden door twee-component kolomvectoren. We schrijven $|\alpha\rangle$ en $|\beta\rangle$ als

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (424)$$

en de operatoren voor spin-impulsmoment door

$$\mathbf{s} = \frac{1}{2}\hbar\sigma, \quad (425)$$

waarbij $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ de *Pauli-spinmatrices* zijn, gedefinieerd door

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (426)$$

Met behulp van bovenstaande relaties kunnen we direct een aantal resultaten afleiden. Er geldt

$$s_z\alpha = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\alpha, \quad (427)$$

hetgeen de matrixvorm is van de eerste uitdrukking in vergelijking (422). De spinmatrices voldoen aan de commutatierregels voor impulsmoment, $[s_x, s_y] = i\hbar s_z$, enz., waarbij men gebruik dient te maken van de regels voor matrixvermenigvuldiging¹⁶.

7.3.2 Spinoren

De algemene toestand van een spin- $\frac{1}{2}$ deeltje kan worden uitgedrukt als een twee-component kolommatrix, $|\chi\rangle$, die een *spinor* wordt genoemd. Deze kan geschreven worden als

$$\chi = a_1\alpha + a_2\beta = a_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + a_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}. \quad (429)$$

Verder definiëren we het scalaire product. Stel dat

$$|\eta\rangle = |\alpha\rangle\langle\alpha|\eta\rangle + |\beta\rangle\langle\beta|\eta\rangle = |\alpha\rangle b_1 + |\beta\rangle b_2, \quad (430)$$

dan is het scalaire product hiervan met de toestand $|\chi\rangle$, gegeven door vergelijking (429), gelijk aan

$$\begin{aligned} \langle\eta|\chi\rangle &= \langle\eta|\alpha\rangle\langle\alpha|\chi\rangle + \langle\eta|\beta\rangle\langle\beta|\chi\rangle \\ &= b_1^*a_1 + b_2^*a_2 = (b_1^*, b_2^*) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (431)$$

Het laatste deel van deze uitdrukking is de matrixvorm van het scalaire product. Hierbij wordt de ket $|\chi\rangle$ voorgesteld als een kolomvector, terwijl de bra $\langle\eta|$ wordt voorgesteld als een rijvector. Het scalaire product volgt uit de regels van matrixvermenigvuldiging.

¹⁶Voor het product van twee 2×2 matrices A en B , geldt

$$(AB)_{mn} = \sum_{p=1}^2 A_{mp}B_{pn}, \quad m, n = 1, 2. \quad (428)$$

7.3.3 Verwachtingswaarden

We gaan het matrixformalisme voor spin- $\frac{1}{2}$ deeltjes nu toepassen. Allereerst berekenen we de verwachtingswaarde van s_x voor de spintoestand $|\chi\rangle$. We vinden

$$\begin{aligned} \langle \chi | s_x | \chi \rangle &= \frac{1}{2} \hbar (a_1^*, a_2^*) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \hbar (a_1^*, a_2^*) \begin{pmatrix} a_2 \\ a_1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \hbar (a_1^* a_2 + a_2^* a_1). \end{aligned} \quad (432)$$

Evenzo berekenen we $\langle \chi | s_z | \chi \rangle$. Er geldt

$$|\chi\rangle = |\alpha\rangle \langle \alpha | \chi \rangle + |\beta\rangle \langle \beta | \chi \rangle \quad (433)$$

en dus

$$s_z |\chi\rangle = s_z |\alpha\rangle \langle \alpha | \chi \rangle + s_z |\beta\rangle \langle \beta | \chi \rangle = \frac{\hbar}{2} |\alpha\rangle \langle \alpha | \chi \rangle + \frac{\hbar}{2} |\beta\rangle \langle \beta | \chi \rangle, \quad (434)$$

waarmee we vinden

$$\langle \chi | s_z | \chi \rangle = \frac{\hbar}{2} [|\langle \alpha | \chi \rangle|^2 - |\langle \beta | \chi \rangle|^2] = \frac{\hbar}{2} [|a_1|^2 - |a_2|^2]. \quad (435)$$

We zien dat respectievelijk de eerste en tweede term de waarschijnlijkheid geven dat het deeltje in de spintoestand $|\chi\rangle$ spin up of spin down heeft.

Voorbeeld: Stel voor dat een spin- $\frac{1}{2}$ deeltje zich in de toestand

$$\chi = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1+i \\ 2 \end{pmatrix} \quad (436)$$

bevindt. Als we \mathbf{s}_z meten, dan is de waarschijnlijkheid om $+\hbar/2$ te vinden gelijk aan $|(1+i)/\sqrt{6}|^2 = 1/3$ en de waarschijnlijkheid om $-\hbar/2$ te vinden $|2/\sqrt{6}|^2 = 2/3$. Als we \mathbf{s}_x meten, dan is de waarschijnlijkheid om $+\hbar/2$ te meten $(1/2)|(3+i)/\sqrt{6}|^2 = 5/6$, terwijl de waarschijnlijkheid om $-\hbar/2$ te vinden gelijk is aan $(1/2)|(-1+i)/\sqrt{6}|^2 = 1/6$. Klaarblijkelijk is de verwachtingswaarde van \mathbf{s}_x gelijk aan

$$\frac{5}{6} \left(+\frac{\hbar}{2} \right) + \frac{1}{6} \left(-\frac{\hbar}{2} \right) = \frac{\hbar}{3}, \quad (437)$$

hetgeen we ook meer rechttoe rechtaan hadden kunnen vinden,

$$\langle s_x \rangle = \chi^\dagger s_x \chi = \begin{pmatrix} \frac{1-i}{\sqrt{6}} & \frac{2}{\sqrt{6}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (1+i)/\sqrt{6} \\ 2/\sqrt{6} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{3}. \quad (438)$$

7.4 Consequenties van een meting

In het volgende lopen we in gedachten door het meetproces aan een kwantummechanisch systeem met een spin- $\frac{1}{2}$ deeltje. Het idee is om in concrete termen kennis te maken met enkele van de abstracte concepten in de theorie. We beginnen met een deeltje in de toestand α . Het deeltje bevindt zich dus in een 'spin-up' toestand. Als iemand ons zou vragen: "Wat is de z -component van het spinimpulsmoment van het deeltje?", dan kunnen we zonder te aarzelen antwoorden: $+\hbar/2$. We weten zeker dat een meting van s_z met zekerheid deze waarde zal opleveren. Maar stel nu dat onze classicus in plaats daarvan vraagt, "Wat is de x -component van het spinimpulsmoment van dat deeltje?" We zijn verplicht te antwoorden: als je s_x meet,

heb je een kans van 50-50 procent om of $\hbar/2$, om of $-\hbar/2$ te vinden. Als onze ondervrager een klassiek fysicus of een zogenaamde 'realist' is, dan zal hij dit niet als een bevredigend antwoord beschouwen. Je kunt dan een reactie krijgen als, "Probeer je me nu te vertellen dat je *niet* weet wat de echte toestand van het deeltje is?". In tegendeel, ik weet *precies* wat de toestand van het deeltje is, namelijk α . "Maar hoe kan het dan, dat je me niet kunt vertellen wat de x -component van de spin is?" Omdat het eenvoudig nog geen bepaalde x -component heeft. Dat kan ook niet zo zijn, want als zowel s_x als s_z precies bekend zijn, dan zou de onzekerheidsrelatie (413) geschonden zijn.

Op dit punt aangeland is onze uitdager het beu en grijpt de apparatuur en *meet* de x -component van de spin. Stel je nu voor dat hij de waarde $+\hbar/2$ meet. "Ha!", roept hij triomfantelijk uit, "Je hebt gelogen!". Dit deeltje heeft een precies bepaalde waarde voor s_x , het is $+\hbar/2$. Jazeker, dat heeft het *nu*, maar dat bewijst nog niet dat het deze waarde *had*, voordat jij je meting uitvoerde. "Je begint nu duidelijk te zeuren. Wat is er trouwens met je onzekerheidsrelatie gebeurd? Ik weet nu zowel s_x als s_z ." Het spijt me, maar dat weet je *niet*: gedurende je meting, heb je de toestand van het deeltje veranderd. Het is nu in de toestand $\alpha^{(x)}$. Je weet nu wel de waarde van s_x , maar je weet de waarde van s_z niet meer. "Nee hoor, ik was uitermate voorzichtig om het deeltje niet te verstoren toen ik s_x aan het meten was." Goed dan, je gelooft me niet. Waarom controleer je het niet: meet s_z en zie wat je krijgt. (hij kan nu natuurlijk $+\hbar/2$ vinden en dan staan we echt voor schut - maar als we dit hele scenario blijven herhalen, dan zal hij in de helft van de gevallen $-\hbar/2$ vinden).

Voor een gewone man, een filosoof, of een klassiek fysicus, zal een uitspraak als "dit deeltje heeft geen precies gedefinieerde positie" (of impuls, of x -component van het spinimpulsmoment, of wat dan ook) vaag klinken, incompetent zelfs. Maar het is geen van alle. Het is een direct gevolg van de axioma's van de kwantumfysica.

7.5 Meting in een willekeurige richting

Tenslotte beschouwen we de eigenwaarden en eigenfuncties van een component van de spin-operator \mathbf{s} in de richting van een eenheidsvector $\hat{\mathbf{n}}$. Dit komt neer op het oplossen van de eigenwaardenvergelijking

$$\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{s} |\chi\rangle = \frac{1}{2} \hbar \lambda |\chi\rangle. \quad (439)$$

Ter vereenvoudiging nemen we aan dat $\hat{\mathbf{n}}$ in het (x, z) -vlak ligt en dat $(\sin \theta, 0, \cos \theta)$ de componenten zijn van $\hat{\mathbf{n}}$, met $0 \leq \theta \leq \pi$ en

$$\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{s} = s_x \sin \theta + s_z \cos \theta. \quad (440)$$

Gebruik maken van de Pauli-matrices levert

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}. \quad (441)$$

Bovenstaande vergelijking kan eenvoudig worden opgelost. We vinden de equivalente vergelijkingen

$$\begin{aligned} a_1 \cos \theta + a_2 \sin \theta &= \lambda a_1 \\ a_1 \sin \theta - a_2 \cos \theta &= \lambda a_2. \end{aligned} \quad (442)$$

Elk van deze vergelijkingen geeft een uitdrukking voor de verhouding a_1/a_2 en het is eenvoudig na te gaan dat de vergelijkingen enkel consistent zijn als geldt dat $\lambda = \pm 1$. De eigenwaarden

van $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{s}$ zijn dus $\pm \frac{1}{2}\hbar$ en hiermee zijn ze hetzelfde¹⁷ als die van s_z . We vinden de relaties

$$\begin{aligned} a_1 \sin \frac{\theta}{2} &= a_2 \cos \frac{\theta}{2} && \text{voor } \lambda = +1 \\ a_1 \cos \frac{\theta}{2} &= -a_2 \sin \frac{\theta}{2} && \text{voor } \lambda = -1. \end{aligned} \quad (443)$$

De normalisatieconditie $|a_1|^2 + |a_2|^2$ leidt tot de genormeerde eigenvectoren

$$\begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad \text{en} \quad \begin{pmatrix} -\sin \frac{\theta}{2} \\ \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad (444)$$

voor $\lambda = +1$ en $\lambda = -1$ respectievelijk. De willekeurige fasefactor in elk van deze eigenvectoren is zodanig gekozen dat voor $\theta = 0$ (corresponderend met $\hat{\mathbf{n}}$ in de richting van de z -as) de vectoren samenvallen met de eigenvectoren α en β .

We duiden de eigenkets van $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{s}$ met eigenwaarden $\pm \frac{1}{2}\hbar$ aan met $|\hat{\mathbf{n}}\pm\rangle$, en dan vinden we

$$\begin{aligned} |\hat{\mathbf{n}}+\rangle &= \cos \frac{\theta}{2} |\alpha\rangle + \sin \frac{\theta}{2} |\beta\rangle \\ |\hat{\mathbf{n}}-\rangle &= -\sin \frac{\theta}{2} |\alpha\rangle + \cos \frac{\theta}{2} |\beta\rangle. \end{aligned} \quad (445)$$

Uit bovenstaande vergelijking kan men eenvoudig de waarschijnlijkheid $P(\hat{\mathbf{z}}, \hat{\mathbf{n}}+)$ afleiden dat een meting van de spincomponent $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{s}$ van een deeltje in de toestand α (dus met spin parallel aan de eenheidsvector $\hat{\mathbf{z}}$ in de richting van de positieve z -as) het resultaat $+\frac{1}{2}\hbar$ oplevert. Deze waarschijnlijkheid kan verkregen worden door de expansie van $|\alpha\rangle$ te beschouwen in termen van de orthonormale spin-eigen toestanden $|\hat{\mathbf{n}}\pm\rangle$ en wordt gegeven door $|\langle \hat{\mathbf{n}}+ | \alpha \rangle|^2$. We vinden

$$P(\hat{\mathbf{z}}, \hat{\mathbf{n}}+) = \cos^2 \frac{\theta}{2}. \quad (446)$$

7.6 Samenstellen van impulsmomenten

Stel dat we een systeem van twee spin-1/2 deeltjes hebben - bijvoorbeeld twee neutronen. Elk van deze deeltjes kan spin omhoog of spin omlaag hebben. Er zijn dus vier mogelijkheden,

$$\uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow, \quad (447)$$

waarbij de eerste pijl refereert naar neutron 1 en de tweede naar neutron nummer 2. De vraag is nu "wat is het totale impulsmoment van dit systeem?". Stel dat

$$\mathbf{S} \equiv \mathbf{S}^{(1)} + \mathbf{S}^{(2)}. \quad (448)$$

Elk van de vier samengestelde toestanden is een eigentoestand van S_z - de z -componenten kunnen eenvoudig worden opgeteld,

$$\begin{aligned} S_z \chi_1 \chi_2 &= (S_z^{(1)} + S_z^{(2)}) \chi_1 \chi_2 = (S_z^{(1)} \chi_1) \chi_2 + \chi_1 (S_z^{(2)} \chi_2) \\ &= (\hbar m_1 \chi_1) \chi_2 + \chi_1 (\hbar m_2 \chi_2) = \hbar(m_1 + m_2) \chi_1 \chi_2, \end{aligned} \quad (449)$$

(merk op dat $\mathbf{S}^{(1)}$ enkel op χ_1 werkt en $\mathbf{S}^{(2)}$ enkel op χ_2). Dus m (het kwantumgetal voor het samengestelde systeem) is gelijk aan $m_1 + m_2$,

$$\begin{aligned} \uparrow\uparrow: & m = 1; \\ \uparrow\downarrow: & m = 0; \\ \downarrow\uparrow: & m = 0; \\ \downarrow\downarrow: & m = -1; \end{aligned} \quad (450)$$

¹⁷Dat hadden we ook meteen kunnen bedenken als we hadden ingezien dat er tussen verschillende richtingen niets te kiezen valt. Daarom heeft de component van \mathbf{s} in elke willekeurige richting de eigenwaarden $\pm \frac{1}{2}\hbar$.

Op het eerste gezicht lijkt dit niet ok: m dient in integerstappen, van $-s$ to $+s$ te veranderen. Het lijkt erop dat $s = 1$, maar er is een extra toestand met $m = 0$. Er zijn drie toestanden met $s = 1$ en (in de notatie $|sm\rangle$),

$$\left\{ \begin{array}{l} |1\ 1\rangle = \uparrow\uparrow \\ |1\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) \\ |1\ -1\rangle = \downarrow\downarrow \end{array} \right\} \quad s = 1 \quad (\text{triplet}). \quad (451)$$

Het bovenstaande wordt de *triplettoestand* genoemd. Verder is er nog een orthogonale toestand met $m = 0$ en $s = 0$,

$$\left\{ |0\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) \right\} \quad s = 0 \quad (\text{singlet}). \quad (452)$$

Dit is de zogenaamde *singlettoestand*. We zien dus dat een combinatie van twee spin-1/2 deeltjes een totale spin van 1 of 0 kunnen dragen, afhankelijk van het feit of ze een triplet- of een singlettoestand bezetten.

8 TIJDAFHANKELIJKE STORINGSREKENING

8.1 Inleiding

Tot nu toe hebben we steeds aangenomen dat de potentiële energie niet van de tijd afhangt, $V(\mathbf{r}, t) = V(\mathbf{r})$. In dat geval kunnen we de tijdafhankelijke Schrödingervergelijking, $H\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$, oplossen door scheiding van variabelen, $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar}$, waarbij $\psi(\mathbf{r})$ dan voldoet aan de tijdonafhankelijke Schrödingervergelijking, $H\psi = E\psi$. Omdat de tijdafhankelijkheid van Ψ volledig verzorgd wordt door de exponentiële factor, $e^{-iEt/\hbar}$, die wegvalt als we de fysisch relevante grootte $|\Psi|^2$ construeren, zijn alle waarschijnlijkheden en verwachtingswaarden constant in de tijd. We kunnen natuurlijk lineaire combinaties van deze stationaire toestanden vormen, maar ook dan zijn de mogelijke waarden voor de energie en de bijbehorende waarschijnlijkheden constant.

Als we overgaan van één energieniveau naar een ander willen accommoderen, dan dienen we een tijdafhankelijke potentiaal te introduceren. We schrijven de hamiltoniaan als, $H = H_0 + H'(t)$. Als het tijdafhankelijke deel van de hamiltoniaan, $H'(t)$, klein is ten opzichte van het tijdonafhankelijke deel, H_0 , dan kunnen we tijdafhankelijke storingsrekening toepassen. Hierdoor krijgen we meer inzicht in het proces van *kwantumsprongen*.

8.2 Twee-niveaus systemen

Stel dat er slechts twee toestanden zijn voor een niet-verstoord systeem, ψ_a en ψ_b . Beide zijn eigentoestanden van de niet-verstoorde hamiltoniaan H_0 ,

$$H_0\psi_a = E_a\psi_a \quad \text{en} \quad H_0\psi_b = E_b\psi_b, \quad (453)$$

en ze zijn orthonormaal,

$$\langle \psi_a | \psi_b \rangle = \delta_{ab}. \quad (454)$$

Als er geen verstoring optreedt, dan is de totale golf functie een superpositie en men vindt

$$\Psi(t) = c_a\psi_a e^{-iE_a t/\hbar} + c_b\psi_b e^{-iE_b t/\hbar}. \quad (455)$$

Hierbij is $|c_a|^2$ de waarschijnlijkheid dat het deeltje zich in toestand ψ_a bevindt. Uit de normering van $\Psi(t)$ volgt dat

$$|c_a|^2 + |c_b|^2 = 1. \quad (456)$$

8.3 Het verstoorde systeem

Als we de storingsterm $H'(t)$ aanzetten, zal $\Psi(t)$ veranderen. Deze golf functie kan echter nog steeds worden geschreven als een lineaire combinatie van de complete verzameling ψ_a en ψ_b . Het verschil is echter dat de coëfficiënten een functie van de tijd worden. We vinden

$$\Psi(t) = c_a(t)\psi_a e^{-iE_a t/\hbar} + c_b(t)\psi_b e^{-iE_b t/\hbar}. \quad (457)$$

We dienen nu $c_a(t)$ en $c_b(t)$ te bepalen. Stel dat we beginnen met $c_a(0) = 1$ en $c_b(0) = 0$ en enige tijd later vinden we $c_a(t_1) = 0$ en $c_b(t_1) = 1$, dan heeft het systeem een overgang van ψ_a naar ψ_b gemaakt.

We kunnen $c_a(t)$ en $c_b(t)$ bepalen door van $\Psi(t)$ te eisen dat het voldoet aan de tijdafhankelijke Schrödingervergelijking,

$$H\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}, \quad \text{met} \quad H = H_0 + H'(t). \quad (458)$$

Invullen van vergelijking (457) in (458) levert¹⁸

$$\begin{aligned} & c_a [H_0 \psi_a] e^{-iE_a t/\hbar} + c_b [H_0 \psi_b] e^{-iE_b t/\hbar} + c_a [H' \psi_a] e^{-iE_a t/\hbar} + c_b [H' \psi_b] e^{-iE_b t/\hbar} \\ &= i\hbar \left[\dot{c}_a \psi_a e^{-iE_a t/\hbar} + \dot{c}_b \psi_b e^{-iE_b t/\hbar} + c_a \psi_a \left(-\frac{iE_a}{\hbar} \right) e^{-iE_a t/\hbar} + c_b \psi_b \left(-\frac{iE_b}{\hbar} \right) e^{-iE_b t/\hbar} \right]. \end{aligned} \quad (459)$$

Tengevolge van vergelijking (453) vallen de eerste twee termen links weg tegen de laatste twee termen rechts en vinden we

$$c_a [H' \psi_a] e^{-iE_a t/\hbar} + c_b [H' \psi_b] e^{-iE_b t/\hbar} = i\hbar \left[\dot{c}_a \psi_a e^{-iE_a t/\hbar} + \dot{c}_b \psi_b e^{-iE_b t/\hbar} \right]. \quad (460)$$

We kunnen \dot{c}_a weer op de standaard manier isoleren: neem het inproduct met ψ_a en maak gebruik van de orthogonaliteit van ψ_a en ψ_b . We vinden dan

$$c_a \langle \psi_a | H' | \psi_a \rangle e^{-iE_a t/\hbar} + c_b \langle \psi_a | H' | \psi_b \rangle e^{-iE_b t/\hbar} = i\hbar \dot{c}_a \langle \psi_a | \psi_a \rangle e^{-iE_a t/\hbar}. \quad (461)$$

Ter afkorting definiëren we

$$H'_{ij} \equiv \langle \psi_i | H' | \psi_j \rangle. \quad (462)$$

Merk op dat de hermiticiteit van H' ervoor zorgt dat $H'_{ji} = (H'_{ij})^*$. We vermenigvuldigen vervolgens met $-(i/\hbar)e^{iE_a t/\hbar}$ en concluderen dat

$$\dot{c}_a = -\frac{i}{\hbar} \left[c_a H'_{aa} + c_b H'_{ab} e^{-i(E_b - E_a)t/\hbar} \right]. \quad (463)$$

Op dezelfde manier kunnen we met het inproduct met ψ_b de term \dot{c}_b eruit distilleren,

$$c_a \langle \psi_b | H' | \psi_a \rangle e^{-iE_a t/\hbar} + c_b \langle \psi_b | H' | \psi_b \rangle e^{-iE_b t/\hbar} = i\hbar \dot{c}_b \langle \psi_b | \psi_b \rangle e^{-iE_b t/\hbar} \quad (464)$$

en dus

$$\dot{c}_b = -\frac{i}{\hbar} \left[c_b H'_{bb} + c_a H'_{ba} e^{i(E_b - E_a)t/\hbar} \right]. \quad (465)$$

Vergelijkingen (463) en (465) bepalen $c_a(t)$ en $c_b(t)$. Samen zijn ze volledig equivalent aan de tijdafhankelijke Schrödingervergelijking van het twee-niveaus systeem. In het algemeen zijn de diagonale elementen van H' gelijk aan nul, $H'_{aa} = H'_{bb} = 0$. In dat geval vinden we als oplossingen

$$\dot{c}_a = -\frac{i}{\hbar} H'_{ab} e^{-i\omega_0 t/\hbar} c_b \quad \text{en} \quad \dot{c}_b = -\frac{i}{\hbar} H'_{ba} e^{-i\omega_0 t/\hbar} c_a, \quad (466)$$

met

$$\omega_0 \equiv \frac{E_b - E_a}{\hbar}. \quad (467)$$

We nemen aan dat $E_b \geq E_a$ en dat $\omega_0 \geq 0$.

8.3.1 Tijdafhankelijke storingsrekening

Het resultaat gegeven in vergelijking (466) is exact en er is geen aanname gemaakt over de grootte van de verstoring. Echter, als H' klein is, dan kunnen we vergelijking (466) oplossen met een stapsgewijze benaderingsmethode. Stel dat het deeltje begint in de laagste toestand, met $c_a(0) = 1$ en $c_b(0) = 0$. Als er helemaal geen verstoring zou zijn, dan zou dit voor altijd de toestand blijven.

¹⁸Merk op dat we met de notatie bedoelen $\dot{c} = dc/dt$.

Nulde-orde:

$$c_a^{(0)}(t) = 1, \quad c_b^{(0)}(t) = 0. \quad (468)$$

Teneinde de eerste-orde benadering te berekenen vullen we deze waarden in in het rechterlid van vergelijking (466).

Eerste-orde:

$$\begin{aligned} \frac{dc_a}{dt} &= 0 \Rightarrow c_a^{(1)}(t) = 1; \\ \frac{dc_b}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} H'_{ba} e^{i\omega_0 t} \Rightarrow c_b^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t H'_{ba}(t') e^{i\omega_0 t'} dt'. \end{aligned} \quad (469)$$

Vervolgens vullen we deze vergelijkingen weer in in het rechterlid en vinden de tweede-orde benadering:

Tweede-orde:

$$\begin{aligned} \frac{dc_a}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} H'_{ab} e^{-i\omega_0 t} \left(-\frac{i}{\hbar} \right) \int_0^t H'_{ba}(t') e^{i\omega_0 t'} dt' \\ c_a^{(2)}(t) &= 1 - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t H'_{ab}(t') e^{-i\omega_0 t'} \left[\int_0^{t'} H'_{ba}(t'') e^{i\omega_0 t''} dt'' \right] dt', \end{aligned} \quad (470)$$

terwijl c_b onveranderd blijft, $c_b^{(2)}(t) = c_b^{(1)}(t)$. Merk op dat met deze notatie $c_a^{(2)}(t)$ de nulde-orde term bevat.

In principe kunnen we deze procedure oneindig vaak herhalen om de precisie te vergroten.

8.3.2 Sinusvormige verstoringen

Stel dat de verstoring een sinusvormige tijdafhankelijkheid heeft, $H'(\mathbf{r}, t) = V(\mathbf{r}) \cos \omega t$, zodat $H'_{ab} = V_{ab} \cos \omega t$ met $V_{ab} \equiv \langle \psi_a | V | \psi_b \rangle$. We nemen aan dat de diagonale matrixelementen weer nul zijn. In eerste-orde storingsrekening gaat vergelijking (469) nu over in

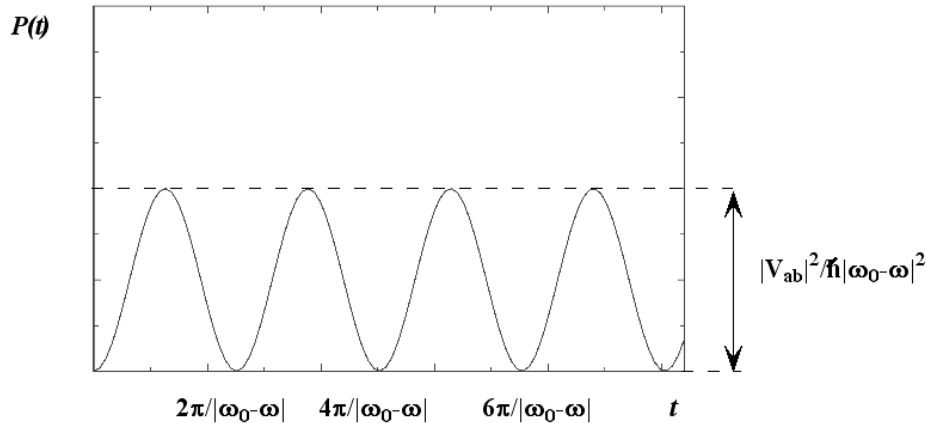
$$c_b(t) \approx -\frac{i}{\hbar} V_{ba} \int_0^t \cos(\omega t') e^{i\omega_0 t'} dt' = -\frac{iV_{ba}}{2\hbar} \int_0^t \left[e^{i(\omega_0+\omega)t'} + e^{i(\omega_0-\omega)t'} \right] dt' \quad (471)$$

en er geldt als eindresultaat

$$c_b(t) \approx -\frac{V_{ba}}{2\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_0+\omega)t} - 1}{\omega_0 + \omega} + \frac{e^{i(\omega_0-\omega)t} - 1}{\omega_0 - \omega} \right]. \quad (472)$$

We kunnen deze uitdrukking vereenvoudigen als we enkel naar storingsfrequenties, ω , kijken die dicht bij de overgangsfrequentie, ω_0 , liggen. In dat geval domineert de tweede term in vergelijking (472). Specifiek nemen we aan dat $\omega_0 + \omega \gg |\omega_0 - \omega|$. Dit vormt geen ernstige beperking, omdat verstoringen bij deze andere frequenties een verwaarloosbare waarschijnlijkheid hebben om een overgang te induceren. We vinden dan

$$c_b(t) \approx -\frac{V_{ba}}{2\hbar} \frac{e^{i(\omega_0-\omega)t/2}}{\omega_0 - \omega} \left[e^{i(\omega_0-\omega)t/2} - e^{-i(\omega_0-\omega)t/2} \right] = -i \frac{V_{ba}}{\hbar} \frac{\sin [(\omega_0 - \omega)t/2]}{\omega_0 - \omega} e^{i(\omega_0-\omega)t/2}. \quad (473)$$



Figuur 33: Overgangswaarschijnlijkheid als functie van de tijd voor een sinusvormige verstoring.

De overgangswaarschijnlijkheid - de waarschijnlijkheid dat een deeltje dat zich initieel in toestand ψ_a bevindt en een tijd t later wordt aangetroffen in toestand ψ_b - is

$$P_{a \rightarrow b}(t) = |c_b(t)|^2 \approx \frac{|V_{ba}|^2 \sin^2[(\omega_0 - \omega)t/2]}{\hbar^2 (\omega_0 - \omega)^2}. \quad (474)$$

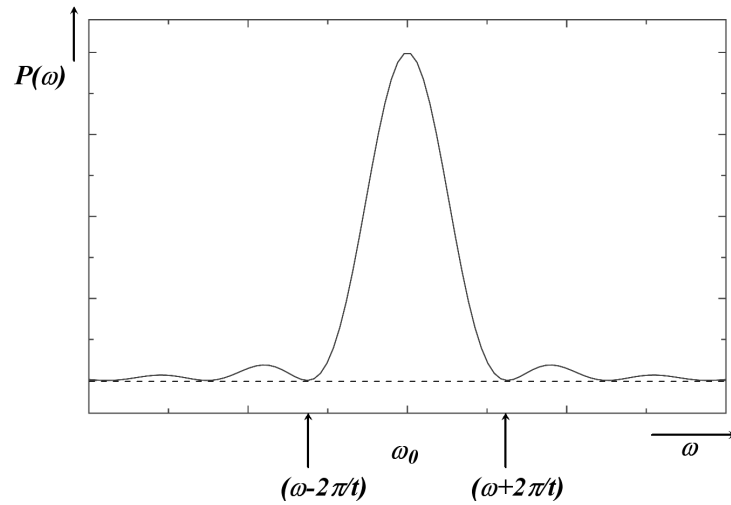
Het is opmerkelijk dat als functie van de tijd, de overgangswaarschijnlijkheid sinusvormig oscilleert. Dit is aangegeven in Fig. 33. Eerst gaat de waarschijnlijkheid naar een maximum, $|V_{ab}|^2/\hbar^2(\omega_0 - \omega)^2$, dat trouwens noodzakelijkerwijs behoorlijk kleiner is dan 1, anders zou immers de verstoring niet klein zijn, om daarna weer naar nul te gaan. Als je je kansen om een overgang te induceren, wilt maximaliseren, dan moet je de verstoring niet continu aan laten staan. Je kunt hem beter uitschakelen na een tijd $\pi/|\omega_0 - \omega|$. Dit flip-flop gedrag is geen artifact van storingsrekening - het gebeurt ook in een exacte beschrijving!

De waarschijnlijkheid om een overgang te induceren is het grootst als de aangelegde frequentie dicht bij de 'natuurlijke' frequentie ω_0 is. Dit wordt getoond in Fig. 34, waar $P_{a \rightarrow b}$ geplot is als functie van de frequentie ω . De piek heeft een hoogte $(|V_{ab}|t/2\hbar)^2$ en een breedte $4\pi/t$. De piek wordt dus hoger en smaller naarmate de tijd voortschrijdt (merk op dat dit resultaat slechts geldig is voor relatief kleine tijden t , vanwege de toepasbaarheid van storingsrekening).

8.4 Emissie en absorptie van straling

8.4.1 Elektromagnetische golven

Een elektromagnetische golf bestaat uit transversaal, dus loodrecht gericht op de bewegingsrichting, dit wil zeggen loodrecht op de onderling loodrecht oscillerende elektrische en magnetische velden. Een atoom in de buurt van een dergelijke passerende lichtgolf reageert primair op de elektrische component. Als de golflengte groot is ten opzichte van de grootte van het atoom, dan kunnen we de ruimtelijke uitgebreidheid van het veld verwaarlozen. Dit is voor zichtbaar licht met een typische golflengte van 5000 \AA het geval, want een atoom heeft een grootte in de orde van 1 \AA . Het atoom staat in dat geval bloot aan een sinusvormig oscillerend elektrisch veld, $\mathbf{E} = E_0 \cos(\omega t)\mathbf{k}$, als de golf gepolariseerd is in de z -richting. De hamiltoniaan die de storing



Figuur 34: Overgangswaarschijnlijkheid als functie van de frequentie van de sinusvormige verstoring.

beschrijft is dan $H' = -qE_0z \cos(\omega t)$, met q de lading van het elektron. Er geldt dan

$$H'_{ba} = -\mathcal{P}E_0 \cos(\omega t), \quad \text{met} \quad \mathcal{P} \equiv q \langle \psi_b | z | \psi_a \rangle. \quad (475)$$

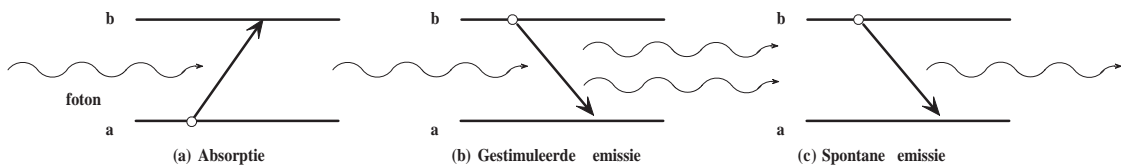
Typisch is ψ een even of oneven functie van z en in beide gevallen is $z|\psi|^2$ oneven, en zal de integraal nul opleveren. Dit bevestigt onze gebruikelijke aanname dat de diagonale matrixelementen van H' gelijk aan nul zullen zijn. De interactie van licht met materie wordt dus beheerst door precies de soort storingsrekening die we in de vorige paragraaf bestudeerd hebben, met $V_{ba} = -\mathcal{P}E_0$.

8.4.2 Absorptie, gestimuleerde emissie, en spontane emissie

Stel een atoom bevindt zich in de laagste toestand ψ_a en we schijnen nu gepolariseerd, monochromatisch licht op dit atoom. De waarschijnlijkheid dat het atoom een overgang maakt naar de hoogste toestand ψ_b wordt gegeven door vergelijking (474). Vanwege $V_{ba} = -\mathcal{P}E_0$ vinden we de uitdrukking

$$P_{a \rightarrow b}(t) = \left(\frac{|\mathcal{P}|E_0}{\hbar} \right)^2 \frac{\sin^2[(\omega_0 - \omega)t/2]}{(\omega_0 - \omega)^2}. \quad (476)$$

In dit proces absorbeert het atoom energie $E_b - E_a = \hbar\omega_0$ van het elektromagnetische veld en we zeggen dat het atoom een foton geabsorbeerd heeft (zie Fig. 35). We kunnen de afleiding



Figuur 35: Drie manieren waarop licht met atomen kan wisselwerken: (a) absorptie, (b) gestimuleerde emissie, (c) spontane emissie.

herhalen voor een atoom dat begint in de hoogste toestand en dat vervolgens vervalt naar de

laagste toestand. De waarschijnlijkheid voor die overgang is dan

$$P_{b \rightarrow a}(t) = \left(\frac{|\mathcal{P}|E_0}{\hbar} \right)^2 \frac{\sin^2 [(\omega_0 - \omega)t/2]}{(\omega_0 - \omega)^2}. \quad (477)$$

Het resultaat is precies hetzelfde en dat is opmerkelijk: als een atoom in een aangeslagen toestand is en we schijnen er licht op, dan is de overgangswaarschijnlijkheid even groot als die voor een overgang van de grondtoestand naar de aangeslagen toestand. Dit proces heet *gestimuleerde emissie* en werd voor het eerst door Einstein ontdekt.

In het geval van gestimuleerde emissie verkrijgt het elektromagnetische veld een energie $\hbar\omega_0$ van het atoom. Er komt één foton in, maar er komen twee fotonen uit: het originele foton dat de overgang induceerde en een ander foton van de overgang zelf. We zien dus dat we hier een principe voor het versterken van licht hebben, want als ik een vat atomen heb, die zich allemaal in de aangeslagen toestand bevinden, en ik schijn daar één foton op, dan veroorzaakt dit een kettingreactie van uitgaande fotonen, allemaal met dezelfde frequentie en allemaal op hetzelfde moment (en dus allemaal). Op dit principe berust de werking van een *laser*. Hierbij is het essentieel om de meerderheid van de atomen in een aangeslagen toestand te krijgen. Dit wordt *populatie inversie* genoemd.

Naast absorptie en gestimuleerde emissie is er een derde mechanisme voor de interactie van licht met materie: *spontane emissie*. Hierbij gaat een atoom van een aangeslagen toestand over naar de grondtoestand en zendt in het proces een foton uit. Er is geen noodzaak voor een extern elektromagnetisch veld om de overgang te initiëren. Dit mechanisme vormt de grondslag voor de normale deëxcitatie van aangeslagen atomen. Op het eerste gezicht is het verre van duidelijk waarom spontane emissie op zou treden. Als het atoom zich in een stationaire toestand bevindt, ook al is dit een aangeslagen toestand, en er is geen externe verstoring, dan zou het voor altijd in die aangeslagen toestand moeten blijven. En dat is ook zo, als er echt geen externe verstoringen zouden zijn. Echter in de kwantumelektrodynamica zijn de velden nooit gelijk aan nul, zelfs niet in de grondtoestand. Er is altijd een nulpuntsenergie en de hiermee corresponderende elektromagnetische straling is voldoende om spontane emissie te initiëren.

8.4.3 Incoherente verstoringen

De energiedichtheid van een elektromagnetische golf wordt gegeven door $u = \frac{1}{2}\epsilon_0 E_0^2$, met E_0 de amplitude van het elektrische veld. De overgangswaarschijnlijkheid gegeven in vergelijking (477) is evenredig met de energiedichtheid van de velden,

$$P_{b \rightarrow a}(t) = \frac{2u}{\epsilon_0 \hbar^2} |\mathcal{P}|^2 \frac{\sin^2 [(\omega_0 - \omega)t/2]}{(\omega_0 - \omega)^2}. \quad (478)$$

Bovenstaand resultaat geldt echter alleen voor een monochromatische verstoring, die uit een enkele frequentie ω bestaat. In veel toepassingen wordt het atoom blootgesteld aan elektromagnetische golven die een heel spectrum van frequenties hebben. In dat geval geldt $u \rightarrow \rho(\omega)d\omega$, waarbij $\rho(\omega)d\omega$ de energiedichtheid in het frequentie gebied $d\omega$ is. De overgangswaarschijnlijkheid neemt dan de volgende vorm aan,

$$P_{b \rightarrow a}(t) = \frac{2u}{\epsilon_0 \hbar^2} |\mathcal{P}|^2 \int_0^\infty \rho(\omega) \left\{ \frac{\sin^2 [(\omega_0 - \omega)t/2]}{(\omega_0 - \omega)^2} \right\} d\omega. \quad (479)$$

In het algemeen zal de term tussen de accoladen scherp gepiekt zijn rond de frequentie ω_0 , terwijl $\rho(\omega)$ een relatief brede verdeling heeft. In dat geval mogen we $\rho(\omega)$ vervangen door $\rho(\omega_0)$ en dit buiten de integraal halen. We vinden

$$P_{b \rightarrow a}(t) = \frac{2u|\mathcal{P}|^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \rho(\omega_0) \int_0^\infty \left\{ \frac{\sin^2 [(\omega_0 - \omega)t/2]}{(\omega_0 - \omega)^2} \right\} d\omega. \quad (480)$$

Als we de variabelen veranderen in $x \equiv (\omega_0 - \omega)t/2$ en de integraalgrenzen vervangen door $x = \pm\infty$ (de integraal is toch praktisch gelijk aan nul in dat gebied), vinden we een standaardvorm voor de bepaalde integraal,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi. \quad (481)$$

We vinden hiermee

$$P_{b \rightarrow a}(t) \approx \frac{\pi |\mathcal{P}|^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \rho(\omega_0) t. \quad (482)$$

De overgangswaarschijnlijkheid is evenredig met t . Het bizarre ‘flip-flop’ gedrag van een monochromatische verstoring is ‘verwaterd’ nu we het systeem aanslaan met een incoherent spectrum van frequenties. In het bijzonder is de *overgangssnelheid*, $R \equiv dP/dt$ nu een constante,

$$R_{b \rightarrow a}(t) \approx \frac{\pi}{\epsilon_0 \hbar^2} |\mathcal{P}|^2 \rho(\omega_0). \quad (483)$$

Tot nu toe hebben we aangenomen dat de versturende golf invalt langs de y -richting en gepolariseerd is langs de z -richting. Voor een atoom dat zich in een ‘bad’ van fotonen bevindt, die van alle kanten komen en alle mogelijke polarisaties hebben, vinden we

$$R_{b \rightarrow a}(t) \approx \frac{\pi}{3\epsilon_0 \hbar^2} |\mathcal{P}|^2 \rho(\omega_0). \quad (484)$$

Dit is de overgangssnelheid voor gestimuleerde emissie van toestand b naar a onder invloed van incoherente, ongepolariseerd licht, dat van alle kanten invalt. Hierbij is \mathcal{P} het matrixelement van het elektrisch dipoolmoment tussen de twee toestanden en $\rho(\omega_0)$ is de energiedichtheid van de velden, per eenheid frequentie, berekend voor $\omega_0 = (E_b - E_a)/\hbar$.

8.4.4 Spontane emissie

Stel dat we een vat atomen hebben, waarvan er zich N_a in de grondtoestand bevinden en N_b in de aangeslagen toestand. We noemen A de snelheid voor spontane emissie, zodat het aantal deeltjes dat de aangeslagen toestand verlaat ten gevolge hiervan, gelijk is aan $N_b A$. De overgangssnelheid voor gestimuleerde emissie noemen we $B_{ba} \rho(\omega_0)$ en wordt gegeven door vergelijking (484). Deze snelheid is evenredig met de energiedichtheid van het elektromagnetische veld. Het aantal deeltjes dat per seconde de aangeslagen toestand verlaat door gestimuleerde emissie is dus $N_b B_{ba} \rho(\omega_0)$. De snelheid van absorptie is ook evenredig met $\rho(\omega_0)$ en we noemen het $N_a B_{ab} \rho(\omega_0)$. Er geldt

$$\frac{dN_b}{dt} = -N_b A - N_b B_{ba} \rho(\omega_0) + N_a B_{ab} \rho(\omega_0). \quad (485)$$

De afgeleide is gelijk aan nul als er evenwicht heerst en we vinden dan

$$\rho(\omega_0) = \frac{A}{(N_a/N_b) B_{ab} - B_{ba}}. \quad (486)$$

Als we nu verder de Boltzmann statistiek en de stralingswet van Planck beschouwen, kunnen we concluderen dat de overgangssnelheid voor *spontane* emissie gelijk is aan

$$A = \frac{\omega^3 |\mathcal{P}|^2}{3\pi \epsilon_0 \hbar c^3}. \quad (487)$$

8.4.5 Levensduur van een aangeslagen toestand

Vergelijking (487) geeft de overgangssnelheid voor spontane emissie. Stel nu dat we een vat atomen hebben, waarvan er zich $N_b(t)$ in de aangeslagen toestand bevinden. Ten gevolge van spontane emissie zal het aantal afnemen naarmate de tijd voortschrijdt. In een periode dt verliezen we een fractie $A dt$,

$$dN_b = -AN_b dt. \quad (488)$$

Als we deze vergelijking oplossen vinden we

$$N_b(t) = N_b(0)e^{-At} \quad (489)$$

en we zien dat het aantal atomen in de aangeslagen toestand exponentieel afneemt, met een tijdconstante

$$\tau = \frac{1}{A}. \quad (490)$$

We noemen dit de *levensduur* van de toestand.

8.5 De kwantum Zeno paradox

De *reductie* van de golffunctie is zonder twijfel een opzienbarend ingrediënt in de kwantumfysica. Het concept is geïntroduceerd op zuiver theoretische gronden om het feit te verklaren dan onmiddellijk herhaalde metingen hetzelfde resultaat dienen te leveren. Misra en Sudashan¹⁹ hebben in 1977 wat zij het *kwantum Zeno effect* noemen, voorgesteld als een dramatische experimentele demonstratie van de reductie van de golffunctie. Het was hun idee om een onstabiel systeem, bijvoorbeeld een atoom in een aangeslagen toestand, te nemen en dit te onderwerpen aan herhaalde metingen. Elke observatie zorgt voor een reductie van de golffunctie, waardoor de klok gereset wordt. Hierdoor is het mogelijk om het verwachte verval van het systeem naar een lagere toestand oneindig lang uit te stellen.

Stel dat een systeem begint in de aangeslagen toestand ψ_b , dat een natuurlijke levensduur τ heeft voor de overgang naar de grondtoestand ψ_a . Normaal gesproken, voor tijden die significant korter zijn dan t , volgt uit vergelijking (482) dat de overgangswaarschijnlijkheid evenredig is met t . In feite, omdat de overgangssnelheid gelijk is aan $1/\tau$, zie vergelijkingen (487) en (490), geldt

$$P_{b \rightarrow a} = \frac{t}{\tau}. \quad (491)$$

Als we een meting uitvoeren op tijdstip t , dan is de waarschijnlijkheid dat het systeem zich nog steeds in de aangeslagen toestand bevindt, gelijk aan

$$P_1(t) = 1 - \frac{t}{\tau}. \quad (492)$$

Stel nu dat we het systeem inderdaad in de aangeslagen toestand aantreffen. In dat geval reduceert de golffunctie naar ψ_b en het hele proces begint opnieuw. Als we een tweede meting uitvoeren, op tijdstip $2t$, dan is de waarschijnlijkheid om het systeem nog steeds in de aangeslagen toestand aan te treffen

$$\left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^2 \approx 1 - \frac{2t}{\tau}, \quad (493)$$

hetgeen hetzelfde is als wanneer we de meting op tijdstip t niet zouden hebben uitgevoerd. Dit is zeker wat men ook naïef zou verwachten. Als dit het hele verhaal zou zijn, dan zijn we er

¹⁹B. Misra and E.C.G. Sudashan, *J. Math. Phys.* **18**, 756 (1977).

niets mee opgeschoten door metingen aan het systeem uit te voeren. In dat geval zou er geen kwantum Zeno effect bestaan.

Het is echter zo dat voor *extreem* korte tijden, de overgangswaarschijnlijkheid niet evenredig is met t , maar met t^2 . Dit volgt uit vergelijking (479) voor kleine t en we vinden

$$P_{b \rightarrow a} = \alpha t^2. \quad (494)$$

Merk op dat we in onze afleiding om een lineaire tijdafhankelijk te krijgen, hebben aangenomen dat de functie $\sin^2(\Omega t/2)/\Omega^2$ in vergelijking (479) een scherpe piek was. Echter, de breedte van deze piek is van de orde $\Delta\omega = 4\pi/t$ en voor extreem korte t geldt deze benadering niet en gaat de integraal over in $(t^2/4) \int \rho(\omega) d\omega$. In dit geval is de waarschijnlijkheid om het systeem na twee metingen nog steeds in de aangeslagen toestand aan te treffen gelijk aan

$$(1 - \alpha t^2)^2 \approx 1 - 2\alpha t^2, \quad (495)$$

terwijl dit, wanneer we de eerste meting niet zouden hebben uitgevoerd, zou moeten zijn

$$1 - \alpha(2t)^2 \approx 1 - 4\alpha t^2. \quad (496)$$

Klaarblijkelijk heeft onze eerste meting aan het systeem op tijdstip t de netto overgangswaarschijnlijkheid naar de grondtoestand verminderd!

Het is inderdaad zo dat wanneer we n metingen uitvoeren gedurende de periode van $t = 0$ tot $t = T$ (we maken dus metingen op tijdstippen $T/n, 2T/n, 3T/n, \dots, T$), de waarschijnlijkheid om aan het eind het systeem nog steeds in de aangeslagen toestand aan te treffen, gelijk aan

$$(1 - \alpha(T/n)^2)^n \approx 1 - \frac{\alpha}{n} T^2, \quad (497)$$

en dit wordt gelijk aan 1 in de limiet $n \rightarrow \infty$. Dit betekent dat een *continu* geobserveerd onstabiel systeem nooit zal vervallen!

9 ASPECTEN VAN DE INTERPRETATIE VAN KWANTUMFYSICA

9.1 Consequenties van de meting van een observabele

We beschouwen de implicaties van het uitvoeren van een meting aan een systeem. Stel dat vóór de meting de toestand van een systeem gegeven wordt door ψ . We gaan nu een meting uitvoeren van de observabele A die wordt voorgesteld door de hermitische operator \mathbf{A} . Vóór de meting kunnen we volgens het expansietheorema de toestand van het systeem schrijven als

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n, \quad (498)$$

waarbij de toestanden ψ_n de eigentoestanden van de operator \mathbf{A} zijn.

Na het uitvoeren van de meting vinden we voor de waarde van de observabele de eigenwaarde a_n . Verder geldt dat na de meting de toestand van het systeem ψ' gegeven is door

$$\psi' = \psi_n. \quad (499)$$

We voeren nu direct na de eerste meting, een tweede meting uit van dezelfde observabele. De tijdspanne tussen de twee metingen is zo kort dat de waarde van A niet veranderd kan zijn door ofwel de tijdevolutie van het systeem volgens de Schrödingervergelijking of doordat het systeem op een of andere wijze verstoord is. In dat geval vinden we voor de waarde van A met zekerheid weer a_n .

We komen nu tot het opmerkelijke resultaat dat ten gevolge van een meting de toestand van het systeem abrupt verandert van $\psi = \sum_n c_n \psi_n$ tot $\psi' = \psi_n$. Men spreekt van de *collapse of reductie* van de golf functie.

We zien dus dat er twee soorten tijdafhankelijkheden zijn in de kwantummechanica. Voor een systeem in isolatie wordt de tijdevolutie gegeven door de Schrödingervergelijking, die een eerste-orde differentiaalvergelijking in de tijd is. Dientengevolge zal de toestand van een systeem continu evolueren in overeenstemming met vergelijking (251). Een geheel andere, discontinu tijdafhankelijkheid treedt op tijdens een meting aan het systeem. Hierbij vindt er een abrupte verandering van de golf functie plaats.

Het is niet eenvoudig om de continue tijdevolutie van de toestand van een systeem te verenigen met de abrupte verandering die optreedt wanneer er een meting wordt uitgevoerd. Een meting heeft te maken met de interactie van meetapparatuur met het systeem. Echter deze meetapparatuur is ook onderhevig aan de wetten van de kwantummechanica. We zouden dan ook het gehele systeem kunnen beschouwen, dat bestaat uit ons origineel systeem plus de meetapparatuur. Dit nieuwe systeem wordt dan weer beschreven door een ‘Grand’ Schrödingervergelijking en het is nu deze vergelijking die een *continue* tijdevolutie van het *gehele* systeem beschrijft. De vraag dringt zich dan op wat nu leidt tot de reductie van de toestand van dit gehele systeem? Komt dat doordat een waarnemer naar de meetapparatuur kijkt? Hierop bevestigend antwoorden helpt ook niet veel, want wat gebeurt er als we enkel een deel van de waarnemer beschouwen? Of een waarnemer die niet begrijpt wat hij ziet? Of wat gebeurt er wanneer een kat kijkt?

Het is duidelijk dat wanneer er een meting aan een systeem wordt uitgevoerd, de toestand abrupt verandert (een reductie). Uiteraard is het resultaat van een meting dat de situatie van waarschijnlijkheid verandert in een van zekerheid. Het is echter voor het eerst in de natuurkunde dat een meting of observatie een beslissende invloed heeft op de loop der gebeurtenissen en niet gescheiden kan worden, zoals het geval was in de klassieke fysica, van het fysische beeld. Overigens is deze plotselinge verandering van de waarschijnlijkheidsverdeling veroorzaakt door een observatie, het prototype van een kwantumsprong. Er zijn diverse pogingen ondernomen om

de conceptuele moeilijkheden op te lossen, echter geen van deze pogingen is geheel bevredigend en algemeen geaccepteerd.

9.2 Klassieke fysica en werkelijkheid

Klassieke fysica is een ontwikkeling die ongeveer driehonderd jaar geduurd heeft en die begonnen is door Galileo, Newton en anderen. In de mechanica van Newton kan materie worden voorgesteld als een aggregaat van massapunten, waarbij de toestand van elk massapunt wordt gespecificeerd door middel van zes getallen: drie coördinaten en drie snelheden. In de klassieke zienswijze heeft een deeltje een positie en snelheid en zijn deze eigenschappen reëel en definiëren de toestand van het deeltje. Als de toestand bekend is op enig tijdstip, dan kunnen alle toestanden in zowel de toekomst als het verleden berekend worden uit de bewegingswetten (bijvoorbeeld $\vec{F} = m\vec{a}$). Het bouwwerk was compleet met het werk over elektromagnetisme van Maxwell, de optica van Hertz en de statistische mechanica van Boltzmann. Al deze theorieën hebben globaal dezelfde logische structuur: er is een objectieve werkelijkheid, onafhankelijk van ons - de waarnemers -, die we door onze zintuigen kunnen waarnemen. De gebeurtenissen in deze wereld volgen een strikte causale ontwikkeling, bepaald door strikte wetten in ruimte en tijd. De ruimte en tijd waarin deze gebeurtenissen plaatsvinden zijn de absolute ruimte en tijd van Newton en identiek aan wat we gewend zijn in het dagelijkse leven.

Met causale ontwikkeling bedoelen we: stel dat we op een gegeven tijdstip complete kennis hebben van de toestand van een fysisch object (bijvoorbeeld een deeltje of een elektromagnetisch veld), dan kan de toekomstige ontwikkeling van dat object (maar ook de ontwikkeling terug in de tijd) met mathematische precisie uit de natuurwetten afgeleid worden en is exact voorspelbaar.

Het was Einstein die in 1905 een ontwikkeling op gang bracht die afweek van de logische structuur van de klassieke fysica. Teneinde het foto-elektrisch effect te verklaren nam hij aan dat licht bestaat uit kwanta en dat deze deeltjes (fotonen) elk een energie $E = h\nu$, als ook een aantal andere eigenschappen van materiële deeltjes bezitten. Dit beeld van discontinue emissie- en absorptieprocessen, alsook een discontinue verandering in het aantal fotonen, staat op gespannen voet met de klassieke theorie. Het is correct dat dergelijke discrete gebeurtenissen niet direct in strijd met de klassieke fysica hoeven te zijn. Echter, dan nemen we aan dat deze gebeurtenissen worden veroorzaakt door een bepaalde invloed, en als we deze oorzaak kennen, dan kunnen we bijvoorbeeld weer exact voorspellen op welk tijdstip de emissie van een foton zal plaatsvinden. Met de ontwikkeling van het atoommodel van Bohr in 1913 werd het echter snel duidelijk dat het exacte tijdstip van dergelijke emissies niet voorspelbaar is en dat deze ook niet worden veroorzaakt door een invloed van buiten. Het atoommodel van Bohr gaat er van uit dat:

- een atoom kan bestaan *zonder straling uit te zenden* in elk van een discrete set *stationaire toestanden* met een precies bepaalde energie, zeg E_n met $n = 0, 1, \dots$;
- een atoom kan enkel straling uitzenden en absorberen als er een transitie plaatsvindt tussen deze stationaire toestanden. De frequentie van de straling wordt gegeven door

$$h\nu_{if} = E_i - E_f \quad (\text{frequentieconditie van Bohr}). \quad (500)$$

Hierbij zijn E_i en E_f de energie van de begin- en eindtoestand die betrokken is in de transitie.

- Er bestaat een laagste toestand, de grondtoestand van een atoom, met energie E_0 . Deze toestand is stabiel en het atoom kan in deze toestand geen straling uitzenden.

Uit de analyse van de straling van een zwart lichaam volgt dat emissie en absorptie *spontaan* optreden. Verder kwam men tot de conclusie dat wanneer atomen in een aangeslagen toestand

met energie E_n komen, de verblijftijden in deze toestand een *waarschijnlijkheidsverdeling* volgen. Enkel de gemiddelde verblijftijd, gemeten voor een groot aantal identieke atomen in dezelfde aangeslagen toestand, is bepaald en is een karakteristieke eigenschap van een atoom in de desbetreffende aangeslagen toestand.

Dit was voor het eerst in de natuurkunde dat statistische beschouwingen en kansberekening optraden in de wetten die individuele fysische objecten beschrijven. Voorheen werd statistiek enkel toegepast op een verzameling van een groot aantal objecten, indien men niet geïnteresseerd was in het individuele gedrag, maar waarbij elk individueel object wel de strikte causale wetten van de klassieke mechanica volgt. We stellen de volgende feiten vast

1. Op basis van klassieke fysica is het onmogelijk te begrijpen dat in de laagste toestand van een atoom een elektron eeuwig kan rondcirkelen om een kern zonder elektromagnetische straling uit te zenden.
2. Verder kan men op basis van de klassieke fysica niet de aard van de kwantumsprongen in een dergelijk systeem begrijpen.
3. Ook de analyse van het statistische gedrag en de onvoorspelbaarheid van bijvoorbeeld het radioactieve verval van deeltjes laat geen twijfel bestaan over de realiteit van de intrinsieke onvoorspelbaarheid van de natuur.

Soms wordt het argument gebruikt dat klassieke mechanica een complete theorie is, in de zin dat geen onbekend mechanisme buiten beschouwing wordt gelaten. Het is echter zo dat kwantummechanica de klassieke mechanica bevat als een *speciaal geval*. Als we het gedrag van deeltjes beschouwen met toenemende massa, dan zullen volgens de wetten van de kwantummechanica, vanwege de ‘kleinheid’ van de constante van Planck, alle waarschijnlijkheidsverdelingen contraheren tot bijna zekerheden. Het wordt dan mogelijk om bijna scherpe waarden toe te kennen aan positie en snelheid en het gedrag van dergelijke deeltjes wordt praktisch deterministisch. Aangezien kwantummechanica dus in deze limiet een deterministische theorie wordt, en de klassieke mechanica als speciaal geval bevat, is het moeilijk zich voor te stellen dat kwantummechanica geen complete theorie zou zijn.

9.2.1 Kwantummechanica en de toestand van een systeem

Kwantummechanica heeft een nieuw concept ingevoerd met betrekking tot de toestand van een systeem. Er wordt nog steeds gesproken over deeltjes, maar niet meer over exacte posities en snelheden er van. Er wordt met toestandfuncties, $\psi(x, y, z)$, gewerkt, die bepaalde waarden hebben voor *alle* posities van een systeem. Deze toestanden geven een beschrijving van de realiteit, maar ze laten geen voorspelling toe van posities en snelheden in het verleden of in de toekomst. Er bestaan echter eenvoudige mathematische procedures die een berekening toestaan van *verwachtingswaarden* van alle metingen die men op een dergelijk systeem zou kunnen uitvoeren. Soms wordt gesteld dat kwantummechanica een berekening van de waarschijnlijkheid mogelijk maakt, dat een bepaalde *grootheid* van een systeem, zoals impuls, in een meting een bepaalde waarde heeft. Dat is echter een ongelukkige uitdrukking, want kwantummechanica spreekt niet over grootheden van een systeem. Kwantummechanica doet zelfs geen uitspraak over eventuele grootheden die een systeem zou bezitten, maar zegt in termen van waarschijnlijkheid, wat men zou kunnen vinden indien een bepaalde meting wordt uitgevoerd. Kennis van de golffunctie vertegenwoordigt de maximale kennis die men van een systeem kan hebben.

De golffunctie kan met behulp van de Schrödingervergelijking gevonden worden en op het eerste gezicht heeft deze vergelijking veel gemeen met andere klassieke veldentheorieën. De materie-golf die wordt toegekend aan het elektron ontwikkelt zich in ruimte en tijd op dezelfde causale manier

als een elektromagnetisch veld en de golfvergelijking maakt het mogelijk om toekomstige waarden op elk punt in de ruimte te voorspellen wanneer het veld op dit moment bekend is. Er zijn echter enkele belangrijke verschillen. Zo blijkt dat de golf functie in veel gevallen niet reëel, maar noodzakelijkerwijs complex is. Verder hebben we gezien, onder andere in vergelijking (255), dat golf functie van een N -deeltjes systeem beschreven wordt in een $3N$ -dimensionale ruimte, terwijl dit niet zo is voor elektromagnetische of gravitatievelden. Dit maakt het onwaarschijnlijk dat de golf functie van bijvoorbeeld een elektron een meetbaar fysisch object kan zijn. De statistische interpretatie van Born zegt dat het kwadraat van de amplitude van de golf functie de waarschijnlijkheidsverdeling van het elektron voorstelt. Dit betekent dat de baan van het elektron niet langer exact voorspelbaar is, maar enkel de waarschijnlijkheid het elektron ergens aan te treffen. We kunnen enkel een uitspraak met zekerheid doen voor een collectie van een groot aantal elektronen. We zien een drastische afwijking van het klassieke idee van determinisme en dat wordt ons opgedrongen om de twee verschijningsvormen van het elektron - golf en deeltje - te kunnen verenigen.

Stel we hebben een atoom dat zich op tijdstip $t = t_0$ in een aangeslagen toestand bevindt. Als we de Schrödingervergelijking oplossen, dan vinden we dat de golf functie geleidelijk in de tijd evolueert van die van de aangeslagen toestand naar die van de grondtoestand. Hiermee kunnen we op elk tijdstip voorspellen wat de kans is het atoom aan te treffen in de aangeslagen of in de grondtoestand. Voeren we echter op een gegeven tijdstip ($t > t_0$) een meting uit aan de toestand van het atoom, dan vinden we met een zekere waarschijnlijkheid het atoom in de grondtoestand. Deze waarschijnlijkheid om het atoom in de grondtoestand aan te treffen verandert continu. We dwingen een plotselinge verandering naar zekerheid af door het uitvoeren van een meting.

Door zijn aard en door de fysische interpretatie (als een waarschijnlijkheidsverdeling) is het duidelijk dat de golf functie zelf geen fysisch object is, maar dat het ononderscheidbaar is van het object dat bestudeerd wordt. Dit geassocieerde niet-fysische object maakt een causale ontwikkeling door totdat er een meting aan het object wordt uitgevoerd. Op dat moment stopt de causale ontwikkeling en verandert haar toestand plotseling, om daarna zich weer causaal en continu verder te ontwikkelen. Het lijkt wel of we te maken hebben met twee verschillende aspecten van een object. Eén aspect is de wereld van observaties in ruimte en tijd, waarin de objecten die bestudeerd worden meetbare posities, snelheden, *etc.* hebben. Enkel één van deze grootheden heeft een scherp gedefinieerde waarde. Het andere aspect is de golf functie die geassocieerd is met het object. We kunnen deze golf functie niet direct met apparatuur (zintuigelijk) waarnemen. Het kan enkel door onze geest begrepen worden en het is in die wereld waar de ontwikkeling causaal is. Dit projecteert zich op de wereld van gebeurtenissen in ruimte en tijd en stelt ons in staat voorspellingen (in sommige gevallen zelfs exacte voorspellingen) te doen van resultaten van metingen, die we kiezen om uit te voeren. Zo zijn er voor positie en impuls twee verschillende projecties van één en dezelfde werkelijkheid, die beide niet onderscheidbaar zijn en die beide slechts samen een complete beschrijving van het fysische object geven. De relatie die bestaat tussen positie en snelheid en tussen de causale ontwikkeling van de golf functies en de observaties, namelijk dat ze elkaar uitsluiten, is karakteristiek voor kwantummechanica en werd door Bohr *complementariteit* genoemd.

9.2.2 Kwantummechanica en leven

Bohr ging zelfs een stap verder in zijn redenering, waarbij hij de scheiding tussen dode materie en een levend organisme onderzocht. Hierbij staat de vraag centraal of beide onderhevig zijn aan dezelfde natuurwetten. Indien we deze vraag bevestigend zouden kunnen beantwoorden (ook al gelden de wetten van de kwantummechanica), dan verschilt een levend organisme in geen essentieel punt van dode materie en zou er geen ruimte zijn voor het begrip *leven*. Tegenwoordig weten we dat enkele van de meest essentiële levensfuncties zich materieel bevinden in kleine vormen

van levende materie van praktisch moleculaire dimensies. Indien we een antwoord op onze vragen wensen, dan zullen we een gedetailleerde studie dienen te maken van de atomaire en moleculaire structuur van het organisme, teneinde te beschouwen of de voorspellingen van bijvoorbeeld de kwantummechanica waar of niet waar zijn. Deze waarnemingen dienen uitgevoerd te worden met apparatuur (bijvoorbeeld elektronenmicroscopen, lasers, röntgenstralen) en dat heeft een ingrijpende invloed op het object dat bestudeerd wordt: het levende organisme. Het kan zijn - en dat is waar Bohr van uit gaat - dat deze gedetailleerde bestudering met apparatuur het *leven van het organisme vernietigt* en daarom *niet verenigbaar is met het bestaan van leven*. Na het uitvoeren van onze metingen hebben we met dode stof te maken, waardoor het *in principe* niet mogelijk is de geldigheid van de natuurwetten te verifiëren of te falsificeren in een organisme, zolang het in leven is. Samenvattend, Bohr neemt aan dat eenzelfde relatie van complementariteit bestaat tussen levende materie en dode materie als er in de kwantummechanica bestaat tussen de positie en snelheid van een deeltje. Het feit dat een organisme leeft, is niet verenigbaar met te gedetailleerde kennis van haar atomaire en moleculaire structuur, net zoals de kennis van de positie van een deeltje niet verenigbaar is met de kennis van haar impuls. Of deze redenatie juist is, is verre van duidelijk. Het is wel duidelijk dat kwantummechanica ruimte biedt voor een nieuwe benadering van het probleem leven (en andere zaken als menselijk denken, vrije wil), die los staat van de deterministische zienswijze van de klassieke fysica.

9.3 Einstein, Podolsky en Rosen paradox

In 1935 publiceerden Einstein, Podolsky en Rosen (EPR) een artikel²⁰ met de titel ‘*Can Quantum-Mechanical Description of Reality Be Considered Complete?*’. We zullen het artikel en de implicaties ervan hier bespreken.

EPR stellen dat teneinde het succes van een theorie te kunnen beoordelen men twee vragen dient te beantwoorden: (1) ‘*Is de theorie correct?*’ en (2) ‘*Is de beschrijving die door de theorie gegeven wordt compleet?*’. De eerste vraag is eenvoudig te beantwoorden door te bestuderen of de voorspellingen van de theorie in overeenstemming zijn met de resultaten van metingen. Kwantummechanica is zonder twijfel een correcte theorie en EPR beschouwden vervolgens de tweede vraag in relatie tot de kwantummechanica. Allereerst werd een nadere definitie gegeven van wat bedoeld is met *compleet*. Volgens EPR is een complete theorie er één waarbij elk element van de fysische realiteit een tegenhanger heeft in de fysische theorie. Dit wordt de *conditie van compleetheid* genoemd. Met betrekking tot de *elementen van de fysische realiteit* worden door EPR de volgende twee veronderstellingen gemaakt:

- Als men de waarde van een grootheid van een systeem met zekerheid kan voorspellen zonder het systeem te verstoren, dan komt die grootheid overeen met een element in de werkelijkheid.
- Als twee systemen dynamisch geïsoleerd zijn, dan kan een meting van een grootheid van één systeem niet van invloed zijn op die van het andere systeem. Dit is de *conditie van lokaliteit*.

Vervolgens geven EPR een eenvoudige verhandeling van de kwantummechanica, hetgeen er op neer komt dat *wanneer de impuls van een deeltje bekend is, haar coördinaat geen fysische realiteit heeft*. Elke poging om de coördinaat te meten zal de toestand van het systeem zodanig verstoren dat elke kennis die we hadden van de impuls verloren gaat. EPR concluderen dat of (1) *de kwantummechanische beschrijving van de werkelijkheid gegeven door de golf functie niet compleet is* of dat (2) *wanneer de operatoren die corresponderen met twee fysische grootheden*

²⁰A. Einstein, B. Podolsky and N. Rosen, *Physical Review* **47**, 777 (1935). Dit artikel is verkrijgbaar via <https://journals.aps.org/pr/pdf/10.1103/PhysRev.47.777>.

niet commuteren, deze grootheden niet simultaan deel van de werkelijkheid kunnen uitmaken. In de kwantummechanica wordt aangenomen dat de golffunctie alle informatie bevat voor een complete beschrijving van de fysische werkelijkheid. EPR laten zien dat deze aanname in conflict is met bovengenoemde definitie van fysische werkelijkheid. In het volgende bespreken we de argumentatie.

Twee systemen, I en II, worden bijeengebracht voor een tijd $0 < t < T$, waarna er geen interactie meer is tussen beide systemen. Stel dat x_1 en x_2 de coördinaten en p_1 en p_2 de impulsen zijn van systeem I en II, respectievelijk. Het is dan mogelijk om zowel $X_{\text{verschil}} \equiv x_1 - x_2$ als $P_{\text{totaal}} \equiv p_1 + p_2$ tegelijkertijd exact te kennen, want

$$\begin{aligned} [X_{\text{verschil}}, P_{\text{totaal}}] &= [x_1 - x_2, p_1 + p_2] \\ &= [x_1, p_1] + [x_1, p_2] - [x_2, p_1] - [x_2, p_2] \\ &= [x_1, p_1] - [x_2, p_2] \\ &= i\hbar - i\hbar \\ &= 0. \end{aligned} \tag{501}$$

Oplossen van de Schrödingervergelijking geeft de golffunctie Ψ voor het complete systeem voor $t > T$. We kennen echter niet de afzonderlijke toestanden van systemen I en II na de interactie. Daarvoor zijn metingen vereist.

Stel dat a_1, a_2, \dots de eigenwaarden van een fysische grootheid A zijn met betrekking tot systeem I en $u_1(x_1), u_2(x_2), \dots$ de corresponderende eigenfuncties. Volgens het expansiethorema kunnen we dan schrijven

$$\Psi(x_1, x_2) = \sum_{n=1}^{\infty} \psi_n(x_2) u_n(x_1), \tag{502}$$

waarbij $\psi_n(x_2)$ beschouwd kunnen worden als de coëfficiënten van de expansie van Ψ in een orthonormale set eigenfuncties $u_n(x_1)$ van de hermitische operator A . Stel dat na een meting het eerste systeem in toestand $u_k(x_1)$ is, dan is het tweede systeem in toestand $\psi_k(x_2)$. Dit is het proces van de zogenaamde reductie van de golffunctie. Het golfpakket, gegeven door de oneindige reeks in vergelijking (502), reduceert tot een enkele term

$$\psi_k(x_2) u_k(x_1). \tag{503}$$

We hadden ook een andere grootheid, B , met eigenwaarden b_1, b_2, \dots en eigenfuncties $v_1(x_1), v_2(x_2), \dots$ kunnen kiezen en hadden dan als expansie

$$\Psi(x_1, x_2) = \sum_{s=1}^{\infty} \phi_s(x_2) v_s(x_1), \tag{504}$$

verkregen, waarde de ϕ 's de nieuwe coëfficiënten zijn. Indien we voor B de waarde b_r hadden gemeten, dan zou systeem I zich in toestand $v_r(x_1)$ en systeem II zich in toestand $\phi_r(x_2)$ bevinden.

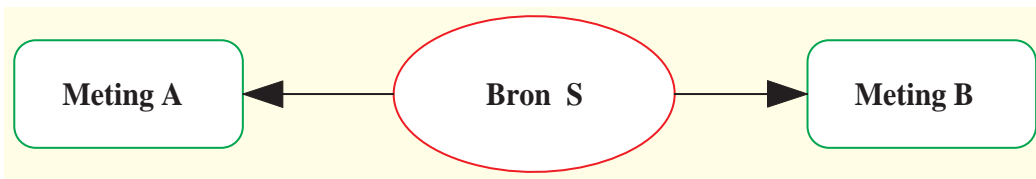
EPR concluderen dat als resultaat van twee verschillende metingen aan systeem I, systeem II zich zal bevinden in toestanden beschreven door verschillende golffuncties. Omdat de systemen niet meer wisselwerken, kan er in systeem II niet iets gebeurd zijn als consequentie van de gebeurtenissen in systeem I. Het is dus mogelijk twee verschillende golffuncties (ψ_k en ϕ_r) toe te kennen aan dezelfde werkelijkheid (systeem II na interactie met systeem I). Vervolgens beschouwen EPR het geval dat ψ_k en ϕ_r eigenfuncties zijn van twee niet-commuterende operatoren \mathbf{P} en \mathbf{Q} . Door aan systeem I een meting van P of Q uit te voeren, zijn we in een positie om met absolute zekerheid, en zonder systeem II op enigerlei wijze te verstoren, de waarde van de grootheid P of de waarde van Q te voorspellen. In overeenstemming met de gegeven definitie van werkelijkheid moeten we

in het eerste geval P als element van de werkelijkheid beschouwen, terwijl in het tweede geval Q een element van de werkelijkheid is. We hebben echter gezien dat ψ_k en ϕ_r behoren tot dezelfde werkelijkheid. Deze laatste conclusie is in strijd met de kwantummechanica en EPR concluderen dat kwantummechanica niet compleet is.

Samenvattend kunnen we stellen dat uit bijvoorbeeld de meting van de impuls van deeltje 1 (systeem I) we vanwege onze kennis van P_{totaal} met zekerheid kunnen voorspellen wat het resultaat zal zijn van een meting van de impuls van deeltje 2 (systeem II). Als we echter de impuls van deeltje 2 met zekerheid kunnen voorspellen zonder dat we met dit deeltje wisselwerken, dan moet deeltje 2 deze impuls al hebben vóór de meting, en zelfs al voor de meting aan deeltje 1 (er is immers geen verstoring van deeltje 2). Kwantummechanisch wordt de toestand beschreven door Ψ , maar hieruit kunnen we de waarde van de impuls van deeltje 2 niet bepalen. EPR komen tot de conclusie dat de kwantummechanica onvolledig is.

9.4 Formulering van de EPR paradox door Bohm

Bohm heeft een experiment bedacht dat analoog is aan het door EPR beschreven experiment, maar waarbij experimentele toetsing mogelijk is. Stel dat in een bepaald proces een paar spin- $\frac{1}{2}$ deeltjes, zeg twee neutronen, worden geproduceerd in een bron S , waarbij de totale spin van de neutron gelijk is aan nul (een zogenaamde singlet spintoestand). De neutronen vliegen weg in tegenovergestelde richtingen en hun individuele spins kunnen worden geanalyseerd met behulp van twee Stern-Gerlach magneten op positie A en B.



Figuur 36: Schematische weergave van Bohm's experiment inzake een meting van spin correlaties voor twee spin- $\frac{1}{2}$ deeltjes.

De oriëntatie van de magneten kan veranderd worden, zodat het mogelijk is om de spincomponent in een willekeurige richting te bepalen. Stel dat beide magneten zo worden georiënteerd dat de spincomponenten worden gemeten in de richting gedefinieerd door de eenheidsvector $\hat{\mathbf{n}}$. Voor de spin singlet toestand zullen de spins van de twee neutronen altijd tegenovergesteld gecorreleerd zijn. Daarom zal een meting van de spin component in de $\hat{\mathbf{n}}$ -richting van het neutron op positie A, met als resultaat $+\frac{1}{2}\hbar$, altijd leiden tot het resultaat $-\frac{1}{2}\hbar$ in een vergelijkbare meting aan het andere neutron op positie B. Ter vereenvoudiging noemen we dit de + en – spintoestanden in de richting $\hat{\mathbf{n}}$. Deze conclusie geldt voor elke richting $\hat{\mathbf{n}}$: als een meting bij A de waarde + geeft, dan vinden we bij B de waarde –, en omgekeerd. Als we de spincomponent in de richting van $\hat{\mathbf{n}}$ van het neutron bij A gemeten hebben, dan weten we de spincomponent in dezelfde richting van het andere neutron bij B. Die is dan volledig bepaald vanwege de correlatie door de spin singlet toestand. Heeft deze bepaaldheid enkel plaats gevonden als resultaat van een meting op positie A? Als dat zo is, hoe is het resultaat van deze meting gecommuniceerd naar het neutron op positie B? Als de metingen op positie A en B simultaan worden gedaan, dan dient deze communicatie instantaan plaats te vinden. Vergelijkbare conclusies kunnen worden getrokken als de magneten op A en B langs andere richtingen worden georiënteerd.

9.5 De ongelijkheid van Bell

Realistisch lokale theorieën gaan er van uit dat de wereld bestaat uit systemen (deeltjes en velden) die objectieve eigenschappen bezitten die bestaan onafhankelijk van elk experiment uitgevoerd door waarnemers. Een verdere eigenschap is dat het resultaat van een meting van een eigenschap op een punt B kan niet afhangen van een gebeurtenis op punt A, voldoende verwijderd van punt B, zodat informatie over de gebeurtenis, die zich voortplant met de lichtsnelheid, punt B niet kan bereiken voor dat de meting plaatsvindt. Dit laatste wordt Einsteinlokaliteit genoemd.

Bell heeft in 1964 laten zien dat elke lokaal realistische theorie voldoet aan een criterium, de zogenaamde Bell-ongelijkheid. Experimenten tonen aan dat kwantummechanica niet aan dit criterium voldoet en dat de gevonden afwijkingen van de Bell-ongelijkheid in volledige overeenstemming zijn met de voorspellingen van de kwantummechanica. Er zijn diverse formuleringen van de Bell-ongelijkheid, maar wij volgen hier de afleiding van Wigner (1970) die betrekking heeft op het experiment van Bohm.

We nemen aan dat in het spincorrelatie-experiment van Bohm de Stern-Gerlach magneten op A en B zodanig kunnen worden georiënteerd, dat de spincomponenten in drie richtingen, gespecificeerd door de eenheidsvectoren $\hat{\mathbf{n}}_1$, $\hat{\mathbf{n}}_2$ en $\hat{\mathbf{n}}_3$, gemeten kunnen worden. In een realistische theorie heeft elk individueel neutron bepaalde waarden (+ of -) voor de spincomponenten in de drie richtingen $\hat{\mathbf{n}}_1$, $\hat{\mathbf{n}}_2$ en $\hat{\mathbf{n}}_3$. We nemen niet aan dat we al deze componenten van een neutron tegelijkertijd kunnen meten, maar enkel dat als we één ervan meten door de Stern-Gerlach magneet op de juiste oriëntatie te zetten, de uitkomst van deze meting exact voorspelbaar is. Een neutron kan bijvoorbeeld worden voorgesteld door (+, -, +), hetgeen betekent dat voor dit neutron in een meting van de spincomponent in de $\hat{\mathbf{n}}_1$ richting met zekerheid + zal worden gevonden, in de $\hat{\mathbf{n}}_2$ richting met zekerheid - en in de $\hat{\mathbf{n}}_3$ richting met zekerheid +. De neutronparen kunnen dus in groepen worden opgedeeld, die worden gespecificeerd door $(\sigma_1\sigma_2\sigma_3; \tau_1\tau_2\tau_3)$, waarbij σ_i en τ_i (die enkel de waarden + en - kunnen aannemen) de spincomponenten in de richting $\hat{\mathbf{n}}_i$ voorstellen van de neutronen die respectievelijk door de magneten op positie A en B gaan. Stel dat $f(\sigma_1\sigma_2\sigma_3; \tau_1\tau_2\tau_3)$ de fractie van neutronparen is, geproduceerd in de bron S, die behoort bij de groep $(\sigma_1\sigma_2\sigma_3; \tau_1\tau_2\tau_3)$. De waarden van deze fracties f hangt van het proces af waarin de neutronparen gemaakt worden. In het experiment van Bohm worden de neutronparen in een singlet spintoestand gemaakt en dienen dus tegenovergestelde waarden te hebben voor spins langs dezelfde richting. Als bijvoorbeeld $\sigma_3 = +$, dan geldt dat $\tau_3 = -$, maar ook dat $f(+++; -++) = 0$. Er geldt

$$f(\sigma_1\sigma_2\sigma_3; \tau_1\tau_2\tau_3) = 0, \quad \text{behalve } \sigma_i = -\tau_i, \quad i = 1, 2, 3. \quad (505)$$

Merk op dat deze beschrijving voldoet aan de lokaliteitseis: het resultaat van een meting op positie A hangt enkel van de waarden σ_1 , σ_2 en σ_3 af en van de oriëntatie van de magneet op positie A, maar is onafhankelijk van de oriëntatie van de magneet op positie B. Op dezelfde wijze is een meting van de spin op positie B onafhankelijk van de instelling van de magneet op positie A.

We kunnen nu eenvoudig de (++) spincorrelaties verkrijgen. Dat zijn de waarschijnlijkheden $\langle \hat{\mathbf{n}}_i+; \hat{\mathbf{n}}_j+ \rangle$ dat, voor een neutronenpaar, metingen van de spincomponenten bij A langs $\hat{\mathbf{n}}_i$ en bij B langs $\hat{\mathbf{n}}_j$ beide als resultaat + geven. We hebben

$$\langle \hat{\mathbf{n}}_1+; \hat{\mathbf{n}}_2+ \rangle = \sum_{\sigma_2\sigma_3} \sum_{\tau_1\tau_3} f(+\sigma_2\sigma_3; \tau_1 + \tau_3). \quad (506)$$

Met behulp van vergelijking (505) vinden we dat de enige termen die niet-nul zijn in de sommatie corresponderen met $\sigma_2 = -$, $\tau_1 = -$ en $\sigma_3 = -\tau_3 = \pm$. Bovenstaande vergelijking kan hiermee geschreven worden als

$$\langle \hat{\mathbf{n}}_1+; \hat{\mathbf{n}}_2+ \rangle = f(+ - +; - - -) + f(+ - -; - + +). \quad (507)$$

Op dezelfde manier vinden we

$$\langle \hat{\mathbf{n}}_3+; \hat{\mathbf{n}}_2+ \rangle = f(+ - +; - + -) + f(- - +; + + -) \quad (508)$$

en

$$\langle \hat{\mathbf{n}}_1+; \hat{\mathbf{n}}_3+ \rangle = f(+ + -; - - +) + f(+ - -; - + +). \quad (509)$$

De twee termen aan de rechterkant van vergelijking (507) komen voor in vergelijkingen (508) en (509). Omdat de fracties $f(\sigma_1\sigma_2\sigma_3; \tau_1\tau_2\tau_3)$ niet-negatief zijn, volgt hieruit dat

$$\langle \hat{\mathbf{n}}_1+; \hat{\mathbf{n}}_2+ \rangle \leq \langle \hat{\mathbf{n}}_3+; \hat{\mathbf{n}}_2+ \rangle + \langle \hat{\mathbf{n}}_1+; \hat{\mathbf{n}}_3+ \rangle. \quad (510)$$

Het bovenstaande wordt de ongelijkheid van Bell genoemd.

9.6 Verborgene variabelen

Stel dat de "complete" toestand van het neutronenpaar gekarakteriseerd wordt door de verborgen variabele(n) λ . Hierbij varieert λ , op een wijze die we niet begrijpen en die we ook niet onder controle hebben, voor elk neutronenpaar. Veronderstel nu dat de uitkomst van de meting van een spincomponent aan neutron op positie A onafhankelijk is van de orientatie van de detector op positie B. We kunnen er voor kiezen dat de experimentator de orientatie van deze detector op een dusdanig tijdstip instelt, dat geen signaal van A tijdig op positie B kan aankomen om van invloed te zijn (dat is de aanname van lokaliteit). Er bestaat dan een functie $A(\mathbf{a}, \lambda)$ die het resultaat bepaalt van de meting van de spin in de richting van de eenheidsvector \mathbf{a} op positie A. Evenzo bestaat er een functie $B(\mathbf{b}, \lambda)$ voor de meting van de neutronspin in de richting van eenheidsvector \mathbf{b} op positie B. Deze functies kunnen enkel de waarden ± 1 aannemen,

$$A(\mathbf{a}, \lambda) = \pm 1; \quad B(\mathbf{b}, \lambda) = \pm 1. \quad (511)$$

Hierbij correspondeert de waarde $+1$ met het resultaat $+\frac{\hbar}{2}$ en -1 met $-\frac{\hbar}{2}$. Indien beide detectoren in dezelfde richting meten, dan zijn de meetresultaten perfect anti-gecorrleerd,

$$A(\mathbf{a}, \lambda) = -B(\mathbf{a}, \lambda), \quad (512)$$

voor alle λ .

Het gemiddelde van het product van de metingen bedraagt

$$P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \int \rho(\lambda) A(\mathbf{a}, \lambda) B(\mathbf{b}, \lambda) d\lambda, \quad (513)$$

waarbij $\rho(\lambda)$ de waarschijnlijkheidsdichtheid van de verborgen variabele is. Zoals voor elke waarschijnlijkheidsdichtheid, is deze niet-negatief, en voldoet aan de normering $\int \rho(\lambda) d\lambda = 1$. Verder doen we geen aannamen over $\rho(\lambda)$ en nemen we aan dat verschillende theoriën over verborgen variabelen waarschijnlijk verschillende uitdrukkingen voor ρ zullen leveren. We elimineren B en vinden

$$P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = - \int \rho(\lambda) A(\mathbf{a}, \lambda) A(\mathbf{b}, \lambda) d\lambda. \quad (514)$$

Indien \mathbf{c} een *andere* eenheidsvector is, dan

$$P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) - P(\mathbf{a}, \mathbf{c}) = - \int \rho(\lambda) [A(\mathbf{a}, \lambda) A(\mathbf{b}, \lambda) - A(\mathbf{a}, \lambda) A(\mathbf{c}, \lambda)] d\lambda. \quad (515)$$

Verder, omdat geldt $[A(\mathbf{b}, \lambda)]^2 = 1$,

$$P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) - P(\mathbf{a}, \mathbf{c}) = - \int \rho(\lambda) [1 - A(\mathbf{b}, \lambda) A(\mathbf{c}, \lambda)] A(\mathbf{a}, \lambda) A(\mathbf{b}, \lambda) d\lambda. \quad (516)$$

Echter, vanwege vergelijking (511) volgt dat $-1 \leq [A(\mathbf{a}, \lambda)A(\mathbf{b}, \lambda)] \leq +1$ en verder ook dat $\rho(\lambda)[1 - A(\mathbf{b}, \lambda)A(\mathbf{c}, \lambda)] \geq 0$, dus

$$|P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) - P(\mathbf{a}, \mathbf{c})| \leq \int \rho(\lambda) [1 - A(\mathbf{b}, \lambda)A(\mathbf{c}, \lambda)] d\lambda. \quad (517)$$

Dit kan eenvoudiger geschreven worden als

$$|P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) - P(\mathbf{a}, \mathbf{c})| \leq 1 + P(\mathbf{b}, \mathbf{c}). \quad (518)$$

Dit is een andere vorm van de ongelijkheid van Bell. De uitdrukking is geldig voor *elke* lokale verborgen variabele theorie.

9.7 Kwantummechanische voorspelling van spincorrelaties

We kunnen ook de kwantummechanische waarden van de correlaties $\langle \hat{\mathbf{n}}_i+; \hat{\mathbf{n}}_j+ \rangle$ uitrekenen. We beschouwen twee neutronen in een singlet spintoestand. Stel dat $S_a^{(1)}$ de component van de spin van deeltje 1 is in de richting gedefinieerd door de eenheidsvector \hat{a} . Op dezelfde wijze stellen we dat $S_b^{(2)}$ de component van de spin van deeltje 2 is in de richting \hat{b} . De hoek tussen de eenheidsvectoren \hat{a} en \hat{b} wordt θ genoemd. We kunnen nu de spincorrelatie parameter uitrekenen. Dat is de verwachtingswaarde van het product van de meting van de spin van deeltje 1 in de richting van \hat{a} en die van deeltje 2 in de richting van \hat{b} : $\langle 0 0 | S_a^{(1)} S_b^{(2)} | 0 0 \rangle$. Teneinde het bovenstaande te kunnen berekenen, kiezen we assen zodanig dat \hat{a} langs de z -as ligt en dat \hat{b} in het xz -vlak ligt. Dan is $S_a^{(1)} = S_z^{(1)}$ en $S_b^{(2)} = \cos \theta S_z^{(2)} + \sin \theta S_x^{(2)}$. We berekenen de ket

$$\begin{aligned} S_a^{(1)} S_b^{(2)} |0 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[S_z^{(1)} (\cos \theta S_z^{(2)} + \sin \theta S_x^{(2)}) \right] (\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(S_z \uparrow)(\cos \theta S_z \downarrow + \sin \theta S_x \downarrow) - (S_z \downarrow)(\cos \theta S_z \uparrow + \sin \theta S_x \uparrow)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left(\frac{\hbar}{2} \uparrow\right) \left[\cos \theta \left(-\frac{\hbar}{2} \downarrow\right) + \sin \theta \left(\frac{\hbar}{2} \uparrow\right) \right] - \left(-\frac{\hbar}{2} \downarrow\right) \left[\cos \theta \left(\frac{\hbar}{2} \uparrow\right) + \sin \theta \left(\frac{\hbar}{2} \downarrow\right) \right] \right\} \\ &= \frac{\hbar^2}{4} \left[\cos \theta \frac{1}{\sqrt{2}} (-\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) + \sin \theta \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\uparrow + \downarrow\downarrow) \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{4} \left[-\cos \theta |0 0\rangle + \sin \theta \frac{1}{\sqrt{2}} (|11\rangle + |1-1\rangle) \right]. \end{aligned} \quad (519)$$

We vinden hiermee dat

$$\begin{aligned} \langle S_a^{(1)} S_b^{(2)} \rangle &= \langle 0 0 | S_a^{(1)} S_b^{(2)} | 0 0 \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{4} \langle 0 0 | \left[-\cos \theta |0 0\rangle + \sin \theta \frac{1}{\sqrt{2}} (|11\rangle + |1-1\rangle) \right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{4} \cos \theta \langle 0 0 | 0 0 \rangle = -\frac{\hbar^2}{4} \cos \theta. \end{aligned} \quad (520)$$

Indien we de meetwaarde $+1$ laten corresponderen met het resultaat $+\frac{\hbar}{2}$ en -1 met $-\frac{\hbar}{2}$, dan voorspelt kwantummechanica

$$P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = -\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \quad (521)$$

voor de gemiddelde waarde van de producten van de spins.

Het is eenvoudig om aan te tonen dat de kwantummechanische voorspelling niet verenigbaar is met de ongelijkheid van Bell. Stel bijvoorbeeld dat alle drie de vectoren in een vlak liggen met $\mathbf{a} \perp \mathbf{b}$ en dat \mathbf{c} een hoek van 45° maakt met \mathbf{a} en \mathbf{b} . In dat geval voorspelt kwantummechanica

$$P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = 0, \quad P(\mathbf{a}, \mathbf{c}) = P(\mathbf{b}, \mathbf{c}) = -0.707 \quad (522)$$

en dat is in tegenspraak met de ongelijkheid van Bell, omdat

$$0.707 \text{ IS NIET } \leq 1 - 0.707 = 0.293. \quad (523)$$

We zien dat voor deze hoeken de ongelijkheid van Bell wordt geschonden. De voorspellingen van de kwantummechanica zijn niet in overeenstemming met die van lokaal realistische theorieën.

A APPENDIX - LINEAIRE ALGEBRA

A.1 Vectorrekening over de reële ruimte

A.1.1 Scalaren en vectoren

We onderscheiden

- *scalaren* (of *scalaire grootheden*): door een *getal* bepaalde grootheden, zoals massa en temperatuur.
- *vectoren*: door een *richting* en een *getal* bepaalde grootheden, zoals snelheid en kracht. Dit getal heet de *grootte* of de *absolute waarde* van de vector.

Notaties

a, b, p, x , etc. zijn *scalaren*

$\mathbf{A}, \mathbf{B}, \vec{A}, \vec{B}, \mathbf{x}, \mathbf{y}, \underline{x}, \underline{y}$ zijn *vectoren*

$|\mathbf{A}| = A$ is de *absolute waarde* van \mathbf{A} .

\mathbf{a} heet een *eenheidsvector* als $|\mathbf{a}| = 1$.

$\mathbf{A} \parallel \mathbf{B}$ betekent: \mathbf{A} en \mathbf{B} hebben dezelfde richting. Er geldt dan ook $\mathbf{B} \parallel \mathbf{A}$.

\mathbf{A} en $-\mathbf{A}$ zijn vectoren met gelijke grootte en tegengestelde richtingen.

Opmerkingen

- Vectoren kunnen door *pijlen* gerepresenteerd worden. Alle evenwijdige, gelijkgerichte, even lange pijlen stellen éézelfde ‘vrije’ vector voor.
- De *nulvector* $\mathbf{0}$ is een vector met onbepaalde richting en met grootte 0.
- Uit $\mathbf{A} \parallel \mathbf{B}$ en $A = B$ volgt $\mathbf{A} = \mathbf{B}$ en omgekeerd.

A.1.2 Product van een scalar en een vector

Voor het product van een scalar en een vector geldt de volgende definitie:

als $c > 0$, dan $(c\mathbf{A}) \parallel \mathbf{A}$ en $|c\mathbf{A}| = cA$;

als $c < 0$, dan $(c\mathbf{A}) \parallel -\mathbf{A}$ en $|c\mathbf{A}| = -cA$;

als $c = 0$, dan $c\mathbf{A} = \mathbf{0}$;

met als gevolg dat wanneer \mathbf{a} de eenheidsvector is in de richting van \mathbf{A} dan is $\mathbf{A} = A\mathbf{a}$.

A.1.3 Som en verschil van vectoren

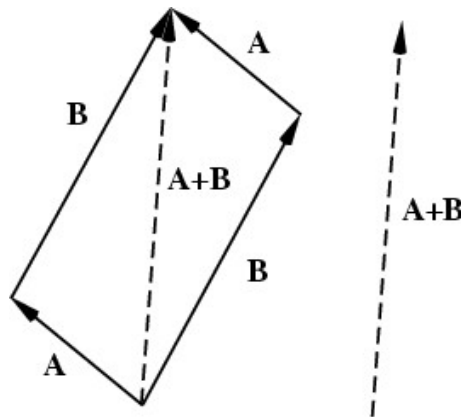
Elke twee vectoren \mathbf{A} en \mathbf{B} hebben een som, $\mathbf{A} + \mathbf{B}$. Als het beginpunt van de pijl die \mathbf{B} representeert samenvalt met het eindpunt van de pijl die \mathbf{A} voorstelt, dan wordt $\mathbf{A} + \mathbf{B}$ gerepresenteerd door de pijl vanaf het beginpunt van de \mathbf{A} -pijl naar het eindpunt van de \mathbf{B} -pijl. Dit wordt weergegeven in Fig. 37.

Voor optellen van vectoren gelden de *axioma's*

1. $\forall_{\mathbf{A}, \mathbf{B}} [\mathbf{A} + \mathbf{B} = \mathbf{B} + \mathbf{A}]$ commutatieve eigenschap
2. $\forall_{\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}} [(\mathbf{A} + \mathbf{B}) + \mathbf{C} = \mathbf{A} + (\mathbf{B} + \mathbf{C})]$ associatieve eigenschap
3. $\exists_0 \forall_{\mathbf{A}} [\mathbf{A} + \mathbf{0} = \mathbf{A}]$ $\mathbf{0}$ heet het neutrale element
4. $\forall_{\mathbf{A}} \exists_{-\mathbf{A}} [\mathbf{A} + (-\mathbf{A}) = \mathbf{0}]$ inversiteits eigenschap

Voor vermenigvuldigen van vectoren met scalaren gelden de *axioma's*

- | | |
|--|--|
| 1. $\forall_{p,q,\mathbf{A}}[(p + q)\mathbf{A} = p\mathbf{A} + q\mathbf{A}]$ | eerste distributieve eigenschap |
| 2. $\forall_{p,\mathbf{A},\mathbf{B}}[p(\mathbf{A} + \mathbf{B}) = p\mathbf{A} + p\mathbf{B}]$ | tweede distributieve eigenschap |
| 3. $\forall_{p,q,\mathbf{A}}[p(q\mathbf{A}) = (pq)\mathbf{A}]$ | associatieve eigenschap |
| 4. $\forall_{\mathbf{A}}[1\mathbf{A} = \mathbf{A}]$ | neutraliteitseigenschap van het getal 1. |



Figuur 37: Representatie van het optellen van twee vectoren \mathbf{A} en \mathbf{B} . Het resultaat is de vector $\mathbf{A} + \mathbf{B}$.

Verder geldt de definitie

$$\mathbf{A} - \mathbf{B} = \mathbf{A} + (-\mathbf{B}) \text{ en } \mathbf{A} - \mathbf{B} \text{ heet het verschil van } \mathbf{A} \text{ en } \mathbf{B}.$$

A.1.4 Lineaire afhankelijkheid; ontbinden van vectoren, kentallen

De som $p\mathbf{A} + q\mathbf{B}$ heet een lineaire combinatie van \mathbf{A} en \mathbf{B} , terwijl $p\mathbf{A} + q\mathbf{B} + r\mathbf{C}$ een lineaire combinatie heet van \mathbf{A} , \mathbf{B} en \mathbf{C} .

Definitie: een stelsel vectoren heet *lineair onafhankelijk* als geen van die vectoren gelijk is aan een lineaire combinatie van andere vectoren uit dat stelsel.

Stelling: \mathbf{A} , \mathbf{B} en \mathbf{C} zijn lineair onafhankelijk dan en slechts dan als uit $p\mathbf{A} + q\mathbf{B} + r\mathbf{C} = \mathbf{0}$ volgt dat $p = q = r = 0$.

Als $\mathbf{A} + \mathbf{B} = \mathbf{C}$, dan heten \mathbf{A} en \mathbf{B} de componenten van \mathbf{C} in de richtingen van \mathbf{A} en \mathbf{B} .

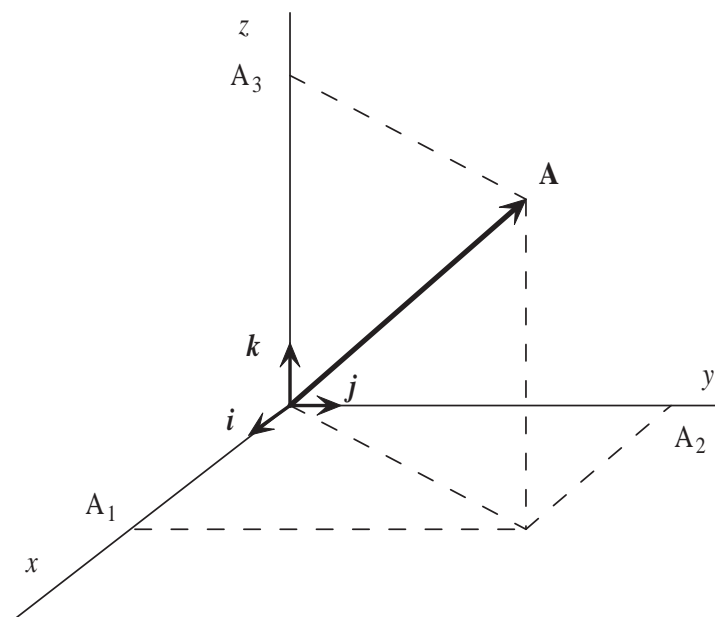
Als \mathbf{i} , \mathbf{j} en \mathbf{k} de *eenheidsvectoren* zijn in de richtingen van de positieve x -, y - en z -as van een cartesiaans coördinatenstelsel, dan is

$$\mathbf{A} = A_1\mathbf{i} + A_2\mathbf{j} + A_3\mathbf{k}. \tag{524}$$

Elke vector \mathbf{A} is dus gelijk aan een lineaire combinatie van de onderling lineair onafhankelijke vectoren \mathbf{i} , \mathbf{j} en \mathbf{k} . De getallen A_1 , A_2 en A_3 noemen we de *kentallen* van \mathbf{A} ten opzichte van de basis $\{\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}\}$.

Blijkbaar geldt

1. $\mathbf{A} + \mathbf{B} = (A_1 + B_1)\mathbf{i} + (A_2 + B_2)\mathbf{j} + (A_3 + B_3)\mathbf{k}$,
2. $c\mathbf{A} = cA_1\mathbf{i} + cA_2\mathbf{j} + cA_3\mathbf{k}$,
3. $A = \sqrt{A_1^2 + A_2^2 + A_3^2}$.



Figuur 38: De vector **A** kan ontbonden worden in een lineaire combinatie van de onderling lineair onafhankelijke vectoren **i**, **j** en **k** die een basis vormen.

A.1.5 Inwendig of scalair product van vectoren

Definitie

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \equiv A \cdot B \cdot \cos \angle(\mathbf{A}; \mathbf{B}) \quad (525)$$

Het *inwendig product* van vectoren is dus een *scalar*.

Eigenschappen

1. $\forall_{\mathbf{A}, \mathbf{B}} [\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{A}]$ commutatieve eigenschap
2. $\forall_{\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}} [\mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} + \mathbf{C}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{C}]$ distributieve eigenschap

Uit de definitie volgt

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{A} = A^2 \quad \text{en} \quad \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = 0 \quad \text{als} \quad \mathbf{A} \perp \mathbf{B}. \quad (526)$$

Dus ook $\mathbf{i} \cdot \mathbf{i} = \mathbf{j} \cdot \mathbf{j} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = 1$ en $\mathbf{i} \cdot \mathbf{j} = \mathbf{j} \cdot \mathbf{k} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{i} = 0$ en dus

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = A_1 B_1 + A_2 B_2 + A_3 B_3 = \sum_{i=1}^3 A_i B_i. \quad (527)$$

Merk op dat als $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = 0$, dan is $A = 0$ of $B = 0$ of $\mathbf{A} \perp \mathbf{B}$.

A.1.6 Uitwendig of vectorieel product van vectoren

Definitie: $\mathbf{A} \times \mathbf{B}$ is een vector **C** waarvan

1. de absolute waarde gelijk is aan $C = AB |\sin \angle(\mathbf{A}; \mathbf{B})|$ en
2. (als $C \neq 0$) de richting bepaald worden door $\mathbf{C} \perp \mathbf{A}$ en $\mathbf{C} \perp \mathbf{B}$, terwijl de richting van voortgang van **C** volgens de rechterhandregel past bij de richting van draaiing van **A** naar **B** over de kleinste hoek.

Merk op dat de grootte van het uitwendig product $\mathbf{A} \times \mathbf{B}$ gelijk is aan de oppervlakte van de op \mathbf{A} en \mathbf{B} als zijden beschreven parallellogram.

Voor het uitwendig product gelden de *eigenschappen*

1. $\forall_{\mathbf{A}, \mathbf{B}}[\mathbf{B} \times \mathbf{A} = -(\mathbf{A} \times \mathbf{B})]$ anti-commutativiteits eigenschap.
2. $\forall_{\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}}[\mathbf{A} \times (\mathbf{B} + \mathbf{C}) = \mathbf{A} \times \mathbf{B} + \mathbf{A} \times \mathbf{C}]$ distributiviteits eigenschap.

Uit de definitie volgt

$$\begin{aligned} \mathbf{i} \times \mathbf{j} &= -\mathbf{j} \times \mathbf{i} = \mathbf{k} \\ \mathbf{j} \times \mathbf{k} &= -\mathbf{k} \times \mathbf{j} = \mathbf{i} \\ \mathbf{k} \times \mathbf{i} &= -\mathbf{i} \times \mathbf{k} = \mathbf{j} \end{aligned} \quad (528)$$

en

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = \mathbf{0}, \quad \text{als} \quad \mathbf{A} \parallel \mathbf{B}. \quad (529)$$

In het bijzonder geldt dus dat

$$\mathbf{A} \times \mathbf{A} = \mathbf{0}, \quad (530)$$

en dus ook

$$\mathbf{i} \times \mathbf{i} = \mathbf{j} \times \mathbf{j} = \mathbf{k} \times \mathbf{k} = \mathbf{0}. \quad (531)$$

Volgens de distributiviteits eigenschap is dus

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = (A_2 B_3 - A_3 B_2)\mathbf{i} + (A_3 B_1 - A_1 B_3)\mathbf{j} + (A_1 B_2 - A_2 B_1)\mathbf{k}. \quad (532)$$

Merk op dat als $\mathbf{A} \times \mathbf{B} = \mathbf{0}$, dan $A = 0$ of $B = 0$ of $\mathbf{A} \parallel \pm \mathbf{B}$.

A.1.7 Determinantnotatie voor het uitwendig product

Definitie

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} \equiv ad - bc. \quad (533)$$

Definitie

$$\begin{vmatrix} a & b & c \\ p & q & r \\ x & y & z \end{vmatrix} \equiv a \cdot \begin{vmatrix} q & r \\ y & z \end{vmatrix} - b \cdot \begin{vmatrix} p & r \\ x & z \end{vmatrix} + c \cdot \begin{vmatrix} p & q \\ x & y \end{vmatrix} \quad (534)$$

Dus

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ A_1 & A_2 & A_3 \\ B_1 & B_2 & B_3 \end{vmatrix}. \quad (535)$$

A.1.8 Tripelproducten

Drie vectoren kunnen zodanig vermenigvuldigd worden dat het resultaat een scalar of een vector is. In dat geval vinden we de volgende relaties.

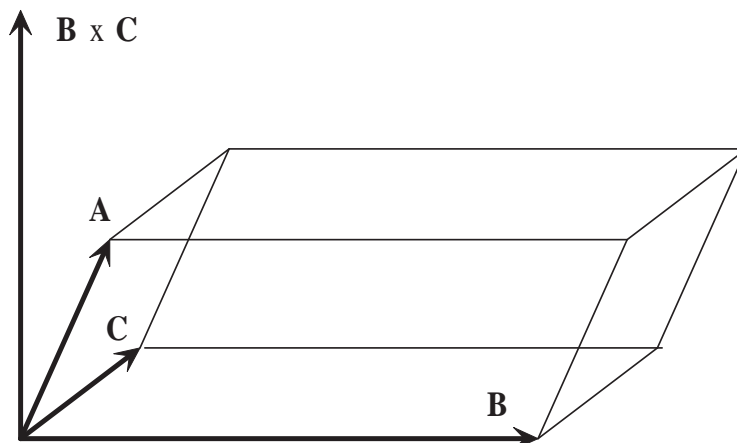
1. Scalair product

De inhoud van het parallellepipedum op \mathbf{A} , \mathbf{B} en \mathbf{C} is gelijk aan de absolute waarde van

$$\mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{B} \cdot (\mathbf{C} \times \mathbf{A}) = \mathbf{C} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = (\mathbf{ABC}) = \begin{vmatrix} A_1 & A_2 & A_3 \\ B_1 & B_2 & B_3 \\ C_1 & C_2 & C_3 \end{vmatrix}. \quad (536)$$

2. Vectorieel product

$$\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})\mathbf{B} - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})\mathbf{C}. \quad (537)$$



Figuur 39: De inhoud van het parallellepipedum op \mathbf{A} , \mathbf{B} en \mathbf{C} is gelijk aan de absolute waarde van $\mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{C})$.

A.1.9 Voorbeelden

1. Als $\mathbf{A} = 2\mathbf{i} - 3\mathbf{j} + \mathbf{k}$, dan is $A = \sqrt{2^2 + (-3)^2 + 1^2} = \sqrt{14}$.

2. Gegeven: $\mathbf{A} = 2\mathbf{i} - 3\mathbf{j} + \mathbf{k}$ en $\mathbf{B} = 5\mathbf{i} + \mathbf{j} - 7\mathbf{k}$.

Te bewijzen: $\mathbf{A} \perp \mathbf{B}$.

Bewijs:

$$\begin{aligned} \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} &= A_1B_1 + A_2B_2 + A_3B_3 \\ &= 2 \cdot 5 + (-3) \cdot 1 + 1 \cdot (-7) \\ &= 10 - 3 - 7 = 0, \end{aligned} \quad (538)$$

dus $\mathbf{A} \perp \mathbf{B}$.

3. Gegeven: $\mathbf{A} = 3\mathbf{i} - 4\mathbf{j} + 5\mathbf{k}$ en $\mathbf{B} = \mathbf{i} + 2\mathbf{j} - \mathbf{k}$.

Te berekenen: $\cos \angle(\mathbf{A}; \mathbf{B})$.

Oplossing:

$$\begin{aligned} \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} &= AB \cdot \cos \angle(\mathbf{A}; \mathbf{B}) \\ &= \sqrt{3^2 + (-4)^2 + 5^2} \cdot \sqrt{1^2 + 2^2 + (-1)^2} \cdot \cos \angle(\mathbf{A}; \mathbf{B}) \\ &= \sqrt{50} \cdot \sqrt{6} \cdot \cos \angle(\mathbf{A}; \mathbf{B}). \end{aligned} \quad (539)$$

Verder geldt

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = A_1B_1 + A_2B_2 + A_3B_3 = 3 - 8 - 5 = -10. \quad (540)$$

Dus $10\sqrt{3} \cdot \cos \angle(\mathbf{A}; \mathbf{B}) = -10$, ofwel $\cos \angle(\mathbf{A}; \mathbf{B}) = -\frac{1}{3}\sqrt{3}$.

4. Als $\mathbf{A} = 2\mathbf{i} - 3\mathbf{j} + \mathbf{k}$ en $\mathbf{B} = 5\mathbf{i} + \mathbf{j} - 7\mathbf{k}$, dan is

$$\begin{aligned} \mathbf{A} \times \mathbf{B} &= \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ 2 & -3 & 1 \\ 5 & 1 & -7 \end{vmatrix} = \mathbf{i} \begin{vmatrix} -3 & 1 \\ 1 & -7 \end{vmatrix} - \mathbf{j} \begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 5 & -7 \end{vmatrix} + \mathbf{k} \begin{vmatrix} 2 & -3 \\ 5 & 1 \end{vmatrix} \\ &= (-3 \cdot -7 - 1 \cdot 1)\mathbf{i} - (2 \cdot -7 - 1 \cdot 5)\mathbf{j} + (2 \cdot 1 - 3 \cdot 5)\mathbf{k} \\ &= 20\mathbf{i} + 19\mathbf{j} + 17\mathbf{k}. \end{aligned} \quad (541)$$

A.2 Complexe grootheden

We definiëren de *imaginaire eenheid* als $i^2 \equiv -1$ en hiermee geldt $i = \sqrt{-1}$. Een complex getal wordt nu geschreven als

$$z \equiv x + iy, \quad (542)$$

waarbij $x = \operatorname{Re} z$ het reële deel en $y = \operatorname{Im} z$ het imaginaire deel²¹ van z is. Verder geldt er dezelfde algebra als voor gewone getallen. Bijvoorbeeld hebben we $z_1 = z_2$ als $x_1 = x_2$ en $y_1 = y_2$.

A.2.1 Representatie in het complexe vlak

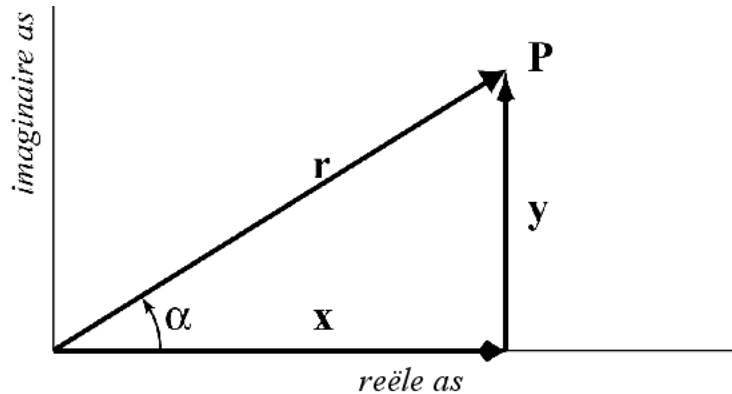
De *complex geconjugeerde* van $z = x + iy$ duiden we aan met z^* en er geldt

$$z^* \equiv x - iy, \quad \text{complex geconjugeerde van } z. \quad (543)$$

Hiermee geldt

$$z^*z = (x - iy)(x + iy) = x^2 - i^2y^2 - ixy + ixy = x^2 - i^2y^2 = x^2 + y^2. \quad (544)$$

Dit doet direct denken aan de stelling van Pythagoras. We zien hier de definitie van het *inproduct* voor complexe getallen. Fig. 40 geeft hiervan een geometrische voorstelling in het *complexe vlak*.



Figuur 40: Representatie van het complexe getal z door het punt met label P in het complexe vlak.

Het complexe vlak wordt gevormd door de reële en imaginaire as. We kunnen het getal z voorstellen door het punt P met cartesische coördinaten $x = r \cos \alpha$ en $y = r \sin \alpha$, waarbij men r de *modulus* en α de *fase* noemt. Er geldt dan dat $r^2 = x^2 + y^2$ en dus

$$z = r(\cos \alpha + i \sin \alpha) \quad \text{en} \quad z^*z = r^2 = x^2 + y^2. \quad (545)$$

A.2.2 Stelling van Euler

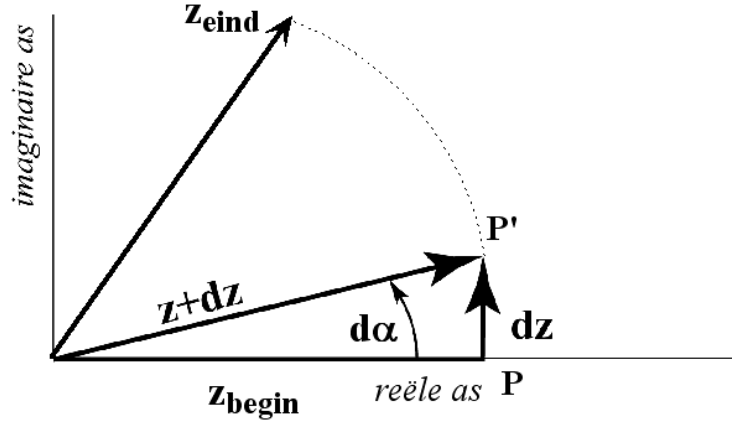
Fig. 41 geeft de rotatie weer in het complexe vlak van punt P naar P' over een kleine hoek $d\alpha$. Hierbij ligt punt P op de reële as. We merken op dat

$$dz = izd\alpha \rightarrow \frac{dz}{z} = id\alpha. \quad (546)$$

²¹Merk op dat y een reëel getal is.

Integratie van een eindige rotatie over hoek α levert

$$\int_{z_{\text{begin}}}^{z_{\text{eind}}} \frac{dz}{z} = i \int_0^\alpha d\alpha \rightarrow \ln \frac{z_{\text{eind}}}{z_{\text{begin}}} = i\alpha \rightarrow z_{\text{eind}} = z_{\text{begin}} e^{i\alpha}. \quad (547)$$



Figuur 41: Rotatie over een infinitesimale hoek $d\alpha$ van het punt met label P in het complexe vlak.

We nemen vervolgens $r = 1$ en dus $z_{\text{begin}} = 1$ en vinden $z_{\text{eind}} = \cos \alpha + i \sin \alpha$. Vergelijken van beide resultaten geeft de stelling van Euler,

$$e^{i\alpha} = \cos \alpha + i \sin \alpha. \quad (548)$$

Uit een rotatie in negatieve zin vinden we

$$e^{-i\alpha} = \cos \alpha - i \sin \alpha. \quad (549)$$

Combineren van de laatste twee vergelijkingen levert de uitdrukkingen

$$\cos \alpha = \frac{e^{i\alpha} + e^{-i\alpha}}{2} \quad \text{en} \quad \sin \alpha = \frac{e^{i\alpha} - e^{-i\alpha}}{2i}. \quad (550)$$

We kunnen met behulp van de stelling van Euler de *complex geconjugeerde* definiëren als

$$(e^{i\alpha})^* = e^{-i\alpha}. \quad (551)$$

Verder geldt ook $r^2 = z^* z = (e^{i\alpha})^* e^{i\alpha} = e^{-i\alpha} e^{i\alpha} = e^0 = 1$.

We kunnen de complexe exponent als volgt differentiëren,

$$\frac{de^{i\alpha}}{d\alpha} = ie^{i\alpha}. \quad (552)$$

Merk op dat we vaak functies als e^{ikx} , $e^{i(kx-\omega t)}$ en $e^{-iEt/k}$ zullen gebruiken. We hebben dan bijvoorbeeld

$$\frac{de^{ikx}}{dx} = ike^{ikx}. \quad (553)$$

Tenslotte merken we op dat de veel voorkomende superpositie van vlakke golven,

$$\psi(x, t) = \cos(kx - \omega t) + \gamma \sin(kx - \omega t), \quad (554)$$

met $\gamma = \pm i$ geschreven kan worden als

$$\psi(x, t) = e^{\pm i(kx - \omega t)}. \quad (555)$$

Deze functies stellen vlakke golven voor van een vrij deeltje met golfgetal k en hoekfrequentie ω .

A.3 Vectorrekening over de complexe ruimte

A.3.1 Vectoren

We generaliseren nu de concepten die we geleerd hebben van vectoren over een reële ruimte in twee opzichten. Ten eerste mogen de scalaren nu complexe getallen worden, en ten tweede beperken we ons niet tot drie dimensies, maar beschouwen we vectoren die leven in ruimten met oneindig veel dimensies. Merk op dat een en ander redelijk rechttoe rechtaan is, maar dat we abstractie notatie gebruiken. Deze notatie sluit aan bij wat gebruikelijk is in de kwantumfysica²². De reden dat we dit doen, is dat we dan later onze intuïtie van vectoren kunnen gebruiken voor andere systemen die dezelfde formele eigenschappen bezitten.

Een *vectorruimte* bestaat uit een verzameling vectoren (we noteren dit als $|\alpha\rangle, |\beta\rangle, |\gamma\rangle, \dots$), samen met een verzameling *scalaren* (a, b, c, \dots)²³, die aan twee bewerkingen - vector optelling en scalaire vermenigvuldiging - onderhevig zijn.

Vector optelling De som van twee willekeurige vectoren is een vector,

$$|\alpha\rangle + |\beta\rangle = |\gamma\rangle. \quad (556)$$

Vector additie is *commutatief*

$$|\alpha\rangle + |\beta\rangle = |\beta\rangle + |\alpha\rangle \quad (557)$$

en *associatief*

$$|\alpha\rangle + (|\beta\rangle + |\gamma\rangle) = (|\alpha\rangle + |\beta\rangle) + |\gamma\rangle. \quad (558)$$

Er bestaat een *nulvector*, $|0\rangle$, met de eigenschap

$$|\alpha\rangle + |0\rangle = |\alpha\rangle \quad (559)$$

voor elke vector $|\alpha\rangle$. Verder bestaat er voor elke vector $|\alpha\rangle$ een geassocieerde *inverse vector*, $|\alpha\rangle + |-\alpha\rangle = |0\rangle$, zodat

$$|\alpha\rangle + |-\alpha\rangle = |0\rangle. \quad (560)$$

Scalaire vermenigvuldiging Het product van een scalar met een willekeurige vector is een vector

$$a|\alpha\rangle = |\gamma\rangle. \quad (561)$$

Het scalaire product is *distributief* ten opzichte van vector optelling

$$a(|\alpha\rangle + |\beta\rangle) = a|\alpha\rangle + a|\beta\rangle \quad (562)$$

en ten opzichte van scalaire optelling

$$(a + b)|\alpha\rangle = a|\alpha\rangle + b|\alpha\rangle. \quad (563)$$

Het is ook *associatief* ten opzichte van gewone vermenigvuldiging met scalaren

$$a(b|\alpha\rangle) = (ab)|\alpha\rangle. \quad (564)$$

Vermenigvuldiging met de scalaren 0 en 1 heeft het gebruikelijke effect

$$0|\alpha\rangle = |0\rangle \quad \text{en} \quad 1|\alpha\rangle = |\alpha\rangle. \quad (565)$$

Blijkbaar geldt er $|\alpha\rangle + |-\alpha\rangle = |0\rangle$.

²²We volgen hier Griffiths.

²³We beperken ons tot eenvoudige complexe getallen, want dit is wat we voor kwantumfysica nodig hebben. Wiskundig gezien zouden we ook meer gecompliceerde objecten kunnen beschouwen.

Lineaire combinaties van vectoren Een *lineaire combinatie* van de vectoren $|\alpha\rangle, |\beta\rangle, |\gamma\rangle, \dots$ is een uitdrukking van de vorm

$$a|\alpha\rangle + b|\beta\rangle + c|\gamma\rangle + \dots \quad (566)$$

Een vector $|\lambda\rangle$ wordt *lineair onafhankelijk* van de verzameling $|\alpha\rangle, |\beta\rangle, |\gamma\rangle, \dots$ genoemd als het niet geschreven kan worden als een lineaire combinatie van deze vectoren. Op dezelfde wijze is een *verzameling* vectoren lineair onafhankelijk als elke vector lineair onafhankelijk is van de rest. Een verzameling vectoren *spant een ruimte op* als elke vector geschreven kan worden als een lineaire combinatie van de elementen van deze verzameling. De verzameling van lineair onafhankelijke vectoren die een ruimte opspant, wordt een *basis* genoemd. Het aantal vectoren in een basis wordt de *dimensie* van de ruimte genoemd. Op dit moment nemen we aan dat de dimensie, n , *eindig* is.

Ten opzichte van een voorgeschreven basis

$$|e_1\rangle, |e_2\rangle, |e_3\rangle, \dots, |e_n\rangle, \quad (567)$$

wordt een willekeurige vector

$$|\alpha\rangle = a_1|e_1\rangle + a_2|e_2\rangle + \dots + a_n|e_n\rangle \quad (568)$$

op unieke wijze vertegenwoordigd door de (geordende) verzameling van zijn *componenten*

$$|\alpha\rangle \leftrightarrow (a_1, a_2, \dots, a_n). \quad (569)$$

Het is vaak eenvoudiger om met de componenten te werken dan met de abstracte vectoren zelf. Om twee vectoren op te tellen, tel je dan de corresponderende componenten op

$$|\alpha\rangle + |\beta\rangle \leftrightarrow (a_1 + b_1, a_2 + b_2, \dots, a_n + b_n). \quad (570)$$

Vermenigvuldigen met een scalar betekent

$$c|\alpha\rangle \leftrightarrow (ca_1, ca_2, \dots, ca_n), \quad (571)$$

terwijl de nulvector door een reeks nullen wordt voorgesteld

$$|0\rangle = (0, 0, \dots, 0) \quad (572)$$

en de componenten van de inverse vector hebben het tegenovergestelde teken

$$|-\alpha\rangle \leftrightarrow (-a_1, -a_2, \dots, -a_n). \quad (573)$$

Het enige nadeel van het werken met componenten, is dat men zich moet commiteren tot een bepaalde basis en dat sommige manipulaties er verschillend uit zullen zien voor iemand die in een andere basis werkt.

A.3.2 Inproduct

In drie dimensies zijn we twee soorten vectorproduct tegengekomen: inproduct en uitproduct. In n -dimensionale ruimten beschouwen we enkel het inproduct. Het inproduct van twee vectoren $|\alpha\rangle$ en $|\beta\rangle$ is een complex getal, dat we noteren als $\langle \alpha | \beta \rangle$, met de volgende eigenschappen

$$\langle \beta | \alpha \rangle = \langle \alpha | \beta \rangle^*, \quad (574)$$

$$\langle \alpha | \alpha \rangle \geq 0, \quad \text{en} \quad \langle \alpha | \alpha \rangle = 0 \leftrightarrow |\alpha\rangle = |0\rangle, \quad (575)$$

$$\langle \alpha | (b|\beta\rangle + c|\gamma\rangle) = b \langle \alpha | \beta \rangle + c \langle \alpha | \gamma \rangle. \quad (576)$$

We zien hier in een nieuwe notatie weer het vertrouwde gedrag van inproducten. Een vectorruimte met een inproduct wordt een *inproductruimte* genoemd.

Omdat het inproduct van een willekeurige vector met zichzelf een niet-negatief getal is, noemen we dit de *norm* of *lengte* van een vector

$$\|\alpha\| \equiv \sqrt{\langle \alpha | \alpha \rangle}. \quad (577)$$

Een eenheidsvector heeft norm 1 en wordt *genormaliseerd* genoemd. Twee vectoren waarvan het inproduct nul is, worden *orthogonaal* genoemd. Een verzameling van onderling orthogonale genormaliseerde vectoren,

$$\langle \alpha_i | \alpha_j \rangle = \delta_{ij}, \quad \delta_{ij} = 1 \text{ als } i = j \text{ en } \delta_{ij} = 0 \text{ als } i \neq j \quad (578)$$

wordt een *orthonormale* verzameling genoemd. Het is altijd mogelijk en bijna altijd makkelijk om een *orthonormale basis* te kiezen. In dat geval kan het inproduct van twee vectoren geschreven worden als

$$\langle \alpha | \beta \rangle = a_1^* b_1 + a_2^* b_2 + \dots + a_n^* b_n, \quad (579)$$

en (het kwadraat van) de norm wordt

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = |a_1|^2 + |a_2|^2 + \dots + |a_n|^2, \quad (580)$$

en de componenten zijn

$$a_i = \langle e_i | \alpha \rangle. \quad (581)$$

Een andere geometrische grootte die men kan generaliseren is de *hoek* tussen twee vectoren. In gewone vectorrekening hebben $\cos \theta = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) / |\mathbf{a}| |\mathbf{b}|$. Echter, omdat het inproduct in het algemeen een complex getal is, definieert de analoge formule geen reële hoek. Het is echter zo dat de *absolute waarde* van deze grootte een getal kleiner dan 1 is,

$$|\langle \alpha | \beta \rangle|^2 \leq \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \beta \rangle. \quad (582)$$

Dit belangrijke resultaat staat bekend als de *ongelijkheid van Schwarz*. We kunnen hiermee de hoek tussen $|\alpha\rangle$ en $|\beta\rangle$ definiëren als

$$\cos \theta = \sqrt{\frac{\langle \alpha | \beta \rangle \langle \beta | \alpha \rangle}{\langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \beta \rangle}}. \quad (583)$$

Voorbeeld: Stel $|\alpha\rangle = (1+i, -i, 1)$ en $|\beta\rangle = (2+3i, 1-2i, i)$. Dan is $|\alpha\rangle^* = \langle \alpha| = (1-i, i, 1)$. Het inproduct $\langle \alpha | \beta \rangle$ is dan

$$\langle \alpha | \beta \rangle = (1-i, i, 1) \begin{pmatrix} 2+3i \\ 1-2i \\ i \end{pmatrix} = (1-i)(2+3i) + i(1-2i) + 1(i) = 7+3i. \quad (584)$$

Het inproduct $\langle \beta | \alpha \rangle$ is dan

$$\langle \beta | \alpha \rangle = (2-3i, 1+2i, -i) \begin{pmatrix} 1+i \\ -i \\ 1 \end{pmatrix} = 7-3i. \quad (585)$$

A.3.3 De Gram-Schmidt procedure

Stel je begint met een basis $(|e_1 \rangle, |e_2 \rangle, \dots, |e_n \rangle)$ die niet orthonormaal is. De Gram-Schmidt procedure beschrijft hoe hieruit dan een orthonormale basis $(|e'_1 \rangle, |e'_2 \rangle, \dots, |e'_n \rangle)$ kan genereren. Dit gaat als volgt.

1. Normeer de eerste basisvector (deel door de norm),

$$|e'_1 \rangle = \frac{|e_1 \rangle}{\|e_1\|}. \quad (586)$$

2. Bereken de projectie van de tweede vector langs de eerste en trek die eraf,

$$|e_2 \rangle - \langle e'_1 | e_2 \rangle |e'_1 \rangle. \quad (587)$$

Deze vector is orthogonaal met $|e'_1 \rangle$. We normeren de vector en vinden hiermee $|e'_2 \rangle$.

3. Trek van $|e_3 \rangle$ de projecties langs $|e'_1 \rangle$ en $|e'_2 \rangle$ af,

$$|e_3 \rangle - \langle e'_1 | e_3 \rangle |e'_1 \rangle - \langle e'_2 | e_3 \rangle |e'_2 \rangle. \quad (588)$$

De gevonden vector is orthogonaal op $|e'_1 \rangle$ en $|e'_2 \rangle$. Normeer deze vector om $|e'_3 \rangle$ te vinden. Enzovoort.

A.3.4 Eigenvectoren en eigenwaarden

Beschouw de lineaire transformatie T in 3D die bestaat uit een rotatie om een gegeven as, over een hoek θ . De meeste vectoren $|\alpha \rangle$ zullen in een gecompliceerde manier veranderen, maar vectoren die toevallig langs de draaias liggen gedragen zich eenvoudig: zij veranderen helemaal niet: $T|\alpha \rangle = |\alpha \rangle$. Als $\theta = 180^\circ$, dan zullen vectoren die in het 'equator' vlak liggen van teken veranderen, $T|\alpha \rangle = -|\alpha \rangle$. In een complexe vectorruimte heeft *elke* lineaire transformatie van dit soort speciale vectoren, die getransformeerd worden in eenvoudige veelvoud van zichzelf,

$$T|\alpha \rangle = \lambda|\alpha \rangle, \quad (589)$$

en deze worden de *eigenvectoren* van de transformatie genoemd, terwijl de (complexe) getallen λ de *eigenwaarden* zijn (de nulvector telt hierbij niet mee). Merk op dat ieder veelvoud van een eigenvector nog steeds een eigenvector met dezelfde eigenwaarde is.

Ten opzichte van een bepaalde basis, neemt de eigenwaarde vergelijking de matrix vorm

$$\mathbf{T}\mathbf{a} = \lambda\mathbf{a} \quad (590)$$

aan, ofwel

$$(\mathbf{T} - \lambda\mathbf{1})\mathbf{a} = \mathbf{0}. \quad (591)$$

Hierbij stelt $\mathbf{0}$ de *nulmatrix* voor, waarvan alle elementen gelijk aan nul zijn. Als de matrix $(\mathbf{T} - \lambda\mathbf{1})$ een inverse heeft, kunnen we beide zijden van vergelijking (591) vermenigvuldigen met $(\mathbf{T} - \lambda\mathbf{1})^{-1}$, en concluderen dan dat $\mathbf{a} = \mathbf{0}$. We hebben echter aangenomen dat \mathbf{a} ongelijk aan nul is en dus dient de matrix $(\mathbf{T} - \lambda\mathbf{1})$ singulier te zijn, hetgeen betekent dat haar determinant verdwijnt:

$$\det(\mathbf{T} - \lambda\mathbf{1}) = \begin{vmatrix} (T_{11} - \lambda) & T_{12} & \dots & T_{1n} \\ T_{21} & (T_{22} - \lambda) & \dots & T_{2n} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ T_{n1} & T_{n2} & \dots & (T_{nn} - \lambda) \end{vmatrix} = 0. \quad (592)$$

Expansie van de determinant levert een algebraïsche vergelijking voor λ ,

$$C_n \lambda^n + C_{n-1} \lambda^{n-1} + \dots + C_1 \lambda + C_0 = 0, \quad (593)$$

waarbij de coëfficiënten C_i van de matrixelementen van \mathbf{T} afhangen. Dit wordt de *karakteristieke vergelijking* van de matrix genoemd; haar oplossingen bepalen de eigenwaarden. Merk op dat het een n de-orde vergelijking is, die dus n complexe wortels heeft. Sommige van deze wortels kunnen hetzelfde zijn en alles wat we kunnen zeggen is dat een $n \times n$ matrix op zijn minst één en op zijn meest n unieke eigenwaarden heeft.

Voorbeeld: Vind de eigenwaarden en eigenvectoren van de matrix

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & -2 \\ -2i & i & 2i \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (594)$$

De karakteristieke vergelijking is

$$\begin{vmatrix} (2 - \lambda) & 0 & -2 \\ -2i & (i - \lambda) & 2i \\ 1 & 0 & (-1 - \lambda) \end{vmatrix} = -\lambda^3 + (1 + i)\lambda^2 - i\lambda = 0, \quad (595)$$

en de wortels zijn 0, 1 en i . Noem de componenten van de eerste eigenvector (a_1, a_2, a_3) , dan

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 & -2 \\ -2i & i & 2i \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = 0 \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (596)$$

hetgeen de volgende drie vergelijkingen levert

$$\begin{aligned} 2a_1 - 2a_3 &= 0, \\ -2ia_1 + ia_2 + 2ia_3 &= 0, \\ a_1 - a_3 &= 0. \end{aligned} \quad (597)$$

De eerste bepaalt a_3 (in termen van a_1), namelijk $a_3 = a_1$; de tweede bepaalt a_2 , namelijk $a_2 = 0$; en de derde is redundant. We kunnen net zo goed $a_1 = 1$ kiezen, omdat een veelvoud van een eigenvector weer een eigenvector is. We vinden

$$\mathbf{a}^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \text{voor } \lambda_1 = 0. \quad (598)$$

Voor de tweede eigenvector (we recyclen dezelfde notatie voor de componenten) hebben we

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 & -2 \\ -2i & i & 2i \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = 1 \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}, \quad (599)$$

hetgeen leidt tot de vergelijkingen

$$\begin{aligned} 2a_1 - 2a_3 &= a_1, \\ -2ia_1 + ia_2 + 2ia_3 &= a_2, \\ a_1 - a_3 &= a_3, \end{aligned} \quad (600)$$

met als oplossing $a_3 = (1/2)a_1$, $a_2 = [(1-i)/2]a_2$; deze keer kiezen we $a_1 = 2$, zodat

$$\mathbf{a}^{(2)} = \begin{pmatrix} 2 \\ (1-i) \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \text{voor } \lambda_2 = 1. \quad (601)$$

Tenslotte geldt voor de derde eigenvector

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 & -2 \\ -2i & i & 2i \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = i \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} ia_1 \\ ia_2 \\ ia_3 \end{pmatrix}, \quad (602)$$

hetgeen leidt tot de vergelijkingen

$$\begin{aligned} 2a_1 - 2a_3 &= ia_1, \\ -2ia_1 + ia_2 + 2ia_3 &= ia_2, \\ a_1 - a_3 &= ia_3, \end{aligned} \quad (603)$$

met als oplossing $a_3 = a_1 = 0$, terwijl a_2 onbepaald is. We kiezen $a_2 = 1$ en concluderen

$$\mathbf{a}^{(3)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \text{voor } \lambda_3 = i. \quad (604)$$

A.3.5 Geconjugeerde en hermitische matrices

De (complex) *geconjugeerde* van een matrix $\mathbf{A} = (a_{ij})$ wordt aangeduid met \mathbf{A}^* en wordt verkregen door de complex toegevoegde van elk element te nemen $\mathbf{A}^* = (a_{ij}^*)$.

Voorbeeld: Als $\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1+2i & i \\ 3 & 2-3i \end{pmatrix}$, dan is $\mathbf{A}^* = \begin{pmatrix} 1-2i & -i \\ 3 & 2+3i \end{pmatrix}$.

Een matrix is *reëel* als alle elementen reëel zijn, $\mathbf{A}^* = \mathbf{A}$, en *imaginair* als alle elementen imaginair zijn, $\mathbf{A}^* = -\mathbf{A}$.

De *hermitisch geconjugeerde* (of *hermitisch toegevoegde*) van een matrix $\mathbf{A} = (a_{ij})$ wordt aangeduid met \mathbf{A}^\dagger en wordt verkregen door transponeren en complex conjugeren, $\mathbf{A}^\dagger = (a_{ji}^*)$.

Met deze notatie kunnen we het inproduct van twee vectoren, ten opzichte van een orthogonale basis, schrijven als

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{b}. \quad (605)$$

Evenzo als bij een getransponeerde matrix, geldt voor de hermitisch toegevoegde van een product dat

$$(\mathbf{AB})^\dagger = \mathbf{B}^\dagger \mathbf{A}^\dagger. \quad (606)$$

Een vierkante matrix is hermitisch als hij gelijk is aan zijn hermitisch geconjugeerde, $\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}$; als hermitische conjugatie een minteken introduceert, dan wordt de matrix anti-hermitisch genoemd.

Voorbeeld: De matrix $\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 1-i & 2 \\ 1+i & 3 & i \\ 2 & -i & 0 \end{pmatrix}$ is hermitisch.

We hebben gezien dat voor de hermitisch geconjugeerde van een matrix geldt dat $\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}^{T*}$. De hermitisch geconjugeerde van een lineaire transformatie, \mathbf{A}^\dagger geeft, als hij wordt toegepast op het eerste lid van een inproduct, hetzelfde resultaat als wanneer \mathbf{A} zou zijn toegepast op de tweede vector,

$$\langle \mathbf{A}^\dagger \alpha | \beta \rangle = \langle \alpha | \mathbf{A} \beta \rangle \quad (607)$$

voor alle vectoren $|\alpha\rangle$ en $|\beta\rangle$. Voor de duidelijkheid: $|A\beta\rangle$ betekent $A|\beta\rangle$ en $\langle A^\dagger\alpha|\beta\rangle$ betekent het inproduct van de vector $A^\dagger|\alpha\rangle$ met de vector $|\beta\rangle$. Merk op dat

$$\langle \alpha|c\beta\rangle = c \langle \alpha|\beta\rangle, \quad (608)$$

maar

$$\langle c\alpha|\beta\rangle = c^* \langle \alpha|\beta\rangle \quad (609)$$

voor elke scalar c . Voor een lineaire transformatie kunnen we nu schrijven

$$\langle \alpha|A\beta\rangle = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{A}\mathbf{b} = (\mathbf{A}^\dagger \mathbf{a})^\dagger \mathbf{b} = \langle A^\dagger\alpha|\beta\rangle. \quad (610)$$

Als de matrix hermitisch is, $\mathbf{T} = \mathbf{T}^\dagger$, dan kunnen we het bovenstaande schrijven als

$$\langle \alpha|T\beta\rangle = \langle T\alpha|\beta\rangle = \langle \alpha|T|\beta\rangle. \quad (611)$$

Hermitische transformaties spelen een fundamentele rol in de kwantummechanica. De eigenvectoren en eigenwaarden van een hermitische transformatie bezitten drie cruciale eigenschappen.

1. De eigenwaarden van een hermitische transformatie zijn reëel.

Bewijs: Stel dat λ een eigenwaarde van T is, $T|\alpha\rangle = \lambda|\alpha\rangle$, met $|\alpha\rangle \neq |0\rangle$. Dan geldt

$$\langle \alpha|T\alpha\rangle = \langle \alpha|\lambda\alpha\rangle = \lambda \langle \alpha|\alpha\rangle. \quad (612)$$

Als T hermitisch is, dan geldt ook

$$\langle \alpha|T\alpha\rangle = \langle T\alpha|\alpha\rangle = \langle \lambda\alpha|\alpha\rangle = \lambda^* \langle \alpha|\alpha\rangle. \quad (613)$$

Omdat $\langle \alpha|\alpha\rangle \neq 0$, geldt $\lambda = \lambda^*$ en is λ dus reëel.

2. De eigenvectoren van een hermitische transformatie die horen bij aparte eigenwaarden zijn orthogonaal.

Bewijs: Stel dat $T|\alpha\rangle = \lambda|\alpha\rangle$ en $T|\beta\rangle = \mu|\beta\rangle$, met $\lambda \neq \mu$. Dan geldt

$$\langle \alpha|T\beta\rangle = \langle \alpha|\mu\beta\rangle = \mu \langle \alpha|\beta\rangle, \quad (614)$$

en als T hermitisch is, dan

$$\langle \alpha|T\beta\rangle = \langle T\alpha|\beta\rangle = \langle \lambda\alpha|\beta\rangle = \lambda^* \langle \alpha|\beta\rangle. \quad (615)$$

Maar $\lambda = \lambda^*$ (zie hierboven) en de aanname was dat $\lambda \neq \mu$. Dientengevolge is $\langle \alpha|\beta\rangle = 0$.

3. De eigenvectoren van een hermitische operator spannen de ruimte op.

Opmerking: Wanneer alle n wortels van de karakteristieke vergelijking verschillend zijn, dan hebben we n onderling orthogonale eigenvectoren en kunnen deze vectoren vanzelfsprekend de ruimte opspannen. De zaak wordt ingewikkeld als de eigenwaarden ontaard zijn en dezelfde wortels optreden. We dienen dan lineaire combinaties te vormen en dienen vervolgens te bewijzen dat we hiermee ook lineair onafhankelijke eigenvectoren verkrijgen. Vervolgens kunnen we deze vectoren orthonormaliseren met de Gram-Schmidt procedure.

A.3.6 Unitaire matrices

Definitie: Een matrix is *unitair* als haar inverse gelijk is aan haar hermitisch geconjugeerde, $\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}^{-1}$. De kolommen van een unitaire matrix vormen een orthonormale set, evenals haar rijen.

Merk op dat terwijl de elementen van een orthogonale matrix in \mathbb{R}_n liggen, liggen de elementen van een unitaire matrix in de ruimte \mathbb{C}_n .

Unitaire transformaties behouden het inproduct in de zin dat geldt

$$\langle U\alpha | U\beta \rangle = \langle \alpha | \beta \rangle \quad (616)$$

voor alle vectoren $|\alpha\rangle$ en $|\beta\rangle$.

B APPENDIX: FUNDAMENTELE CONSTANTEN

$c = 2.998 \times 10^8$ m/s	lichtsnelheid
$h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js	constante van Planck
$e = 1.602 \times 10^{-19}$ C	lading van het elektron
$m_e = 9.109 \times 10^{-31}$ kg	massa van het elektron
$m_p = 1.672 \times 10^{-27}$ kg	massa van het proton
$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ C ² /Nm ²	permittiviteit van het vacuum
$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ N/A ²	permeabiliteit van het vacuum
$N_A = 6.022 \times 10^{23}$ 1/mol	constante van Avogadro
$k = 1.381 \times 10^{-23}$ J/K	constante van Boltzmann

C APPENDIX: COÖRDINATENSISTEMEN

CARTESIAANSE COÖRDINATEN

$$\begin{aligned}
d\mathbf{l} &= dx \hat{\mathbf{x}} + dy \hat{\mathbf{y}} + dz \hat{\mathbf{z}} && \text{lijn-element} \\
d\tau &= dxdydz && \text{volume-element} \\
\nabla t &= \frac{\partial t}{\partial x} \hat{\mathbf{x}} + \frac{\partial t}{\partial y} \hat{\mathbf{y}} + \frac{\partial t}{\partial z} \hat{\mathbf{z}} && \text{gradiënt} \\
\nabla \cdot \mathbf{v} &= \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} && \text{divergentie} \\
\nabla \times \mathbf{v} &= \left(\frac{\partial v_z}{\partial y} - \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) \hat{\mathbf{x}} + \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) \hat{\mathbf{y}} + \left(\frac{\partial v_y}{\partial x} - \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) \hat{\mathbf{z}} && \text{rotatie} \\
\Delta t &= \nabla^2 t = \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} && \text{Laplace operator}
\end{aligned}$$

SFERISCHE COÖRDINATEN

$$\begin{aligned}
d\mathbf{l} &= dr \hat{\mathbf{r}} + r d\theta \hat{\boldsymbol{\theta}} + r \sin \theta d\phi \hat{\boldsymbol{\phi}} && \text{lijn-element} \\
d\tau &= r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi && \text{volume-element} \\
\nabla t &= \frac{\partial t}{\partial r} \hat{\mathbf{r}} + \frac{1}{r} \frac{\partial t}{\partial \theta} \hat{\boldsymbol{\theta}} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial t}{\partial \phi} \hat{\boldsymbol{\phi}} && \text{gradiënt} \\
\nabla \cdot \mathbf{v} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 v_r) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta v_\theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial v_\phi}{\partial \phi} && \text{divergentie} \\
\nabla \times \mathbf{v} &= \frac{1}{r \sin \theta} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta v_\phi) - \frac{\partial v_\theta}{\partial \phi} \right] \hat{\mathbf{r}} + \frac{1}{r} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial v_r}{\partial \phi} - \frac{\partial}{\partial r} (r v_\phi) \right] \hat{\boldsymbol{\theta}} + \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} (r v_\theta) - \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right] \hat{\boldsymbol{\phi}} && \text{rotatie} \\
\Delta t &= \nabla^2 t = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial t}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial t}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 t}{\partial \phi^2} && \text{Laplace operator}
\end{aligned}$$

CILINDRISCHE COÖRDINATEN

$$\begin{aligned}
d\mathbf{l} &= ds \hat{\mathbf{s}} + s d\phi \hat{\boldsymbol{\phi}} + dz \hat{\mathbf{z}} && \text{lijn-element} \\
d\tau &= s ds d\phi dz && \text{volume-element} \\
\nabla t &= \frac{\partial t}{\partial s} \hat{\mathbf{s}} + \frac{1}{s} \frac{\partial t}{\partial \phi} \hat{\boldsymbol{\phi}} + \frac{\partial t}{\partial z} \hat{\mathbf{z}} && \text{gradiënt} \\
\nabla \cdot \mathbf{v} &= \frac{1}{s} \frac{\partial}{\partial s} (s v_s) + \frac{1}{s} \frac{\partial v_\phi}{\partial \phi} + \frac{\partial v_z}{\partial z} && \text{divergentie} \\
\nabla \times \mathbf{v} &= \left[\frac{1}{s} \frac{\partial v_z}{\partial \phi} - \frac{\partial v_\phi}{\partial z} \right] \hat{\mathbf{s}} + \left[\frac{\partial v_s}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial s} \right] \hat{\boldsymbol{\phi}} + \frac{1}{s} \left[\frac{\partial}{\partial s} (s v_\phi) - \frac{\partial v_s}{\partial \phi} \right] \hat{\mathbf{z}} && \text{rotatie} \\
\Delta t &= \nabla^2 t = \frac{1}{s} \frac{\partial}{\partial s} \left(s \frac{\partial t}{\partial s} \right) + \frac{1}{s^2} \frac{\partial^2 t}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} && \text{Laplace operator}
\end{aligned}$$

FUNDAMENTELE THEOREMAS

$$\begin{aligned}
\int_{\mathbf{a}}^{\mathbf{b}} (\nabla f) \cdot d\mathbf{l} &= f(\mathbf{b}) - f(\mathbf{a}) && \text{Gradiënt theorema} \\
\int (\nabla \cdot \mathbf{A}) d\tau &= \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{a} && \text{Divergentie theorema (stelling van Gauss)} \\
\int (\nabla \times \mathbf{A}) \cdot d\mathbf{a} &= \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} && \text{Rotatie theorema (stelling van Stokes)}
\end{aligned}$$