

Synopsis Quantummechanica

Korte uitleg van de belangrijkste
Principes en Formules

Ch.G. van Weert
Institute of Physics
Universiteit van Amsterdam
2021



Creative Commons Attribution 4.0 License (CC BY-SA 4.0)

Inhoudsopgave

1	Quantummechanica	2
1.1	Einstein-deBroglie relaties	2
1.2	Golffunctie	3
1.3	Golfvergelijking	4
1.4	Schrödingervergelijking	4
1.5	Potentiaalfuncties	5
1.6	Oploscondities	6
1.7	Eigenwaarden eigenfuncties	7
1.8	Impulsoperator	7
1.9	Onzekerheidsrelatie	8
1.10	Bewijs onzekerheidsrelatie	9
1.11	Tijdafhankelijke Schrödingervergelijking	10
2	Quantummodellen	12
2.1	Quantumdeeltje-in-een-doos	12
2.2	Quantumdeeltje-in-een-potentiaalput	13
2.3	Gebonden toestanden	14
2.4	Quantum-tunneling	15
2.5	Harmonische oscillator	16
2.6	Harmonische eigenfuncties	17
2.7	Waterstofatoom	18
2.8	Energieniveaus waterstofatoom	19
2.9	Rydberg-formule	20
3	Quantumtheorie	21
3.1	Hilbertruimte	21
3.2	Dirac bra-ket notatie	22
3.3	Compleetheidsrelatie	23
3.4	Impulsrepresentatie	23
3.5	Operatoren	24
3.6	Observabelen	25
3.7	Waarschijnlijkheidsinterpretatie	26
3.8	Verwachtingswaarde	27
3.9	Projectiepostulaat	28
3.10	Meetproces	29
3.11	Commensurabele observabelen	30
3.12	Tijdevolutie	31
3.13	Evolutieoperator	31
3.14	Qubit	32
3.15	Spin-half	33
3.16	Stern-Gerlach-experimenten	34
3.17	Twee-spin systeem	36
3.18	Verstrengeling	37

1 Quantummechanica

Thus, the task is, not so much to see what no one has yet seen; but to think what nobody has yet thought, about which everybody sees.

Erwin Schrödinger

- Experimentele gegevens, zoals het bestaan van atoomspectra en het foto-elektrisch effect, brachten natuurkundigen aan het begin van de vorige eeuw tot de overtuiging dat energie niet in willekeurig kleine hoeveelheden geëmitteerd of geabsorbeerd kan worden. De *quantummechanica* ontleent zijn naam aan deze *energiequanten*.
- Deze fundamenteel nieuwe theorie werd in de periode 1925-27 ontwikkeld door Erwin Schrödinger (1887-1961), Werner Heisenberg (1901-1976), Max Born (1882-1970) en Paul Dirac (1902-1984).

De theoretische invoering van energiequanta door Max Planck (1900) was het startpunt van een spectaculaire ontwikkeling van theorie en experiment in de natuurkunde. Dit resulteerde in een aantal nieuwe natuurkundige principes en inzichten:

1. *Dualiteit van golf- en deeltjeskarakter* Een bundel elektronen heeft naast een deeltjeskarakter ook een golfkarakter; anderzijds kan aan elektromagnetische straling ook een deeltjeskarakter toegekend worden.
2. *Quantisatie*
Fysische grootheden zoals energie, impuls, draai-impuls, zijn gequantiseerd en kunnen slechts discrete waarden aannemen.
3. *Schrödingervergelijking*
Atoomspectra en andere atomaire en moleculaire eigenschappen kunnen met een zeer grote precisie berekend worden. De vergelijking die daarvoor opgelost moet worden is de (stationaire) Schrödingervergelijking,
4. *Heisenberg-onzekerheidsrelatie*
Bepaalde paren van fysische grootheden zoals plaats en impuls kunnen niet tegelijk scherp bepaald worden.

De quantummechanica heeft een aantal raadselachtige aspecten, zoals bijvoorbeeld de Heisenberg onzekerheidsrelaties en het gedrag van elektronen in een tweespleten-experiment. Tegelijk is quantummechanica de meest accurate natuurkundige theorie van dit moment met een behaalde precisie in experimenten beter dan één-miljoenste.

1.1 Einstein-deBroglie relaties

- De quantummechanica is van toepassing op atomaire processen en wordt gekarakteriseerd door de *constante van Planck*, vernoemd naar de Duitse natuurkundige Max Planck (1858-1947).
- *Golf-deeltje dualiteit* vormt de grondslag voor de quantummechanica.

Voor het begrip van fundamentele fysische processen tussen atomen onderling en de wisselwerking met licht is de quantummechanica onmisbaar. Een atoom heeft een afmeting van ongeveer 10^{-1} nm. Voor golflengten op deze zeer kleine schaal blijkt elektromagnetische straling zich in veel opzichten te gedragen als een verzameling discrete deeltjes.

Dit werd in 1905 door Albert Einstein verklaard door aan te nemen dat licht bestaat uit energiepakketjes, later *fotonen* genoemd, met energie evenredig met de frequentie f van het licht:

1.1

$$E_f = h \cdot f$$

- De *constante van Planck* $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{Js}$ is de fundamentele natuurconstante binnen de quantumwereld. In SI-eenheden heeft deze constante een zeer kleine waarde maar in de atomaire wereld waar alle afmetingen zeer klein zijn domineert deze constante de natuurkundige verschijnselen.

Binnen een atoom zijn de elektronen gebonden aan een kern door de elektrische aantrekkingskracht. Vrijwel alle waarneembare eigenschappen van atomen en moleculen kunnen verklaard worden uit de veronderstelling dat elektronen zich in deze beperkte ruimte gedragen als een staande golf. De fundamentele relatie die een golflengte verbindt met een deeltjeseigenschap werd in 1924 gegeven door Louis de Broglie:

1.2

$$\lambda_B = \frac{h}{m \cdot v}$$

In de noemer staat de impuls (massa maal snelheid) van het betreffende deeltje. De zo gedefinieerde golflengte heet in de natuurkunde de *debroglie-golflengte*.

- De fundamentele *Einstein-deBroglie relaties* (1.1) en (1.2) geven een verband tussen fysische eigenschappen van golfgedrag (frequentie, golflengte) en deeltjesgedrag (energie, impuls). Dit wordt *golf-deeltje dualiteit* genoemd.

1.2 Golf functie

- De *golf functie* is een centraal begrip in de quantummechanica. Met deze wiskundige functie wordt de *toestand* van een quantumstelsel vastgelegd.
- Het kwadraat van de golf functie heeft een *waarschijnlijkheidsinterpretatie*.

Het bestaan van atoomspectra suggereert dat het atoom zich gedraagt als een trillende snaar die slechts in een aantal discrete toestanden kan worden aangeslagen. In de quantummechanica worden deeltjes daarom beschreven met een *golf functie* $\psi(x)$ die op iedere plaats x beschouwd kan worden als de amplitudo van een golf die met een deeltje is geassocieerd.

- Aan de golf functie geeft men de betekenis dat het kwadraat $|\psi(x)|^2$ op iedere plaats x de waarschijnlijkheid geeft om een deeltje aan te treffen.

Beter gezegd, het product $|\psi(x)|^2 \Delta x$ geeft de kans om het deeltje in een interval Δx rond de plaats x aan te treffen; men noemt $|\psi(x)|^2$ de *kansdichtheid*. Aangezien de kans altijd één is om het deeltje ergens aan te treffen moet de golf functie *genormeerd* zijn volgens:

1.3

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$$

Deze *waarschijnlijkheidsinterpretatie* van de golf functie is voorgesteld door Max Born in 1926 en daarom naar hem vernoemd.

- De golf functie is de centrale grootheid in de quantummechanica. De vergelijking waaraan deze grootheid moet voldoen heet de *Schrödingervergelijking*.

1.3 Golfvergelijking

- De golf functie voldoet aan de *golfvergelijking*.
- De golfvergelijking geeft een beschrijving van staande golven, zoals die in vele vormen voorkomen in de natuur, bijvoorbeeld de trilling van een snaar, of de toon van een orgelpijp.

De golf functie $\psi(x)$ beschrijft deeltjes als een golf. De afleiding van de vergelijking waaraan deze golf functie moet voldoen is gebaseerd op de volgende veronderstelling:

- De meest algemene golf functie is een superpositie van eenvoudige sinus en cosinus golven met golflengte λ van de vorm:

1.4

$$\cos\left(2\pi\frac{x}{\lambda}\right), \quad \sin\left(2\pi\frac{x}{\lambda}\right)$$

De vergelijking waaraan deze sinus- en cosinus-functies voldoen, vinden we door twee keer te differentiëren naar x . Dit geeft in het geval van de sinusfunctie:

1.5

$$\frac{d^2 \sin(kx)}{dx^2} = -k^2 \sin(kx)$$

1.6

$$k := \frac{2\pi}{\lambda}$$

De afkorting k is het *golftal*. Vervanging van de sinus-functie door de cosinus-functie geeft hetzelfde resultaat. Dus algemeen geldt de vergelijking:

1.7

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + k^2 \psi(x) = 0$$

- Deze vergelijking noemt men de *golfvergelijking*.

1.4 Schrödingervergelijking

- De golfvergelijking voor deeltjes is voor het eerst afgeleid door *Erwin Schrödinger* in 1926.
- De schrödingervergelijking bevat niet de kracht zoals de tweede wet van Newton, maar de *potentiële energie*.

In het geval van de quantummechanica beschrijven de staande golven (1.4) deeltjes met een de Broglie golflengte

1.8

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{ofwel} \quad k = 2\pi \frac{p}{h}$$

Invullen in de golfvergelijking (1.7) geeft:

1.9

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 p^2 \psi = 0$$

Uit de klassieke mechanica is het bekend dat, voor een conservatief systeem, de componenten van de kracht afgeleid kunnen worden van een *potentiaalfunctie* $V(x)$:

1.10

$$F_x = -\frac{dV(x)}{dx}$$

In dat geval is de totale energie van een deeltje de som van *kinetische* en *potentiële* energie:

1.11

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

Oplossen naar p^2 en substitutie in de golfvergelijking (1.9) geeft:

1.12

$$-\frac{h^2}{8m\pi^2} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi(x)$$

- Dit is de *schrodingervergelijking* (in één ruimtedimensie en voor tijdonafhankelijke processen) voor een deeltje met massa m in een potentiaal $V(x)$.

1.5 Potentiaalfuncties

- ☐ De fysische grootheden in de Schrödingervergelijking die van probleem tot probleem zullen verschillen, zijn de *massa* en de *potentiële energie*.
- ☐ Een quantumstelsel wordt gekarakteriseerd door de vorm van de *potentiaalfunctie*.

Enkele eenvoudige potentiaalfuncties als voorbeeld:

- *Stapfunctie potentiaal*

1.13

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{if } x < 0 \\ 0 & \text{if } 0 < x < L \\ \infty & \text{if } x > L \end{cases}$$

Dit is van toepassing op het probleem van een deeltje dat opgesloten zit tussen twee ondoordringbare wanden. Waar de wand begint wordt de potentiaal oneindig; zie het 1-dim model van een [Quantumdeeltje-in-een-doos](#).

- *Coulomb potentiaal*

1.14

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

Deze potentiaal beschrijft o.a. de aantrekkingskracht tussen het elektron en de kern van het waterstofatoom als functie van de afstand; zie het 1-dim model van het [Waterstofatoom](#).

- *Harmonische potentiaal*

1.15

$$V(x) = \frac{1}{2}C \cdot x^2$$

De harmonische potentiaal is belangrijk omdat beweging rond een evenwichtspositie voor kleine uitwijkingen vaak door een harmonische potentiaal benaderd kan worden. De trillingen van twee-atomige moleculen, de trillingen van atomen in een vaste-stof rooster, de vibraties van een kernspin in een inwendig magnetisch veld, steeds keert de harmonische potentiaal terug in de beschrijving; zie het 1-dim model van de [Harmonische oscillator](#).

1.6 Oploscondities

- ☐ De Schrödingervergelijking is een tweede-orde differentiaalvergelijking. Voor een unieke oplossing moeten *twee randcondities* worden gegeven.
- ☐ Afhankelijk van het teken van de tweede afgeleide vertoont de golffunctie *oscillerend*, danwel *monotoon toenemend* of *afnemend* gedrag.

Niet elke wiskundige oplossing van de Schrödingervergelijking (1.12) is fysisch acceptabel. De volgende eisen worden gesteld:

- de golffunctie is continu.
- de golffunctie is differentieerbaar overal waar $V(x)$ eindig is.
- vanwege de interpretatie van $|\psi(x)|^2$ als waarschijnlijkheidsdichtheid moet de golffunctie voldoen aan de normering:

1.16

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$$

- de golffunctie gaat naar nul voor $x \rightarrow \pm\infty$; anders zou de normeringsintegraal niet bestaan.

Verder onderzoek van de Schrödinger vergelijking laat zien dat het teken van $\partial^2\psi/\partial x^2$ bepaald wordt door het teken van het product $[V(x) - E]\psi(x)$; immers, (1.12) kan geschreven ook worden als:

1.17

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = 2m \left(\frac{2\pi}{h} \right)^2 [V(x) - E] \psi(x)$$

Dit leidt tot:

- oscillerend gedrag van $\psi(x)$ voor $E > V(x)$; in eenvoudige gevallen een sin of cos-functie.
- monotoon toenemend of afnemend gedrag voor $E < V(x)$; in eenvoudige gevallen een e-macht.

1.7 Eigenwaarden eigenfuncties

- In veel gevallen heeft de Schrödingervergelijking slechts oplossingen voor bepaalde *discrete waarden* van de energie, de zogenoemde *eigenwaarden*.
- De *quantisatie van de energie* is de basis voor de verklaring van de discrete spectra van atomen en moleculen.

De Schrödingervergelijking (voor tijdonafhankelijke processen) kan symbolisch geschreven worden in de vorm:

1.18

$$\widehat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

1.19

$$\widehat{H} := -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$$

- De operator (1.19) wordt in de quantummechanica de *hamiltonoperator* genoemd, of kortweg de *hamiltoniaan*, naar de Ierse wiskundige William Rowan Hamilton (1805-1865).
- Het symbool *h-bar* staat voor de gereduceerde constante van Planck $\hbar = h/2\pi = 1,0545 \times 10^{-34}$ J s, ook wel de constante van Dirac genoemd.

In het algemeen zal de Schrödingervergelijking niet voor iedere waarde van E een oplossing hebben die ook aan de randcondities voldoet. Denk aan een snaar die slechts op een bepaalde manier kan trillen.

- Iedere waarde $E_1, E_2, E_3, \dots$ waarvoor de Schrödingervergelijking een oplossing heeft wordt een *eigenwaarde* genoemd. De bijbehorende golf functies $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ heten *eigenfuncties*.
- Deze wiskundige eigenschap van de Schrödingervergelijking is de basis voor de verklaring van de discrete spectra van atomen en moleculen.

1.8 Impulsoperator

- De impuls golf functie is de *Fourier getransformeerde* van de golf functie afhankelijk van de plaats, en omgekeerd. Plaats en impuls van een deeltje worden *geconjugeerde* variabelen genoemd.
- De plaats- en impulsrepresentaties zijn *equivalent*. In de plaatsrepresentatie heeft de fysische grootte *impuls* een geassocieerde *impulsoperator*.

Een bijzondere oplossing van de eigenwaardevergelijking (1.12) is de harmonische functie

1.20

$$u(x) = A \exp ik \cdot x$$

met k een gegeven golfgetal en A een constante. Op grond van de de Broglie relatie (1.2) verwachten we dat deze golffunctie een deeltje met een scherpe impuls $p = \hbar k$ beschrijft. Deze golffunctie moet dan wel een eigenfunctie zijn van de impulsoperator:

1.21

$$\widehat{p}u(x) = pu(x)$$

Hieraan is voldaan door de *impulsoperator* te definiëren als

1.22

$$\widehat{p} := \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

- Deze identificatie speelt een belangrijke rol in het formalisme van de quantummechanica.

De eigenfunctie (1.20) is niet normeerbaar hetgeen correspondeert met het feit dat volgens de quantummechanica een deeltje met een scherp bepaalde impuls geen scherp bepaalde plaats kan hebben. Een gelokaliseerde golffunctie kan geconstrueerd worden door een superpositie van harmonische functies:

1.23a

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \tilde{\psi}(p) \exp(ipx/\hbar)$$

1.23b

$$\tilde{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x) \exp(-ipx/\hbar)$$

- Hierin zijn de plaats- en impuls golffuncties elkaars Fouriergetransformeerde. De argumenten x en p worden *geconjugeerde* variabelen genoemd.
- Omdat de Fouriertransformatie inverteerbaar is, bevatten $\psi(x)$ en $\tilde{\psi}(p)$ dezelfde informatie over het systeem. Men zegt dat de plaats- en de impulsrepresentatie *equivalent* zijn.

1.9 Onzekerheidsrelatie

- De *onzekerheidsrelatie van Heisenberg* is een wiskundige ongelijkheid die een fundamentele beperking oplegt aan de nauwkeurigheid waarmee de positie en impuls van een deeltje gelijktijdig gemeten kunnen worden.
- Onzekerheidsrelaties zijn af te leiden voor ieder paar *geconjugeerde* variabelen.

De Duitse natuurkundige Werner Heisenberg introduceerde in 1927 het idee van een fundamentele onzekerheid in de quantummechanica. De formele wiskundige ongelijkheid die nu zijn naam draagt werd in 1928 afgeleid door Earle Hesse Kennard en door Hermann Weyl:

1.24

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

- Deze ongelijkheid voor de standaardafwijking van de positie Δx en impuls Δp is de *onzekerheidsrelatie van Heisenberg*: hoe nauwkeuriger de positie van een deeltje is bepaald, hoe minder nauwkeurig zijn impuls bekend is, en visa versa.

De *standaardafwijking* voor x heeft de gebruikelijke definitie $(\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$ en idem voor p . In de quantummechanica worden de gemiddelden van het kwadraat gegeven door

1.25a

$$(\Delta x)^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) x^2 \psi(x)$$

1.25b

$$(\Delta p)^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \hat{p}^2 \psi(x)$$

met de impulsoperator (1.22). Ter vereenvoudiging is hierbij aangenomen dat de gemiddelden $\langle x \rangle$ en $\langle p \rangle$ nul zijn, hetgeen neerkomt op een verschuiving van de oorsprong van de coördinaten. De asterix geeft aan dat de *complex geconjugeerde* van $\psi(x)$ moet worden genomen.

- Onzekerheidsrelaties als die van Heisenberg zijn af te leiden voor ieder paar geconjugeerde variabelen.

1.10 Bewijs onzekerheidsrelatie

- De enige quantummechanische input bij het bewijs van de onzekerheidsrelatie van Heisenberg is de *waarschijnlijkheidsinterpretatie* van de golffunctie.
- Onzekerheidsrelaties zijn af te leiden voor ieder paar *niet-commuterende* variabelen.

Met het doel de ongelijkheid (1.24) te bewijzen definieert men $f(x) := x\psi(x)$ en de functie $g(x) := \hat{p}\psi(x) = -i\hbar\partial\psi(x)/\partial x$. Daarmee kunnen de standaardafwijkingen (1.25ab) geschreven worden in de vorm

1.26

$$(\Delta x)^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx |f(x)|^2 \quad (\Delta p)^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx |g(x)|^2$$

Vervolgens wordt gebruik gemaakt van de Cauchy-Schwarz ongelijkheid:

1.27

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |f(x)|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx |g(x)|^2 \geq \left| \int_{-\infty}^{\infty} dx f^*(x) g(x) \right|^2$$

en de ongelijkheid

1.28

$$\left| \int_{-\infty}^{\infty} dx f^*(x) g(x) \right|^2 \geq \left[\text{Im} \int_{-\infty}^{\infty} dx f^*(x) g(x) \right]^2$$

Na enig rekenwerk blijkt de rechterzijde van (1.28) een constante te zijn: $\hbar^2/4$. Met dit resultaat en de Cauchy-Schwarz ongelijkheid (1.27) is de Heisenberg onzekerheidsrelatie (1.24) bewezen.

- Bij de uitwerking van het rechterlid van (1.28) blijkt dat de uitkomst bepaald wordt door het cruciale gegeven dat de plaats en impuls *geconjugeerde grootheden* zijn, met als gevolg dat hun commutator ongelijk nul is:

1.29

$$[x, \hat{p}] := x\hat{p} - \hat{p}x = i\hbar$$

- Men kan met de Cauchy-Schwarz ongelijkheid een onzekerheidsrelatie als die van Heisenberg afleiden voor ieder paar niet-commuterende variabelen.

1.11 Tijdafhankelijke Schrödingervergelijking

- De tijdontwikkeling van de golffunctie worden beschreven door de *tijdafhankelijke Schrödingervergelijking*.
- De *hamiltoniaan* bepaalt zowel de energietoestanden van een quantumstelsel als de evolutie in de tijd.

Beschouw nu als generalisatie van (1.20) een tijdafhankelijke harmonische golffunctie van de vorm

1.30

$$u(x, t) := A \exp i(k \cdot x - i\omega \cdot t)$$

De deBroglie en Einstein relaties (1.1) en (1.2) suggereren dat deze golffunctie geassocieerd kan worden met een deeltje met impuls $p = \hbar k$ en energie $E = \hbar\omega$.

- Voor $p > 0$ beweegt deze golf in de positieve x-richting.
- Deze golffunctie is een eigenfunctie van de impulsoperator (1.22), net zoals de golffunctie (1.20).

De actie van de hamiltonoperator (1.19) op de golffunctie (1.30) geeft:

1.31

$$\hat{H}u(x, t) = \left[\frac{p^2}{2m} + V(x) \right] u(x, t)$$

De tijdafgeleide van (1.30) is

1.32

$$i\hbar \frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = Eu(x, t)$$

Met de identificatie $E = p^2/2m + V(x)$ en de veronderstelling dat het resultaat geldig is voor iedere golffunctie $\psi(x, t)$ volgt:

1.33

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(x, t)$$

- Dit is de algemene vorm van de Schrödingervergelijking die tijdafhankelijke quantumprocessen beschrijft.
- Als $\psi_n(x)$ een eigenfunctie is van de stationaire Schrödingervergelijking met bijbehorende energie E_n , dan is de golffunctie

1.34

$$\psi_n(x, t) = \exp(-iE_n t/\hbar)\psi_n(x)$$

- een oplossing van de tijdafhankelijke Schrödingervergelijking.

2 Quantummodellen

If you want to make a simulation of Nature, you'd better make it quantum mechanical, and by golly it's a wonderful problem.

Richard Feynman

- In de quantummechanica spreekt men van een *quantummodel* als in de Schrödingervergelijking de deeltjes en hun wisselwerking met de *randcondities* concreet zijn gespecificeerd zodat er mee gerekend kan worden (analytisch en/of numeriek).
- Oplossingen van de Schrödingervergelijking voor specifieke quantummodellen zijn de basis voor talloze *praktische toepassingen* in de wereld om ons heen, zoals led's, digitale camera's, zonnepanelen, chips, en nog veel meer.

De quantummechanica is een formele theorie gebaseerd op abstracte principes, maar toepassingen van die principes zijn een stuk minder abstract. Hieronder worden een aantal eenvoudige één-dimensionale quantummodellen geïntroduceerd die de toepasbaarheid van de Schrödingervergelijking illustreren en een verklaring bieden voor de atoomstructuur en het verschijnsel van tunneling op nanoschaal.

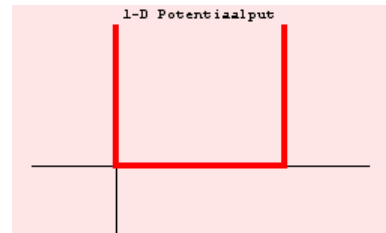
2.1 Quantumdeeltje-in-een-doos

- Het model van een *deeltje in een 1-dimensionale doos* illustreert dat quantisatie het directe gevolg is van *opsluiting* van quantumdeeltjes.
- In de *grondtoestand* heeft een quantumdeeltje een zekere *nulpuntsenergie*.

Het begrip *1-dimensionale doos* wordt gedefinieerd als een potentiaalput die twee, voor een deeltje ondoordringbare, wanden bevat ter plaatse van $x = 0$ en $x = L$, zoals geschetst in de figuur. Als de wanden oneindig hoog zijn spreekt men van een doos. De potentiaalfunctie is dan

2.1

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{if } x < 0 \\ 0 & \text{if } 0 \leq x \leq L \\ \infty & \text{if } x > L \end{cases}$$



Bij het zoeken naar geschikte oplossingen van de Schrödingervergelijking voor deze situatie kan allereerst geconcludeerd worden dat $\psi(x) = 0$ buiten de doos omdat er geen kans is het deeltje daar aan te treffen. Binnen de doos is de potentiaalfunctie nul en luidt de Schrödingervergelijking:

2.2

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

De oplossing van de 1-dim Schrödingervergelijking is daar een sinusfunctie $\psi(x) = A \sin(k \cdot x)$ met amplitude A en golfgetal $k = \sqrt{\gamma E}$. De afkorting $\gamma := 2m/\hbar^2$ is een constante.

De golffunctie moet voldoen aan de randvoorwaarden $\psi(0) = 0, \psi(L) = 0$, d.w.z. $k \cdot L = \pi \cdot n$, $n = 1, 2, 3, \dots$. Met $p = \hbar k$ en $E = p^2/2m$ volgen de toegestane energiewaarden hieruit als:

2.3

$$E_n = E_1 \cdot n^2 \quad E_1 = \frac{\pi^2}{\gamma \cdot L^2} = \frac{h^2}{8m \cdot L^2}$$

De laagste energietoestand met energie E_1 heet de *grondtoestand*. De energie van een deeltje in een doos kan niet nul zijn omdat dan ook de golffunctie nul moet zijn. Algemeen geldt dat een quantumdeeltje in een gebonden toestand altijd een zekere *nulpuntsenergie* heeft, ook als de temperatuur nul kelvin is.

- Als de put een nano-afmeting heeft, bijvoorbeeld $L = 2\text{nm}$, een typische waarde voor een quantum dot, en de massa is die van een elektron, dan is de energie van de grondtoestand $E_1 = 1,5 \cdot 10^{-20}\text{J}$.
- In SI-eenheden is dit een onhandig klein getal. Daarom is het gebruikelijk om de energie van atomaire processen uit te drukken in elektronvolt: $E_1 \simeq 0,1\text{eV}$.

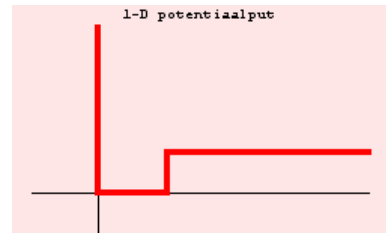
2.2 Quantumdeeltje-in-een-potentiaalput

- Het potentiaalput-model is illustratief voor quantummechanische problemen waarbij een deeltje gevangen is in een *negatieve potentiaal*.
- Het *glad* aan elkaar sluiten van de golffuncties op de rand van de put is alleen mogelijk voor *specifieke waarden* van de energie.

Beschouw een model-potentiaal die een oneindige ondoordringbare wand bevat ter plaatse $x = 0$ en een eindig hoge wand ter plaatse van $x = L$, zoals geschetst in de figuur. De potentiaalfunctie is nul voor x tussen 0 en L , oneindig voor negatieve x , en gelijk aan een constante, zeg U_0 , voor x groter dan L :

2.4

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{if } x < 0 \\ 0 & \text{if } 0 \leq x \leq L \\ U_0 & \text{if } x > L \end{cases}$$



In de put is $V(x) = 0$. Daar heeft de golffunctie de vorm van een sinusfunctie $\psi_1(x) = A \sin k \cdot x$ met golfgetal $k = \sqrt{\gamma E}$. Buiten de put $x > L$ zijn er twee mogelijkheden, zie (1.17): voor $E > U_0$ is de oplossing van de 1-dim Schrödingervergelijking een sinusfunctie, maar voor $E < U_0$ is de oplossing een afnemende exponentiële functie $\psi_2(x) = B \exp -\kappa \cdot x$ met dempingscoëfficiënt $\kappa = \sqrt{\gamma(U_0 - E)}$. Hieronder wordt deze laatste oplossing nader bekeken.

Golffuncties moeten continu en differentieerbaar zijn, d.w.z. de golffuncties ψ_1, ψ_2 en de afgeleiden daarvan moeten continu zijn op de rand L . Hieruit volgen de condities:

2.5

$$A \sin kL = B e^{-\kappa L} \quad kA \cos kL = -\kappa B e^{-\kappa L}$$

Delen op elkaar geeft de continuïteitsconditie

2.6

$$-k \cot kL = \kappa$$

- Via de energieafhankelijkheid van het golfgetal k en de dempingscoëfficiënt κ is vergelijking (2.6) een conditie op de energie.
- Het glad aan elkaar laten sluiten van de golf functies op de rand van de put is alleen mogelijk voor specifieke energiewaarden die voldoen aan de continuïteitsconditie (2.6). De energieniveaus zijn discreet voor $E < U_0$ en de eigenfuncties representeren gebonden toestanden; zie volgende pagina.

2.3 Gebonden toestanden

- In een potentiaalput zijn de energieniveaus van een quantumdeeltje *discreet* en de eigenfuncties representeren *gebonden toestanden*.
- Het aantal gebonden toestanden hangt af van de *diepte van de put* in relatie tot de energie van de grondtoestand van het deeltje-in-een-doos-model.

De continuïteitsvergelijking voor de energie (2.6) kan niet analytisch worden opgelost. Het vinden van (numerieke of grafische) oplossingen wordt vereenvoudigd door over te gaan op dimensieloze variabelen $u = \kappa L / \pi$ en $v = kL / \pi$. Als referentie voor de energie dient de nulpuntsenergie $E_1 = \pi^2 / \gamma L^2$ van het deeltje-in-een-doos probleem; zie (2.3). Uit deze definities volgt

2.7

$$E = E_1 \cdot v^2 \quad u^2 + v^2 = \frac{U_0}{E_1} =: u_0^2$$

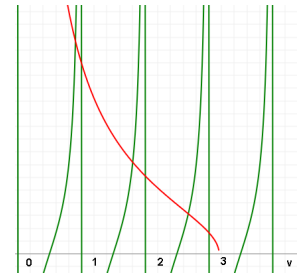
Daarmee kan de vergelijking (2.6) als volgt herschreven worden

2.8

$$-\cot \pi v = \sqrt{\frac{u_0^2}{v^2} - 1}$$

De cot-functie is periodiek met periode π . Voor ieder periode is (grafisch of numeriek) een oplossing v_n te vinden, met $n = 1, 2, \dots$, mits $v_n \leq u_0$. De oplossingen liggen in het interval $2n - 1 \leq 2v_n \leq 2n \leq u_0$. De parameter u_0 is een maat voor de diepte van de potentiaalput en dus het aantal mogelijke gebonden toestanden. Het aantal gebonden toestanden wordt gegeven door het grootste gehele getal N kleiner dan $u_0 + 1/2$.

- Als $u_0 \gg 1$ dan is het aantal gebonden toestanden groot. De energieën van de laagste energieniveaus zijn dan bijna gelijk aan die van een deeltje-in-een-does: $v_1 \approx 1, v_2 \approx 2, \dots$
- Als u_0 slechts enkele malen groter is dan E_1 zijn er maar een paar gebonden toestanden. Bijvoorbeeld, voor $u_0^2 = 10$ zijn er drie gebonden toestanden met $v_1 = 0,90736$, $v_2 = 1,80646$ en $v_3 = 2,67841$; zie figuur.



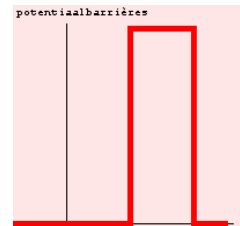
2.4 Quantum-tunneling

- Quantumdeeltjes kunnen *potentiaal-barrières* passeren die volgens de klassieke mechanica ondoordringbaar zijn.
- De verklaring voor dit effect van *tunneling* is het feit dat de golffunctie bij een eindige energiebarrière niet nul is maar exponentieel afneemt.

Als eenvoudig model, voor bijvoorbeeld een scanning tunneling microscoop (STM), wordt een energie-barrière met hoogte $V = U_0$ en breedte D beschouwd.

2.9

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{if } x < L \\ U_0 & \text{if } L \leq x \leq L + D \\ 0 & \text{if } x > L + D \end{cases}$$



In het gebied links en het gebied rechts van de barrière kan een quantumdeeltje vrij bewegen met energie $E > 0$. In die gebieden zijn de golffuncties ψ_1, ψ_3 lineaire combinaties van sin- en cos-functies:

2.10a

$$\psi_1(x) = A \sin k \cdot x + B \cos k \cdot x$$

2.10b

$$\psi_3(x) = G \sin k \cdot x + H \cos k \cdot x$$

met $k = \sqrt{\gamma E}$. In de barrière geldt $E < U_0$ en is de oplossing een exponentiële functie

2.11

$$\psi_2(x) = F \exp(-\kappa \cdot x)$$

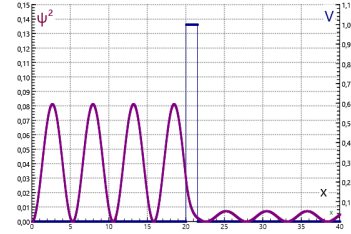
met $\kappa = \sqrt{\gamma(U_0 - E)}$. De normeringsconstanten worden vastgelegd door de conditie dat de golffunctie en de afgeleide continu zijn op de randen.

De berekening heeft als conclusie dat de waarschijnlijkheid om het deeltje rechts van de potentiaalbarrière aan te treffen een eindige waarde heeft. De transmissiecoëfficiënt die de kans geeft dat een deeltje naar buiten tunnelt, wordt voor $\kappa \cdot D \gg 1$ bij benadering gegeven door

2.12

$$T \simeq \frac{|\psi_2(L+D)|^2}{|\psi_2(L)|^2} = \exp -2\kappa \cdot D$$

- Een hogere en bredere barrière betekent een (veel) kleinere kans.
- In de figuur is de coördinaat x geschaald met de lengte $x_0 = \sqrt{1/\gamma U_0}$ die een maat is voor de afstand waarover de golf functie vervalst in de barrière; de relevante energieën zijn geschaald met de hoogte van de barrière U_0 .



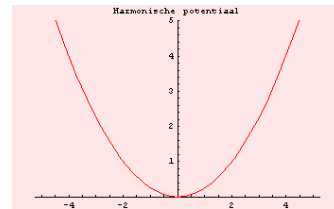
2.5 Harmonische oscillator

- Een *harmonische potentiaal* komt in veel toepassingen voor. Het is de natuurlijke benadering voor de beschrijving van trillingen in een systeem in evenwicht.
- De energietoestanden van de *quantum harmonische oscillator* zijn evenredig met de *trillingsfrequentie* van een klassiek massa-veersysteem.

Voor systemen met veel deeltjes is het vaak een goede benadering te veronderstellen dat trillingen rond de evenwichtspositie beschreven worden door een *harmonische potentiaal*, alsof de trillende deeltjes een massa zijn aan een veer met veerconstante C :

2.13

$$V(x) = \frac{1}{2}C \cdot x^2$$



De 1-dim Schrödingervergelijking voor de *quantum harmonische oscillator* wordt gegeven door

2.14

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \gamma \left(E - \frac{1}{2}C \cdot x^2 \right) \psi(x) = 0$$

met de afkorting $\gamma := 2m/\hbar^2$. Bijzonder is dat voor dit geval de Schrödingervergelijking analytisch kan worden opgelost. De discrete energiewaarden worden gevonden als

2.15

$$E_n = (2n + 1)E_0 \quad E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

met $n = 0, 1, 2, \dots$ en $\omega = \sqrt{C/m}$ de hoekfrequentie van een klassiek massa-veersysteem; zie volgende sectie voor de wiskundige afleiding.

- De energieniveaus van de harmonische oscillator zijn veelvouden van $\hbar\omega$, zoals Max Planck al veronderstelde in 1900.

2.6 Harmonische eigenfuncties

- De eigenfuncties van de 1-dimensionale harmonische oscillator kunnen worden uitgedrukt in de wiskundig bekende *Hermite polynomen* van graad n .
- Alleen voor gehele getallen $n = 0, 1, 2, \dots$ heeft de Schrödingervergelijking fysisch aanvaardbare oplossingen.

Het vinden van de eigenwaarden en eigenfuncties uit de Schrödingervergelijking (2.14) wordt vereenvoudigd door de plaats-coördinaat te schalen met de karakteristieke de Broglie-lengte $\lambda_0 = \sqrt{\hbar/m\omega}$ en de energie met de nulpuntsenergie: $\varepsilon_n = E_n/E_0$. Na deze herdefinities van de plaats-coördinaat en de energie, en met de relaties: $\lambda_0^2 \cdot E_0 \cdot \gamma = 1$ en $C \cdot \lambda_0^2/2E_0 = 1$, krijgt de Schrödingervergelijking (2.14) de dimensieloze vorm

2.16

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2} + x^2 - \varepsilon_n\right)\psi_n(x) = 0$$

Het is eenvoudig na te gaan dat $\psi_0(x) = \exp(-x^2/2)$ een oplossing is met $\varepsilon_0 = 1$. Dit is de *grondtoestand*.

De hogere eigenfuncties worden gevonden door te schrijven

2.17

$$\psi_n(x) = H_n(x)e^{-x^2/2}$$

Dan reduceert de 1-dim Schrödingervergelijking tot de differentiaalvergelijking

2.18

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} - 2x\frac{d}{dx} + \varepsilon_n - 1\right]H_n(x) = 0$$

Deze differentiaalvergelijking heeft, voor de waarden $\varepsilon_n - 1 = 2n$, de uit de wiskunde bekende *Hermite polynomen* $H_n(x)$ van de graad n als oplossing. De laagste oplossingen zijn:

2.19a

$$H_0(x) = 1$$

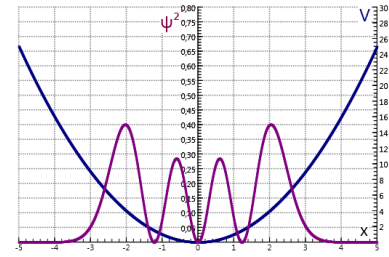
2.19b

$$H_1(x) = 2x$$

2.19c

$$H_2(x) = 4x^2 - 12x$$

- Alleen voor gehele getallen $\varepsilon_n = 2n + 1$ heeft de Schrödingervergelijking (2.16) fysisch aanvaardbare oplossingen (d.w.z. oplossingen die eindig blijven en naar nul gaan ver van de oorsprong). De figuur is getekend voor $n = 3$.
- Daarmee is het spectrum (2.15) van de quantum harmonische oscillator met bijbehorende eigenfuncties (2.17) vastgelegd.



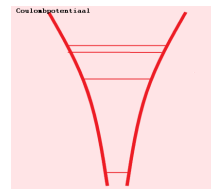
2.7 Waterstofatoom

- Net als bij een quantumdeeltje in een put zijn de energietoestanden van een elektron in een *coulombpotential* gequantiseerd.
- De energietoestanden berekend met dit model voor het waterstofatoom zijn *omgekeerd evenredig* met het kwadraat van het quantumgetal $n = 1, 2, 3, \dots$

Het elektron en het proton in het waterstofatoom ondervinden de aantrekking van de coulombkracht afhankelijk van hun afstand r

2.20

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$



Voor dit geval is de 1-dimensionale (radiële) Schrödingervergelijking:

2.21

$$\frac{d^2\psi(r)}{dr^2} + \gamma \left(E + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \right) \psi(r) = 0$$

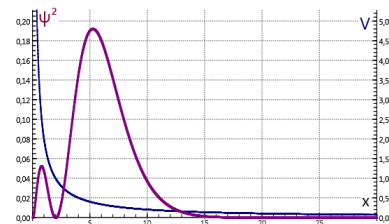
Hierin zijn ε_0 en $\gamma = 2m/\hbar^2$ constanten en is $e = 1,6022 \times 10^{-19}$ C de lading en $m = 9,1 \times 10^{-31}$ kg de (gereduceerde) massa van het elektron.

In de volgende sectie wordt berekend dat de energieniveaus gegeven worden door

2.22

$$E_n = -\frac{R_y}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

- De constante $R_y = \hbar^2/2ma_0^2 = 13,61$ eV is de *rydberg-energie*, met a_0 de bohrstraal. Hoe groter het getal n , des te dichter liggen de energieniveaus bij elkaar.
- De kans om het elektron op een afstand r van de kern aan te treffen wordt bepaald door het kwadraat van de golffunctie $|\psi(r)|^2$. In de grondtoestand ligt het maximum bij de bohrstraal $a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/me^2 = 5,29 \cdot 10^{-2}$ nm. De figuur is is getekend voor $n = 2$.



2.8 Energieniveaus waterstofatoom

- De eigenfuncties van de 1-dimensionale (radiële) Schrödingervergelijking voor een elektron in een *Coulombpotentialiaal* kunnen worden uitgedrukt in bekende wiskundige functies, de zogenoemde *gegeneraliseerde Laguerre polynomen*.
- Alleen voor *discrete* eigenwaarden heeft de Schrödingervergelijking fysisch aanvaardbare oplossingen.

Ter vereenvoudiging van de berekening van de eigenfuncties en eigenwaarden van de Schrödingervergelijking (2.21) worden dimensieloze variabelen geïntroduceerd. Men definieert: $x := r/a_0$ en $n^{-2} := -E/R_y$, waarbij de parameter n nu hier als een variabele wordt beschouwd. Aangezien $a_0^2 \cdot R_y \cdot \gamma = 1$, kan de Schrödingervergelijking (2.21) getransformeerd worden in de dimensieloze vorm

2.23

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2} - \frac{2}{x} + \frac{1}{n^2}\right)\psi_n(x) = 0$$

Het is eenvoudig in te zien dat de vergelijking een oplossing heeft met het gewenste asymptotische gedrag $\psi_n(x) \sim \exp(-x/n)$ $x \rightarrow \infty$, mits n positief.

Voor $x \rightarrow 0$ gedraagt de golffunctie zich als $\psi_n(x) \sim x$.

Om het gedrag van de golffunctie verder te onderzoeken wordt de oplossing geschreven in de vorm

2.24

$$\psi_n(x) = yL_{n-1}(y)e^{-y/2} \quad y := 2x/n$$

Na invullen van deze probeeroplossing in de Schrödingervergelijking (2.23) vindt men de volgende differentiaalvergelijking voor de onbekende functies $L_{n-1}(y)$:

2.25

$$\left[y\frac{d^2}{dy^2} + (2-y)\frac{d}{dy} + (n-1)\right]L_{n-1}(y) = 0$$

De oplossingen van deze vergelijking staan in de wiskunde bekend als de *gegeneraliseerd Laguerre polynomen* $L_{n-1}^1(y)$ en we identificeren $L_{n-1}(y) := L_{n-1}^1(y)$. De laagste oplossingen zijn:

2.26a

$$L_0(y) = 1$$

2.26b

$$L_1(y) = 2\left(1 - \frac{1}{2}y\right)$$

2.26c

$$L_2(y) = 3\left(1 - y + \frac{1}{6}y^2\right)$$

- Alleen voor positieve gehele getallen $n = 1, 2, 3, \dots$ heeft de Schrödingervergelijking (2.23) fysisch aanvaardbare oplossingen (d.w.z. oplossingen die zich goed gedragen bij $x = 0$ en voor $x \rightarrow \infty$). Daarmee is bewezen dat het energiespectrum van het waterstofatoom discreet moet zijn.

2.9 Rydberg-formule

- Het berekende energiespectrum van het waterstofatoom voorspelt met grote nauwkeurigheid het lijnenspectrum beschreven door de *Rydberg-formule*.
- Voor de verklaring van de *fijnstructuur* in het spectrum van waterstof moeten de drie ruimtelijke dimensies van het waterstofatoom en de spin van het elektron meegenomen worden in de Schrödingervergelijking.

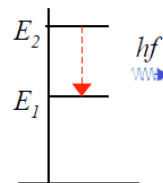
Een belangrijk historisch feit in de ontwikkeling van de quantummechanica is dat de wiskundige exercitie op de vorige pagina, precies de gemeten golflengten λ_{mn} voorspelt van het lijnenspectrum van waterstof beschreven door de Rydberg-formule (Johannes Rydberg, 1888):

2.27

$$\frac{1}{\lambda_{mn}} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n > m$$

De evenredigheidsconstante wordt de *rydbergconstante* genoemd; deze heeft de experimenteel bepaalde waarde $R_H = 1,0974 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$.

In het quantummechanische model van het waterstofatoom worden fotonen uitgezonden (of geabsorbeerd) als het elektron een “quantumsprong” maakt van een hoger naar een lager energieniveau (of van lager naar hoger bij absorptie). Omdat energie behouden is moet gelden dat de energie ε_{mn} van het uitgezonden (of geabsorbeerde) foton gelijk is aan het energieverschil tussen de twee energieniveaus. Met de Einstein-relatie (1.1) volgt



2.28

$$\varepsilon_{mn} = h \cdot f_{mn} = |E_m - E_n| \quad m, n = 1, 2, 3, \dots$$

Na invullen van (2.22) voor de energie-eigenwaarden, blijkt dat de twee vergelijkingen (2.27) en (2.28) met elkaar in overeenstemming zijn als

2.29

$$R_H = \frac{R_y}{hc} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}$$

- Hiermee is de experimentele *rydbergconstante* herleid tot een combinatie van fundamentele natuurconstanten, i.h.b. de lichtsnelheid c en de constante van Planck h . Dit spectaculaire resultaat van de quantummechanica werd in 1913 voor het eerst afgeleid door Niels Bohr.
- Er blijken meer lijnen in het spectrum van het waterstofatoom voor te komen dan de Rydberg-formule kan verklaren. Dit komt o.a. door de ruimtelijke structuur van de atomen en de spin van het elektron.

3 Quantumtheorie

Mathematics is the tool especially suited for dealing with abstract concepts of any kind and there is no limit to its power in this field.

Paul Dirac

- De quantummechanica zoals hiervoor besproken heeft zich in de jaren 1925-40 ontwikkeld tot een fundamentele natuurkundige theorie gestoeld op een consistent wiskundig formalisme en een robuuste onderbouwing door experimenten en waarnemingen.
- Het wiskundige kader is in hoofdzaak bedacht door Paul Dirac (1902-1984) en John von Neumann (1903-1957), één van de grootste wiskundigen van de twintigste eeuw.

Hieronder worden de belangrijkste uitgangspunten (postulaten) van de formele quantumtheorie besproken.

3.1 Hilbertruimte

- *Toestandsfuncties* van quantumsystemen worden wiskundig beschreven door genormeerde vectoren in een (complexe) *hilbertruimte*.
- Als twee vectoren in de hilbertruimte mogelijke toestanden representeren van een quantumsysteem, dan representeert een *superpositie* (lineaire combinatie) van deze vectoren ook een toestand waarin het systeem zich mogelijk kan bevinden.

Het *inproduct* (ook wel inwendig product of scalair product genoemd) tussen twee golf-functies $u(x)$ en $v(x)$ wordt gedefinieerd door de formule

3.1

$$\langle u|v \rangle := \int_{-\infty}^{\infty} dx u^*(x)v(x)$$

Volgens de wiskundige definitie is een inproduct:

3.2

- i. *Lineair*: $\langle u|\lambda v \rangle = \lambda \langle u|v \rangle$ $\langle \lambda u|v \rangle = \lambda^* \langle u|v \rangle$ en
 $\langle u|v+w \rangle = \langle u|v \rangle + \langle u|w \rangle$ $\langle u+w|v \rangle = \langle u|v \rangle + \langle w|v \rangle$
- ii. *Hermitisch*: $\langle u|v \rangle = \langle v|u \rangle^*$
- iii. *Positief definit*: $\|v\|^2 = \langle v|v \rangle > 0$ voor $v \neq 0$

Het inproduct (3.1) voldoet aan deze voorwaarden. I.h.b. geldt de normeringseis (iii) voor golf-functies. Alle toelaatbare golf-functies vormen samen een *hilbertruimte*, d.w.z. een verzameling van kwadratisch integreerbare functies waarvoor een inproduct is gedefinieerd en een eindige positieve norm.

- Wiskundig gezien is een golf-functie een element van een hilbertruimte. Dit inzicht is te danken aan Johann von Neumann (1926).

De hilbertruimte is een lineaire vectorruimte met als eigenschap dat een lineaire combinatie van golf-functies, bijvoorbeeld $\psi(x) = \alpha u(x) + \beta v(x)$ met reële of complexe constanten

α, β , ook een mogelijke quantumtoestand beschrijft. Dit wordt het *superpositieprincipe* genoemd.

- Het superpositieprincipe van quantumtoestanden is een essentieel fundament van de quantumtheorie waarin het waargenomen golfkarakter van quantumsystemen tot uitdrukking wordt gebracht.
- Iedere normeerbare golffunctie $u(x)$ kan vermenigvuldigd worden met een (complexe) constante zodanig dat de golffunctie $\psi(x) = cu(x)$ genormeerd is op één: $\langle \psi | \psi \rangle = |c|^2 \langle u | u \rangle = 1$ en daarmee vastligt (afgezien van een constante fasefactor).

3.2 Dirac bra-ket notatie

- De bra-ket notatie is ontworpen om de lineaire algebra van quantummechanische toestanden en operatoren wiskundig vast te leggen, zowel voor eindig- als oneindig-dimensionale complexe vectorruimten.
- Tevens vereenvoudigt deze notatie een aantal veel voorkomende formele quantummechanische berekeningen.

In 1939 werd door Paul Dirac een nieuwe formele interpretatie gegeven aan de notatie $\langle u | v \rangle$ van het inproduct (3.1). Zijn inzicht was dat de *ket* $|v\rangle$ en de *bra* $\langle u|$ beschouwd kunnen worden als aparte vectorobjecten in een abstracte Hilbertruimte, die ook als zodanig gemanipuleerd kunnen worden.

- De aanname is dat iedere toestand van een quantumstelsel gerepresenteerd kan worden door een ket $|\psi\rangle$. Het verband met de golffunctie $\psi(x)$ wordt gegeven door 'projectie' op de plaats-toestand $\langle x|$:

3.3

$$\psi(x) := \langle x | \psi \rangle \quad \psi^*(x) := \langle \psi | x \rangle$$

- Hieruit volgt dat de bra $\langle \psi |$ de hermitisch geconjugeerde is van de ket $|\psi\rangle$

3.4

$$\langle \psi | = (|\psi\rangle)^\dagger$$

- *Hermitisch conjugeren* is de operatie van complex conjugeren gecombineerd met transpositie van een vector.

Met de eigenschap (3.4) kunnen een aantal belangrijke relaties bewezen worden. Deze relaties komen van pas bij formele berekeningen met toestandsvectoren.

3.5a

$$(|u\rangle)^\dagger = \langle u| \quad (\langle u|)^\dagger = |u\rangle$$

3.5b

$$(\langle u | v \rangle)^\dagger = (\langle u | v \rangle)^* = \langle v | u \rangle$$

3.5c

$$(\alpha |u\rangle + \beta |v\rangle)^\dagger = \alpha^* \langle u| + \beta^* \langle v|$$

3.5d

$$(\alpha \langle u| + \beta \langle v|) |w\rangle = \alpha \langle u|w\rangle + \beta \langle v|w\rangle$$

3.5e

$$\langle w| (\alpha |u\rangle + \beta |v\rangle) = \alpha \langle w|u\rangle + \beta \langle w|v\rangle$$

3.3 Compleetheidsrelatie

- In de quantummechanica wordt aangenomen dat een willekeurige toestandsvector in de Hilbertruimte ontbonden kan worden in een *compleet* (volledig) orthonormaal stelsel van basisvectoren.
- *Orthonormaliteit* voor een stelsel vectoren is de eigenschap $\langle u_n | u_m \rangle = \delta_{nm}$.

Gegeven het verband (3.3) kan de golffunctie $\psi(x)$ worden opgevat als een reeks coördinaten van de ket $|\psi\rangle$ t.o.v. de basisvectoren $|x\rangle$. Net zoals in het geval van reële vectoren in een euclidische ruimte, kan $|\psi\rangle$ gereconstrueerd worden door een sommatie (integratie) over alle basisvectoren:

3.6

$$|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x) |x\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle x|\psi\rangle |x\rangle$$

- Deze formule is een voorbeeld van een *compleetheidsrelatie* van de quantummechanica.
- Onder de aanname van compleetheid is de golffunctie $\psi(x)$ een fysisch equivalente representatie van de ket $|\psi\rangle$. De golffunctie $\psi(x)$ beschrijft de quantumtoestanden van een systeem in de zogenoemde *plaatsrepresentatie*.

Relatie (3.6) is geldig onder de veronderstelling dat de basisvectoren orthonormaal zijn

3.7

$$\langle x'|x\rangle = \delta(x' - x)$$

Rechts staat de Dirac-deltafunctie met de eigenschap

3.8

$$\int dx f(x) \delta(x - x') = f(x')$$

voor een willekeurige functie $f(x)$.

- Relatie (3.7) geeft aan dat de toestand $|x\rangle$ correspondeert met een extreem gelocaliseerde golffunctie die overal nul is behalve op één positie x .

3.4 Impulsrepresentatie

- De impulsgolffunctie $\tilde{\psi}(p)$ beschrijft de quantumtoestand van een systeem in de *impulsrepresentatie*.
- De golffuncties $\psi(x)$ en $\tilde{\psi}(p)$ zijn twee *equivalente representaties* van een gegeven quantumtoestand $|\psi\rangle$.

De golffunctie $\psi(x)$ is slechts één van de mogelijke representaties van de toestandsfunctie $|\psi\rangle$. De impulsgolffunctie $\tilde{\psi}(p)$ gedefinieerd door de Fouriertransformatie (1.23ab) is een belangrijke andere representatie. In analogie met (3.3) wordt $\tilde{\psi}(p)$ geïnterpreteerd als de projectie op de impulsvector $\langle p|$:

3.9

$$\tilde{\psi}(p) := \langle p|\psi\rangle \quad \tilde{\psi}^*(p) := \langle\psi|p\rangle$$

De toestanden $|p\rangle$ zijn eigenvectoren van de impulsoperator

3.10

$$\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle$$

en vormen een complete verzameling basisvectoren. Een gegeven quantumtoestand kan dus ook ontbonden t.o.v. deze basis zoals gegeven door een compleetheidsrelatie analoog aan (3.6)

3.11

$$|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp \tilde{\psi}(p) |p\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp \langle p|\psi\rangle |p\rangle$$

De twee golffuncties ψ en $\tilde{\psi}$ beschrijven dezelfde quantumtoestand. Uit formule (3.11) volgt het verband tussen $\psi(x)$ en $\tilde{\psi}(p)$:

3.12

$$\langle x|\psi\rangle = \psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dp \langle x|p\rangle \tilde{\psi}(p)$$

Vergelijking met de Fouriertransformatie (1.23a,b) leidt tot de conclusie

3.13

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp(ip \cdot x/\hbar)$$

hetgeen de projectie is van de impuls-ket $|p\rangle$ op de coördinaat-bra $\langle x|$.

3.5 Operatoren

- Alleen *lineaire operatoren* worden beschouwd. Dat zijn operatoren die een lineaire transformatie van toestanden in andere toestanden van de Hilbertruimte als resultaat hebben.
- In de Dirac-notatie wordt de werking van een *operator* $\hat{A}$ op een toestandsfunctie $|\psi\rangle$ als volgt aangegeven: $\hat{A}|\psi\rangle := |\hat{A}\psi\rangle$.

Hierboven is al in (3.10) de impulsoperator geïntroduceerd. Een andere belangrijke operator is de eenheidsoperator gedefinieerd door

3.14

$$\hat{I}|\psi\rangle = |\psi\rangle$$

voor elke $|\psi\rangle$. De compleetheidsrelatie (3.6) kan gelezen worden als een sommatie over alle projecties van $|\psi\rangle$ op de orthonormale basisvectoren $\langle x|$ voor willekeurige $|\psi\rangle$:

3.15

$$|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx |x\rangle \langle x|\psi\rangle = \hat{I} |\psi\rangle$$

Daaruit volgt voor de *eenheidsoperator* de vorm

3.16

$$\hat{I} = \int_{-\infty}^{\infty} dx |x\rangle \langle x|$$

in termen van de plaats-basisvectoren.

- Gelijksortige resultaten kunnen afgeleid worden voor iedere complete basis van orthonormale vectoren in de Hilbertruimte.

Met de eenheidsoperator kan de werking van een willekeurige lineaire operator gedefinieerd worden door de werking op een willekeurige complete basis, bijvoorbeeld de plaatsbasis

3.17

$$\hat{A} |\psi\rangle = \hat{A} \hat{I} |\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \hat{A} |x\rangle \langle x|\psi\rangle$$

3.18

$$\hat{A} |x\rangle = \hat{I} \hat{A} |x\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx' |x'\rangle \langle x'|\hat{A}|x\rangle$$

- De scalaire grootheid $\langle x'|\hat{A}|x\rangle$ heet het *matrix element* van $\hat{A}$ in de plaatsbasis.
- De verzameling van deze matrixelementen kan gezien worden als een (oneindigdimensionale) matrixrepresentatie van de operator $\hat{A}$, net zoals de golf functie $\langle x|\psi\rangle$ gezien kan worden als een (oneindigdimensionale) vector in de Hilbertruimte.

3.6 Observabelen

- ☐ Een *meetbare fysische grootheid* (observabele) wordt gerepresenteerd door een *hermitische operator* in de Hilbertruimte, en omgekeerd.
- ☐ De reële eigenwaarden van een hermitische operator zijn de mogelijke *numerieke meetwaarden* van de corresponderende observabele.

Een meetbare fysische grootheid O van een quantumsysteem wordt in de quantummechanica een *observabele* genoemd. Iedere observabele correspondeert in het quantumformalisme met een *hermitische operator*

3.19

$$\hat{O} = \hat{O}^\dagger$$

3.20

$$(\hat{O} |\psi\rangle)^\dagger = \langle \psi| \hat{O}$$

- Ook het omgekeerde geldt, iedere hermitische operator is in principe geassocieerd met een observabele. Daarom worden hermitische operatoren gewoonlijk ook observabelen genoemd.

De energie E van een quantumstelsel is een voorbeeld van een belangrijke observabele. In de plaatsrepresentatie is de bijbehorende operator de *hamiltoniaan* (1.19) met eigenwaardevergelijking (1.18), in de Dirac-notatie geschreven als

3.21

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx' \langle x | \hat{H} | x' \rangle \langle x' | \psi \rangle = E \langle x | \psi \rangle$$

Hierin is $\hat{H}$ de hermitische operator die in de plaatsrepresentatie correspondeert met de hamiltoniaan (1.19)

3.22

$$\langle x | \hat{H} | x' \rangle = \hat{H} \delta(x - x') = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \delta(x - x')$$

De nieuwe operator is de hamiltoniaan van het stelsel in het Dirac-formalisme.

Stel de eigenwaardevergelijking (1.18) heeft eigenfuncties $\psi_1(x), \psi_2(x), \psi_3(x), \dots$ met eigenwaardespectrum $E_1, E_2, E_3, \dots$. Dan mag geconcludeerd worden dat dit ook de eigenwaarden zijn van de eigenwaardevergelijking:

3.23

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$$

De eigenfuncties zijn de projecties $\psi_n(x) = \langle x | \psi_n \rangle$ van de eigentoestanden $|\psi_n\rangle$ op de plaatsbasis.

- Het is eenvoudig te bewijzen, uitgaande van (3.23), dat de eigenwaarden reële getallen zijn. Dit is een algemene regel voor operatoren die hermitisch zijn.
- De eigentoestanden $|\psi_n\rangle$ zijn orthogonaal. Ook dit is een direct gevolg van de eigenschap van hermiticiteit. De eigenfuncties kunnen zo gekozen worden dat deze een orthonormaal stelsel vormen: $\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{nm}$.
- Hieruit volgt dat de matrixelementen $H_{mn} = \langle \psi_m | \hat{H} | \psi_n \rangle$ een diagonaalmatrix vormen met diagonaalelementen $H_{11} = E_1$ etc.

3.7 Waarschijnlijkheidsinterpretatie

- ☐ Als een quantumstelsel zich bevindt in een eigentoestand van een hermitische operator, dan is de uitkomst van een meting *met zekerheid* de corresponderende eigenwaarde.
- ☐ De kans om het stelsel te vinden in een bepaalde eigentoestand wordt gegeven door de *Born-regel*.

In de quantummechanica worden de eigenwaarden van een hermitische operator geïnterpreteerd als de mogelijke numerieke uitkomsten van metingen aan de corresponderende fysische grootte.

- Als een quantumstelsel zich bevindt in een eigentoestand $|\psi_n\rangle$ van een bepaalde hermitische operator, zeg $\hat{H}$, dan is de uitkomst van een meting met zekerheid de corresponderende eigenwaarde E_n .

De waarschijnlijkheid voor de uitkomst van metingen aan het systeem in een willekeurige quantumtoestand $|\psi\rangle$ kan berekend worden door deze toestand te ontbinden in een lineaire combinatie van eigentoestanden van de beschouwde operator. Aangezien de verzameling van eigentoestanden van een hermitische operator een *complete basis* vormen, kan de compleetheidsrelatie worden toegepast om te schrijven:

3.24

$$|\psi\rangle = \sum_n |\psi_n\rangle \langle\psi_n|\psi\rangle$$

In analogie met de Born interpretatie van de golf functie (3.2) als een *waarschijnlijkheidsamplitude*, wordt de projectie $\langle\psi_n|\psi\rangle$ geïnterpreteerd als de waarschijnlijkheidsamplitude voor het vinden van de meetwaarde E_n .

- Volgens de *Born-regel* wordt de kans om het systeem te vinden in de eigentoestand $|\psi_n\rangle$ gegeven door

3.25

$$P(\psi_n|\psi) = |\langle\psi_n|\psi\rangle|^2$$

- Deze kans voorspelt de frequentie van meetuitkomsten bij herhaalde experimenten onder gelijke condities.

De som van de kansen (3.25) is inderdaad één zoals noodzakelijk voor een waarschijnlijkheidsinterpretatie. Dit kan eenvoudig worden afgeleid uit de normering van de toestand $|\psi\rangle$, gebruikmakend van het expansietheorema (3.24) en de orthonormaliteit van de eigenfuncties:

3.26

$$1 = \langle\psi|\psi\rangle = \sum_n |\langle\psi_n|\psi\rangle|^2$$

- De Born-regel (3.25) is de cruciale link tussen het wiskundig formalisme van de quantumtheorie en de waargenomen werkelijkheid in laboratoria en de natuur. De quantumtheorie zelf heeft niet de pretentie die werkelijkheid in alle volledigheid te beschrijven; het is een wiskundig model dat fysici gebruiken om (met groot succes) de relatieve frequentie van meetresultaten te berekenen.

3.8 Verwachtingswaarde

- ☐ De *verwachtingswaarde* van een observabele is het gewogen gemiddelde over alle mogelijke meetuitkomsten van die observabele.
- ☐ De *dichtheidsoperator* (dichtheidsmatrix) bevat alle informatie over de toestand van een quantumstelsel.

Een quantumtoestand kan opgevat worden als te bestaan uit een lineaire combinatie van andere toestanden, zie (3.24), gewogen met (complexe) waarschijnlijkheidsamplitudes,

niet met de reële kansen (3.25)! Die spelen een rol in de definitie van de *verwachtingswaarde* van een observabele, bijvoorbeeld de energie E , in een quantumtoestand $|\psi\rangle$:

3.27

$$\langle E \rangle := \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$$

De uitwerking van het rechterlid is analoog aan die voor het bewijs van (3.26). Met behulp van de eigenwaardevergelijking (3.23) wordt de verwachtingswaarde van de energie gevonden als

3.28

$$\langle E \rangle = \sum_n |\langle \psi_n | \psi \rangle|^2 E_n$$

- Conclusie: voor een systeem in toestand $|\psi\rangle$, levert een meting van de observabele E de *eigenwaarde* E_n met een *waarschijnlijkheid* $P(\psi_n | \psi)$ zoals gegeven door de Born-regel (3.25).

Bij de afleiding van (3.28) voor de verwachtingswaarde is gebruik gemaakt van de eigentoe-standen van de beschouwde operator. De generalisatie naar een willekeurige orthonormale basis $|\chi_m\rangle$ en een willekeurige observabele geeft:

3.29

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_m \langle \chi_m | \psi \rangle \langle \psi | \hat{A} | \chi_m \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{A})$$

De notatie Tr staat voor het *spoor* (Engels: trace) zijnde de som over de diagonaalele-menten van een matrix. De zogenoemde *dichtheidsoperator* (vaak ook dichtheidsmatrix genoemd) is gedefinieerd als de projectie operator op de toestand $|\psi\rangle$:

3.30

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle \langle \psi| \quad \text{Tr} \hat{\rho} = 1$$

Deze hermitische operator bevat alle informatie over de toestand van het systeem en kan als een volwaardig alternatief voor de toestand $|\psi\rangle$ gezien worden. Dit is aangetoond door John von Neumann in zijn alternatieve formulering van de quantummechanica (1927). De dichtheidsoperator speelt een centrale rol in de quantummechanica van veel-deeltjes systemen.

3.9 Projectiepostulaat

- Wordt bij *meting* één van de eigenwaarden van een observabele gevonden, dan be-vindt het systeem zich na meting in de corresponderende eigentoeestand.
- Als door een experiment nieuwe kennis wordt verkregen omtrent een quantumsys-teem dan verandert daarmee *irreversibel* de quantumtoestand van het systeem.

De Born-regel (3.25) kan algemener geformuleerd worden, namelijk, dat de waarschijn-lijkheid om een quantumstelsel in toestand $|\psi\rangle$, te vinden in een andere toestand $|\varphi\rangle$, gegeven wordt door:

3.31

$$P(\varphi|\psi) = |\langle\varphi|\psi\rangle|^2 = \sum_n \langle\varphi|\psi_n\rangle \langle\psi_n|\psi\rangle$$

Deze fundamentele formule van de quantumtheorie beschrijft een *quantumsprong* van $|\psi\rangle$ naar $|\varphi\rangle$ als een som over alle mogelijke manieren waarop het systeem via tussentoestanden naar een andere toestand kan komen.

- Richard Feynman (1918 – 1988) heeft deze zienswijze uitgewerkt in de belangrijke alternatieve *padintegraal formulering* van de quantummechanica.

In de standaard interpretatie van de quantumtheorie wordt aangenomen dat na een meting aan een quantumstelsel in een toestand $|\psi\rangle$ met uitkomst eigenwaarde E_n , het stelsel zich bevindt in de corresponderende eigentoestand $|\psi_n\rangle$. Als dit het geval is dan reduceert de algemene formule (3.31) inderdaad tot de Born-regel (3.25).

- De quantumsprong van $|\psi\rangle$ naar $|\psi_n\rangle$ ten gevolge van een meting wordt de *ineenstorting van de toestandsfunctie* genoemd, of minder dramatisch, het *projectiepostulaat*. Daarbij krijgt de relevante observabele een welbepaalde waarde en verdwijnen alle quantum-superposities

3.10 Meetproces

- Volgens het principe van *onmiddellijke herhaalbaarheid* moet na een meting aan een fysisch systeem een tweede meting onmiddellijk na de eerste meting dezelfde uitkomst geven.
- Acties van een experimentator (waarnemer) om een systeem te prepareren in een speciale toestand beïnvloeden doelgericht de waarschijnlijkheidsverdeling.

Het projectiepostulaat (zie hierboven) is plausibel omdat men verwacht dat een tweede meting onmiddellijk na de eerste meting dezelfde uitkomst geeft. Dit kan sterker gesteld worden: de *onmiddellijke herhaalbaarheid* van metingen is een cruciale eis voor een consistente fysische interpretatie van de theorie. Deze eis van noodzakelijke zekerheid impliceert dat gemeten toestanden van een observabele onderling orthogonaal moeten zijn, hetgeen weer afdwingt dat de corresponderende operatoren hermitisch zijn.

- Met het principe van *onmiddellijke herhaalbaarheid* is het projectiepostulaat overbodig en hoeft ook geen beroep te worden gedaan op de Born-regel omdat orthogonaliteit zekerheid impliceert (Wojciech Zurek, 2014).
- Als door een experiment nieuwe kennis wordt verkregen omtrent een quantumstelsel dan verandert daarmee *irreversibel* de quantumtoestand van het stelsel. Anders gezegd, als nieuwe informatie beschikbaar komt over een quantumstelsel, dan moet de waarschijnlijkheidsfunctie geactualiseerd worden.

Meetopstellingen dienen niet alleen om de actuele toestand vast te stellen maar worden vaak ook gebruikt om een systeem te prepareren in een speciale (begin)toestand. Dergelijke acties van een experimentator beïnvloeden doelgericht de waarschijnlijkheidsverdeling; zie [Stern-Gerlach-experimenten](#).

- De waarschijnlijkheidsverdeling van toekomstige meetuitkomsten voor observabelen, hangt af van eerdere meetuitkomsten verkregen met hetzelfde meetsysteem, maar niet van eerdere metingen met andere meetopstellingen (Carlo Rovelli, 1996).
- Recent is het mogelijk gebleken subtiele metingen uit te voeren aan quantumsystemen, zogenaamde *ideale metingen*. Daarbij blijft een deel van de quantumsuperposities behouden. Dit geeft inzicht in het verloop van het meetproces en daarmee de geldigheid van het projectiepostulaat.

3.11 Commensurabele observabelen

- Observabelen heten *commensurabel* als de geassocieerde operatoren met elkaar commuteren.
- Commensurabele operatoren hebben *gezamenlijke eigentoestanden*.

Meestal zijn er meerdere observabelen van interesse afhankelijk van de vraag welk aspect van een systeem wordt bestudeerd. Maar in de quantummechanica zijn niet alle observabelen commensurabel met elkaar. Twee observabelen A en B heten *commensurabel* als de geassocieerde operatoren met elkaar commuteren

3.32

$$[\hat{A}, \hat{B}] := \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$$

De uitdrukking links met de vierkante haakjes wordt de *commutator* genoemd. De commutator zelf is ook weer een operator. Twee belangrijke eigenschappen zijn:

3.33

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]$$

en, als de operatoren hermitisch zijn, is de commutator anti-Hermitisch

3.34

$$[\hat{A}, \hat{B}]^\dagger = -[\hat{A}, \hat{B}]$$

- De belangrijke stelling is dat twee commensurabele observabelen *gezamenlijke eigentoestanden* $|\psi_{nm}\rangle$ kunnen hebben, dus eigentoestanden die zowel door de eigenwaarden $a_1, a_2, \dots$ van de ene observabele als de eigenwaarden $b_1, b_2, \dots$ van de andere gekarakteriseerd worden. Dit zijn toestanden waarin bij meting beide observabelen een welbepaalde waarde hebben.

Voor een gegeven quantumstelsel kunnen gewoonlijk een aantal *complete sets* van commensurabele observabelen geïdentificeerd worden, d.w.z. maximale deelverzamelingen van hermitische operatoren die onderling commuteren. De bijbehorende eigenwaarden leggen de simultane eigenfuncties volledig vast op een multiplicatieve constante na; maar bij ieder van de deelverzamelingen zullen er altijd observabelen overblijven die niet commensurabel zijn.

Het is een essentiële eigenschap van de quantummechanica dat men niet vrij is willekeurige combinaties van observabelen te kiezen bij metingen aan een quantumstelsel. Bijvoorbeeld, de observabelen *plaats* en *impuls* zijn incommensurabel zoals uitgedrukt in de Heisenberg-onzekerheidsrelatie (1.24).

- Algemeen geldt dat als observabelen *incommensurabel* zijn, hun meetonzekerheden niet tegelijk willekeurig klein kunnen zijn en dat ze elkaars meetuitkomsten verstoren omdat hun eigentoestanden disjunct zijn. Maar het is niet zo dat de meting van één van die observabelen de meting van andere observabelen uitsluit.

3.12 Tijdevolutie

- De Schrödingervergelijking beschrijft de *tijdevolutie* van een quantumsysteem.
- Een fysische grootte is *behouden* als de geassocieerde operator commuteert met de hamiltoniaan.

Eerder is al de tijdsafhankelijke Schrödingervergelijking (1.33) voor de golffunctie $\psi(x, t)$ besproken. In de Dirac-notatie krijgt deze vergelijking de vorm

3.35

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle$$

Deze vergelijking beschrijft de *tijdevolutie* van een quantumsysteem gekarakteriseerd door de hamiltoniaan $\hat{H}$. De hamiltoniaan is de hermitische operator geassocieerd met de totale energie $E = T + V$ van het systeem, zijnde de som van kinetische en potentiële energie.

- De *potentiële energie* wordt gespecificeerd door de wisselwerking tussen de deeltjes in het systeem en de wisselwerking met de omgeving. Een quantumsysteem wordt daarom in essentie gedefinieerd door de hamiltoniaan.

Dit betekent niet dat er geen andere observabelen een rol kunnen spelen in de fysische beschrijving. Een bijzondere klasse vormen de observabelen van het systeem waarvoor een *behoudswet* geldt. Stel Q is een observabele waarvan we de tijdevolutie willen bestuderen. We berekenen de tijdafgeleide van de verwachtingswaarde met de Schrödingervergelijking (3.35)

3.36

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle Q \rangle = \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi(t) | \hat{Q} | \psi(t) \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \psi(t) | [\hat{H}, \hat{Q}] | \psi(t) \rangle$$

Deze vergelijking, die de *Heisenberg-Ehrenfest vergelijking* heet, relateert het tijdgedrag van de verwachtingswaarde aan de commutator met de hamiltoniaan. We zien dat als deze commutator nul is, de observabele niet verandert in de tijd, d.w.z. behouden is.

- Een fysische grootte Q is *behouden* als de geassocieerde operator $\hat{Q}$ commuteert met de hamiltoniaan $\hat{H}$. Behouden observabelen zijn dus commensurabel met de energie.
- Uit (2.35) volgt ook dat de *norm* $\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle$ van de toestandsvector behouden is onder tijdevolutie.

3.13 Evolutieoperator

- Tijdevolutie in de quantummechanica correspondeert met een *unitaire transformatie* van de toestandsvector.

□ De hamiltonoperator is de *generator* van de tijdevolutie.

Als de tijdevolutie van een quantumtoestand definieerd wordt door de actie van een operator

3.37

$$|\psi(t)\rangle := \hat{U}(t) |\psi\rangle$$

dan moet deze *tijd-evolutieoperator* voldoen aan de volgende conditie opdat de norm van de toestandsvector behouden is (hetgeen equivalent is met behoud van waarschijnlijkheid):

3.38

$$\hat{U}^\dagger(t)\hat{U}(t) = \hat{I}$$

Een lineaire operator die hieraan voldoet heet *unitair*. Producten van unitaire operatoren zijn eveneens unitaire operatoren.

- Tijdevolutie in de quantummechanica correspondeert met een *unitaire transformatie* van de toestandsvector.

Door substitutie in (3.35) kan gecontroleerd worden dat de unitaire evolutieoperator gegeven door

3.39

$$\hat{U}(t) = \exp(-i\hat{H}t/\hbar)$$

een formele oplossing is van de Schrödingervergelijking (mits de hamiltoniaan niet afhangt van de tijd). De e-macht moet hier opgevat worden als een afkorting voor de reeksontwikkeling van de exponentiële functie.

- In deze context wordt de hamiltoniaan de *generator* van de tijdevolutie genoemd.

3.14 Qubit

- Het eenvoudigst denkbare niet-triviale quantumstelsel is een *qubit*, d.w.z. een quantumstelsel in een 2-dim Hilbertruimte.
- De qubit is het *basismodel* voor binaire quantumsystemen, bijvoorbeeld spin-half deeltjes. De qubit is ook de elementaire logische eenheid van bestaande en te realiseren quantumcomputers.

Een qubit kan gezien worden als de quantumversie van een bit, d.w.z. een binaire grootte die slechts twee waarden kan aannemen. Maar in tegenstelling tot een bit kan een qubit in meerdere toestanden zijn als gevolg van het *superpositieprincipe*.

- Een qubit is een quantumstelsel in een 2-dim complexe Hilbertruimte opgespannen door twee basistoestanden $|k\rangle$, $k = \pm 1$; de basisvectoren zijn orthonormaal $\langle k|l\rangle = \delta_{kl}$.
- De algemene toestand van een qubit is een genormeerde *lineaire superpositie* van de basisvectoren met complexe constanten

3.40

$$|\psi\rangle = \alpha |1\rangle + \beta |-1\rangle \quad \alpha^2 + |\beta|^2 = 1$$

De abstracte vector $|\psi\rangle$ kan gerepresenteerd worden door de 'coördinaten' $\langle k|\psi\rangle$ weer te geven als een kolomvector:

3.41

$$\langle k|\psi\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad \langle k|\pm 1\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Deze 'coördinatenrepresentatie' definieert de volgende drie *hermitische* matrices:

3.42

$$\sigma_x := \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y := \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z := \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

- Dit zijn de *Pauli-matrices* vernoemd naar de natuurkundige Wolfgang Pauli (1900-1958).
- Het spoor van ieder van deze matrices is nul en hun kwadraat is gelijk aan de eenheidsmatrix: $\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = I$.

De corresponderende hermitische operatoren in de Hilbertruimte worden gedefinieerd door de matrixelementen: $(\sigma_x)_{kl} = \langle k|\hat{\sigma}_x|l\rangle$ etc. Hiermee is de actie van deze operatoren op de basisvectoren vastgelegd:

3.43

$$\hat{\sigma}_x |\pm 1\rangle = |\mp 1\rangle \quad \hat{\sigma}_y |\pm 1\rangle = \pm i |\mp 1\rangle \quad \hat{\sigma}_z |\pm 1\rangle = \pm 1 |\pm 1\rangle$$

- De basisvectoren zijn *eigentoestanden* van de operator $\hat{\sigma}_z$ met reële eigenwaarden ± 1 .

De eigenwaarden van de twee andere Pauli-matrices zijn ook ± 1 , maar de eigenvectoren zijn lineaire superposities van de basisvectoren. Men definieert:

3.44

$$|\pm\rangle := \frac{|+1\rangle \pm |-1\rangle}{\sqrt{2}} \quad |\pm i\rangle := \frac{|+1\rangle \pm i |-1\rangle}{\sqrt{2}}$$

- Met de relaties (3.43) kan gecontroleerd worden dat de toestanden $|\pm\rangle$ eigentoestanden zijn van de operator $\hat{\sigma}_x$, en dat de toestanden $|\pm i\rangle$ eigentoestanden zijn van $\hat{\sigma}_y$.
- De Pauli-matrices commuteren niet met elkaar en hebben daarom geen gemeenschappelijk eigenvectoren. De drie observabelen $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ zijn dus *incommensurabel*.

3.15 Spin-half

- Veel elementaire deeltjes, waaronder elektron, proton, neutron en quarks, hebben een intrinsiek quantummechanische eigenschap die *spin* wordt genoemd.
- De genoemde deeltjes zijn *spin-half* deeltjes met spin-grootte $\hbar/2$ en twee spintoe-standen die conventioneel *spin-up* en *spin-down* worden genoemd. Voor het elektron werd dit in 1925 als hypothese voorgesteld door George Uhlenbeck en Samuel Goudsmit.

De twee spintoestanden van een spin-half deeltje kunnen worden beschreven door een vector in een 2-dim Hilbert ruimte identiek aan die van het qubit-model (zie vorige pagina). De spin-up en spin-down toestanden $|\pm 1\rangle$ worden gedefinieerd als de eigentoestanden van de spin-operator in de z-richting met eigenwaarden $\pm\hbar/2$:

3.45

$$\hat{S}_z |\pm 1\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} |\pm 1\rangle \quad \hat{S}_z := \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_z$$

- Analooog worden ook de spinoperatoren $\hat{S}_x$, $\hat{S}_y$ en de 3-dim spinvector $\hat{\mathbf{S}} := (\hbar/2)\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ gedefinieerd. De spinoperatoren zijn de Pauli-operatoren (3.43), afgezien van de constante $\hbar/2$.

In (3.45) zijn de basistoestanden gekozen met de z-as als voorkeursrichting. Neem nu een willekeurige richting gegeven door de eenheidsvector $\mathbf{n} = (\sin\theta \cos\varphi, \sin\theta \sin\varphi, \cos\theta)$ en zoek de eigentoestanden van de spinoperator $\hat{S}_n := \mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ met eigenwaarden $\pm\hbar/2$. Een algemene spintoestand is een lineaire combinatie van de basistoestanden zoals in (3.40) met parameters α, β . In de “coördinaatrepresentatie” (3.41) wordt het op te lossen eigenwaarde-probleem voor spin-up en spin-down:

3.46

$$\begin{pmatrix} n_z & n_x - in_y \\ n_x + in_y & -n_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \pm \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

met de normeringsconditie $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. De oplossingen van (3.46) geven de gezochte eigentoestanden als:

3.47a

$$|\theta, \varphi; +1\rangle = \cos(\frac{1}{2}\theta) | +1\rangle + e^{i\varphi} \sin(\frac{1}{2}\theta) | -1\rangle$$

3.47b

$$|\theta, \varphi; -1\rangle = \sin(\frac{1}{2}\theta) | +1\rangle - e^{i\varphi} \cos(\frac{1}{2}\theta) | -1\rangle$$

- Deze eigentoestanden zijn orthonormaal. In de x-richting $\theta = \pi/2, \varphi = 0$ zijn dit de eigentoestanden $|\pm\rangle$ als gedefinieerd in (3.44), en in de y-richting $\theta = \varphi = \pi/2$ de eigentoestanden $|\pm i\rangle$.
- Uit het feit dat de vergelijking (3.46) oplosbaar is, volgt dat bij iedere spinrichting een eigentoestand te vinden is. Ook het omgekeerde geldt: een willekeurige spintoestand is altijd een eigentoestand van de spinoperator in een zekere richting.

De formules (3.47a,b) hebben belangrijke toepassingen in de quantummechanica. Hiermee kan bijvoorbeeld de kans berekend worden dat een deeltje geprepareerd in de up-toestand, bij meting gevonden wordt met spin $\frac{1}{2}$ in een geroteerde richting; zie hieronder.

3.16 Stern-Gerlach-experimenten

- In *Stern-Gerlach-experimenten* worden ruimtelijke deflecties gemeten van deeltjes die door een inhomogeen magnetisch veld worden gestuurd.

- Zulke experimenten spelen een grote rol in quantummechanisch onderzoek, zowel experimenteel maar ook als “*gedachte-experiment*” in theoretische beschouwingen.

In een Stern-Gerlach-opstelling worden elektronen met spin-up naar boven afgebogen, en die met spin-down naar beneden. Boven/beneden is gedefinieerd t.o.v. de gradiënt van het magnetisch veld die traditioneel langs de verticale z-as wordt gekozen. Als vervolgens elektronen met spin-up door een tweede Stern-Gerlach-opstelling worden gestuurd, *georiënteerd in dezelfde richting*, dan is de uitkomst *met zekerheid* weer spin-up, en idem voor spin-down.

- Deze waarnemingen leggen vast dat de spinoperator in de z-richting eigenwaarden ± 1 moet hebben. (Voor het gemak laten we hier de constante $\hbar/2$ achterwege.) Ook geldt dat de spin-up en spin-down toestanden elkaar wederzijds uitsluiten en dus in het quantummechanische formalisme *orthogonaal* zijn.
- Het is eenvoudig te bewijzen dat de Pauli-operator $\hat{\sigma}_z$ met de spin-up en spin-down eigentoestanden $|\pm 1\rangle$ de *unieke representant* is van de spin-observabele in de z-richting. Met een vergelijkbaar argument volgt dat de spin-observabelen in de x- en y-richting uniek gerepresenteerd worden door de Pauli-operatoren $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y$.

Beschouw nu een experiment waarin met een Stern-Gerlach-opstelling eerst spin-up deeltjes worden geselecteerd. Vervolgens worden met een tweede opstelling spinmetingen verricht in een geroteerde richting, zeg de x-richting. Het experimentele resultaat is dat men zowel deeltjes met spin-up als spin-down meet, *gelijkelijk verdeeld*.

Dit kan verklaard worden met de formules (3.47a,b). Daarmee kan de kans berekend worden dat een deeltje geprepareerd in de up-toestand $|+1\rangle$, d.w.z. met spin- $\frac{1}{2}$ in de positieve z-richting, bij meting gevonden wordt met spin $\frac{1}{2}$ in de geroteerde richting θ met $\varphi = 0$:

3.48a

$$P(\theta; +1 | +1) = |\langle \theta; +1 | +1 \rangle|^2 = \cos^2\left(\frac{1}{2}\theta\right)$$

3.48b

$$P(\theta; -1 | +1) = |\langle \theta; -1 | +1 \rangle|^2 = \sin^2\left(\frac{1}{2}\theta\right)$$

In de x-richting $\theta = \pi/2$ voorspellen deze formules inderdaad gelijke kansen:

3.49

$$\cos^2\left(\frac{1}{4}\pi\right) = \sin^2\left(\frac{1}{4}\pi\right) = \frac{1}{2}$$

Als een groot aantal deeltjes worden geprepareerd in de spin-up toestand $|+1\rangle$ en vervolgens de spin gemeten in de geroteerde richting θ met $\varphi = 0$, dan is de verwachtingswaarde:

3.50

$$\langle \sigma_n \rangle = \sum_{k=\pm} k |\langle \theta; k | +1 \rangle|^2 = \sin^2\left(\frac{1}{2}\theta\right) - \cos^2\left(\frac{1}{2}\theta\right) = \cos \theta$$

- Dit is ook het resultaat dat men zou krijgen door projectie van de eenheidsvector $(0, 0, 1)$ op de richting $\theta, \varphi = 0$. Door een meting uit te voeren in de x-richting, wordt de eerder verrichte meting in de z-richting volledig te niet gedaan.

- Het is onmogelijk tegelijk de niet-commuterende observabelen σ_x en σ_z scherp te meten. Dat voorspelt de theorie en dat wordt bevestigd door het experiment.

3.17 Twee-spin systeem

- Een systeem van twee spin-half-deeltjes wordt beschreven in een 2×2 -dim hilbertruimte.
- De spintoestanden in deze hilbertruimte worden geclassificeerd als *producttoestand* of *verstrengelde toestand*.

Een systeem van twee spin-half-deeltjes heeft een samengestelde spintoestand die als volgt wordt geconstrueerd. Elk van de samenstellende deeltjes heeft twee toestanden, spin-up en spin-down. Er zijn dus vier combinaties. Bijvoorbeeld, de combinatie van één spin-half-deeltje in de toestand $|+1\rangle$ en de ander in toestand $|-1\rangle$; dit wordt geschreven als de toestand $|+1, -1\rangle$.

- De vier mogelijke combinaties vormen een 2×2 -dim Hilbertruimte opgespannen door de basisvectoren $|k, l\rangle$, $k, l = \pm 1$.

Ieder van de vier basisvectoren is een eigentoestand van de spin-operator in de z-richting $\hat{\sigma}_z := \hat{\sigma}_z^{(1)} + \hat{\sigma}_z^{(2)}$ waarbij $\hat{\sigma}_z^{(1)}$ slechts werkt op de eigentoestanden van deeltje (1) en $\hat{\sigma}_z^{(2)}$ op die van deeltje (2):

3.51

$$\hat{\sigma}_z | +1, +1 \rangle = 2 | +1, +1 \rangle \quad \hat{\sigma}_z | \pm 1, \mp 1 \rangle = 0 \quad \hat{\sigma}_z | -1, -1 \rangle = -2 | -1, -1 \rangle$$

- Conclusie: twee spin-half-deeltjes kunnen combineren tot een systeem met totale spin 0 of totale spin 1, d.w.z. met $S_z = 0$ of $S_z = 2 \cdot \hbar/2 = \hbar$.

Een algemene spintoestand in de 2×2 -dim hilbertruimte wordt geschreven als

3.52

$$|\psi\rangle = \sum_{k,l} \alpha_k \beta_l |k, l\rangle$$

- Het aantal reële vrije parameters dat de toestand (3.52) bepaalt is $4 \times 2 = 8$, minus de normeringsconditie $\sum |\alpha_k \beta_l|^2 = 1$ en een vrije fasefactor die niet van belang is. Dus uiteindelijk *zes reële parameters*.

Toestanden die het product zijn van twee willekeurige 1-deeltje spintoestanden $|\psi^{(1)}\rangle = \sum_k \alpha_k |k\rangle$ en $|\psi^{(2)}\rangle = \sum_k \beta_k |k\rangle$ heten *producttoestanden*.

- Producttoestanden zijn te schrijven als in (3.52) maar met twee normeringscondities $\sum |\alpha_k|^2 = \sum |\beta_k|^2 = 1$. Uit deze normeringscondities volgt dat de resulterende product-toestand ook genormeerd is.
- Eén-deeltje spintoestanden worden gekarakteriseerd door twee reële parameters. Dus een producttoestand heeft *vier vrije parameters*, twee minder dan de algemene twee-deeltje spintoestand (3.52). Producttoestanden zijn een *deelverzameling* van alle mogelijke twee-deeltje spintoestanden.

Twee-deeltje spintoestanden die niet te schrijven zijn als een producttoestand heten *verstrengeld*. Bijzondere voorbeelden zijn de Bell-toestanden:

3.53a

$$|\Phi^\pm\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}} (|+1, +1\rangle \pm |-1, -1\rangle)$$

3.53b

$$|\Psi^\pm\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}} (|+1, -1\rangle \pm |-1, +1\rangle)$$

- Er zijn gradaties van verstrengeling. De Bell-toestanden zijn vier basisvectoren die maximaal verstrengeld zijn (John Stewart Bell, 1964).
- Het bestaan van verstrengeling in de quantummechanica is een direct gevolg van het superpositieprincipe.

3.18 Verstrengeling

- *Verstrengeling* is de vreemdste en meest kenmerkende eigenschap van de quantummechanica, cruciaal voor de werking van toekomstige quantumcommunicatie, quantumcryptografie en quantumcomputers.
- In een *maximaal verstrengelde* toestand zijn geen eigenschappen van individuele deeltjes meer herkenbaar. Het systeem doet zich voor als een niet te scheiden geheel.

Het begrip *verstrengeling* werd in 1935 geïntroduceerd door Erwin Schrödinger die verstrengeling betitelde als de meest kenmerkende eigenschap van de quantummechanica. Wat de quantumtheorie voorspelt is dat twee met elkaar verstrengelde deeltjes zich gedragen als één enkel deeltje, ook als ze ver uit elkaar zijn.

- Verstrengeling is inmiddels experimenteel aangetoond, o.a. in een opzienbarend experiment in 2015 uitgevoerd bij de TUDelft onder leiding van Ronald Hanson. Daarin werden deeltjes met elkaar verstrengeld die meer dan een kilometer van elkaar verwijderd waren.

Het experimentele bewijs doet niets af aan de moeilijkheid om dit quantummechanische verschijnsel van verstrengeling te begrijpen. Als hulp kan men twee eenvoudige gevallen beschouwen: **A. een producttoestand** en **B. een maximaal verstrengelde toestand**.

A. In een producttoestand zijn de resultaten van metingen aan de twee aparte spinsystemen volstrekt onafhankelijk. Vanuit de quantumtheorie is dat eenvoudig te begrijpen omdat de spin operatoren $\hat{\sigma}_z^{(1)}$ en $\hat{\sigma}_z^{(2)}$ slechts werken op de één-deeltje-toestanden apart, en omdat de resulterende toestand weer een producttoestand is. Dus als de verwachtingswaarde van het product van deze twee spinoperatoren berekend wordt in een producttoestand, dan vindt men dat de verwachtingswaarde factoriseert:

3.54

$$\langle \sigma_z^{(1)} \sigma_z^{(2)} \rangle = \langle \sigma_z^{(1)} \rangle \langle \sigma_z^{(2)} \rangle$$

- Dit kan ook voor de andere richtingen bewezen worden. Conclusie, er is geen enkele correlatie tussen de spintoestanden van deeltje (1) en deeltje (2).

B. Bij berekening van de verwachtingswaarde in een van de verstrengelde toestanden (3.53) vindt men:

3.55

$$\langle \sigma_z^{(1)} \sigma_z^{(2)} \rangle = \langle \Psi^- | \hat{\sigma}_z^{(1)} \hat{\sigma}_z^{(2)} | \Psi^- \rangle = -1 \quad \langle \sigma_z^{(1)} \rangle = \langle \sigma_z^{(2)} \rangle = 0$$

Voor de deeltjes apart is de verwachtingswaarde nul, d.w.z. de meetuitkomsten up en down voor de individuele deeltjes in deze toestand zijn even waarschijnlijk. Maar er is tegelijk een sterke (anti-)correlatie tussen de meetuitkomsten voor deeltje (1) en deeltje (2): na een meting aan deeltje (1) met *een willekeurige uitkomst* zal het meetresultaat aan deeltje (2) *met zekerheid tegengesteld* zijn!

- Dit tegen-intuïtieve resultaat wordt wel de Einstein-Podolsky-Rosen (EPR)-paradox genoemd. Hiermee wordt gerefereerd aan een beroemd artikel van de genoemde auteurs uit 1935. Daarin werden voor het eerst (met behulp van een gedachte-experiment) de fysische implicaties van deze quantum-correlaties geanalyseerd.