

Dictaat bij het college Kwantummechanica 2

W.J.P. Beenakker

Jaargang 2015 – 2016

Inhoud van het college:

- 1) Principes van de niet-relativistische kwantummechanica
- 2) Veeldeeltjessystemen
- 3) De Wentzel–Kramers–Brillouin (WKB) benadering
- 4) Gevolgen van tijdsafhankelijke invloeden
- 5) Tijdsafhankelijke storingstheorie
- 6) Niet-relativistische verstrooiingstheorie
- 7) Wisselwerking tussen kwantumsystemen en straling/externe velden

De volgende literatuur is gebruikt:

David J. Griffiths, “Introduction to Quantum Mechanics”, second edition (Prentice Hall, Pearson Education Ltd, 2005);

Eugen Merzbacher, “Quantum Mechanics”, third edition (John Wiley & Sons, 2003);

B.H. Bransden and C.J. Joachain, “Quantum Mechanics”, second edition (Prentice Hall, Pearson Education Ltd, 2000);

J.J. Sakurai, “Modern Quantum Mechanics”, revised edition (Addison – Wesley, 1994).

Inhoudsopgave

1	Principes van de niet-relativistische QM	1
1.1	Toestandsfuncties, operatoren en dynamische variabelen	1
1.1.1	De toestandsfunctie	2
1.1.2	Operatoren in de kwantummechanica	3
1.1.3	Metingen in de kwantummechanica	7
1.2	Unitaire operatoren en unitaire transformaties	13
1.2.1	Representaties	16
1.3	Tijdsevolutie van een kwantummechanisch systeem	18
1.3.1	Schrödinger-vergelijking en de evolutie-operator	19
1.3.2	Geïsoleerde systemen en stationaire toestanden	20
1.3.3	Tijdsafhankelijkheid van een verwachtingswaarde	21
1.3.4	Voorbeeld 1: stationaire toestanden en de viriaalstelling	22
1.3.5	Voorbeeld 2: neutrino-oscillaties	23
1.4	De beelden in de kwantummechanica	25
1.5	Padintegraalformulering van Feynman	29
1.5.1	De afleiding van de padintegraal	31
1.5.2	De padintegraal en de klassieke limiet	34
1.5.3	Toepassing: neutron-interferometrie	38
1.6	Symmetrieën en behoudswetten	40
1.6.1	Tijdstranslaties en energiebehoud	41
1.6.2	Ruimtetranslaties, impulsbehoud en bandenstructuur	41
1.6.3	Rotaties en behoud van impulsmoment	47
1.6.4	Ruimtespiegeling en behoud van pariteit	52
1.6.5	Symmetrieën en tijdsafhankelijke storingstheorie	56
1.6.6	Een tweetal storingsvoorbeelden voor 1-elektron atomen	60
2	Veeldeeltjessystemen	68
2.1	Systemen bestaande uit onderscheidbare deeltjes	68
2.1.1	Niet-interagerende onderscheidbare deeltjes	70
2.2	Systemen bestaande uit identieke deeltjes	71
2.2.1	Niet-interagerende ononderscheidbare deeltjes	77
2.3	Toepassingen van symmetrisatie en antisymmetrisatie	80
2.3.1	Kwantumgassen bij lage temperaturen	80
2.3.2	Quarks en het kwantumgetal kleur	81
2.3.3	Parahelium en orthohelium	81
2.3.4	Pauli-uitsluitingsprincipe en de periodieke tabel	83
2.3.5	Hoeken van 90° in moleculaire bindingen	86
2.3.6	Atomaire ketens (deel 2): bezetting van de energiebanden	88

3	De Wentzel–Kramers–Brillouin (WKB) benadering	89
3.1	WKB benadering en connectieformules	89
3.2	Discrete energieniveaus in een enkelvoudige potentiaalput	93
3.3	Kwantumtunneling door een willekeurige potentiaalbarrière	96
3.3.1	Koude (niet-thermische) emissie van elektronen door een metaal	99
3.3.2	Het α -verval van zware instabiele kernen	101
4	Gevolgen van tijdsafhankelijke invloeden	105
4.1	Tijdsafhankelijke interacties	105
4.2	Systemen met twee energieniveaus	107
4.2.1	Absorptie–emissie cyclus	107
4.2.2	Periodieke interacties: de formule van Rabi	110
4.2.3	Diabatische en adiabatistische processen	112
4.3	Abrupte veranderingen van een geïsoleerd systeem	114
4.4	Adiabatistische benaderingsmethoden	116
4.4.1	Adiabatistische stelling	117
4.4.2	Toepassingen van de adiabatistische stelling	121
4.4.3	De Berry-fase voor cyclische adiabatistische processen	126
4.4.4	De eerste-orde adiabatistische benadering (geen tentamenstof)	128
5	Tijdsafhankelijke storingstheorie	129
5.1	Constante storingen met een vast begintijdstip	132
5.2	Periodieke storingen met een vast begintijdstip	138
5.3	Het realiseren van ultrakoude verdunde gassen	140
5.4	Kort resumé tijdsafhankelijke benaderingstechnieken	143
6	Niet-relativistische verstrooiingstheorie	144
6.1	De kwantummechanica van verstrooiingsexperimenten	144
6.1.1	Verstrooiingsexperimenten en de onzekerheidsrelatie	146
6.1.2	Kinematica en referentiestelsels (geen tentamenstof)	151
6.1.3	Tijdsafhankelijke of tijdsafhankelijke formulering?	154
6.1.4	Het strijdplan	155
6.2	Potentiaalverstrooiing voor onderscheidbare spin-0 deeltjes	157
6.3	De Born-reeks en Born-benadering	161
6.3.1	Speciaal geval: Born-benadering voor centrale potentialen	162
6.4	De partiële-golfmethode (korte schets, geen tentamenstof)	167
6.5	Botsingen tussen identieke deeltjes	169
7	Wisselwerking tussen kwantumsystemen en straling/externe velden (geen tentamenstof)	173

7.1	Klassieke elektromagnetische velden	173
7.2	Interacties met kwantummechanische systemen	177
7.3	Dipoolbenadering voor 1-elektron atomen	178
7.3.1	Tijdsafhankelijke storingstheorie voor de dipoolbenadering	179
7.3.2	Selectieregels voor discrete dipoolovergangen	182
7.4	Interacties met constante homogene magneetvelden	184
7.4.1	Geladen vrije deeltjes in een constant homogeen magneetveld	185
7.4.2	Atomen in een zwak constant homogeen magneetveld	187
A	Fourier-reeksen en Fourier-integralen	i
A.1	Fourier-reeksen	i
A.2	Fourier-integralen	ii
A.2.1	Definitie van de δ -functie van Dirac	ii
B	Afleiding van de onzekerheidsrelatie	iii
C	Nuttige integralen	iv
D	Impulsmoment en spin: een kort resumé	v
D.1	Baanimpulsmoment in de kwantummechanica	vi
D.2	Spin: het intrinsiek impulsmoment	vii
D.3	De spinruimte voor spin-1/2 deeltjes	ix
D.4	Optellen van impulsmomenten	x
E	Tijdsonafhankelijke storingsreeksen	xi
F	De variatiemethode	xiii
F.1	Rayleigh–Ritz variatiemethode voor de grondtoestand	xiii

1 Principes van de niet-relativistische QM

In dit hoofdstuk worden de basisprincipes van de niet-relativistische kwantummechanica besproken aan de hand van de abstracte formulering van Dirac. Unitaire transformaties spelen hierbij een centrale rol gezien hun belang voor de beschrijving van onder andere overgangen tussen verschillende representaties, kwantummechanische tijdsevolutie, alsmede symmetrieën en behoudswetten.

Overeenkomstig materiaal is te vinden in Griffiths (Hst. 3,4,6), Merzbacher (Hst. 12, 14–17), Bransden & Joachain (Hst. 5, 6, 8, 16) en Sakurai (Hst. 1–5).

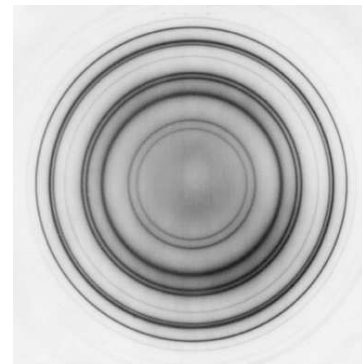
1.1 Toestandsfuncties, operatoren en dynamische variabelen

Het fundamentele verschil tussen de klassieke mechanica en de kwantummechanica laat zich als volgt kort samenvatten.

Klassieke Mechanica: de dynamische variabelen $\vec{r}_j(t)$, $\vec{p}_j(t)$ van de deeltjes leggen de toestand van een systeem vast en kunnen in principe allemaal gelijktijdig en oneindig precies worden gemeten. Als functie van de tijd beschrijven de deeltjes voorgeschreven trajecten (klassieke paden). De klassieke mechanica is dus in principe deterministisch.

Kwantummechanica (QM): een meting verandert de toestand van het systeem op een in het algemeen onvoorspelbare wijze. Dynamische variabelen hebben geen van tevoren voorgeschreven waarde op elk willekeurig moment en kunnen niet allemaal gelijktijdig met oneindige precisie worden gemeten. De QM doet alleen statistische uitspraken, waarbij voorspeld wordt hoe vaak een bepaald meetresultaat zal worden verkregen en wat het gemiddelde meetresultaat zal zijn. Zulke kwantummechanische uitspraken hebben dus betrekking op ensembles van identieke systemen, zodat in geval van experimentele verificatie zeer vele herhalingen van eenzelfde experiment nodig zijn.

De niet-deterministische aspecten van de QM zijn het gevolg van de deeltjes–golf dualiteit (zie plaatje), hetgeen een verband legt tussen vrije deeltjes met energie $E = \hbar\omega$ en impuls $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ en vlakke golven van het type $\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}-i\omega t)$ (de Broglie hypothese, 1923). Het golfkarakter van de deeltjes is modelmatig weer te geven door de deeltjes te beschrijven aan de hand van golffuncties, die een superpositie zijn van vlakke golven. De correcte energie en impuls van de deeltjes kunnen dan



*Elektrondiffractie aan nikkelfolie:
er wordt een ringpatroon gevonden*

met behulp van de operatoren

$$E \leftrightarrow \hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad \text{en} \quad \vec{p} \leftrightarrow \hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla}$$

uit de vlakke golven worden gedistilleerd. Dit voorschrift is “af te leiden” uit de klassieke Hamilton–Jacobi vergelijking, door deze om te schrijven naar een klassiek equivalente golfvergelijking (Schrödinger-vergelijking, 1925). De golffunctie moet vervolgens als waarschijnlijkheidsamplitude worden geïnterpreteerd (Born, 1926) om te kunnen verklaren dat verstrooiing van één deeltje aan een kristal/folie geen diffractiepatroon oplevert en verstrooiing van zeer veel deeltjes wel (zie het plaatje op de vorige pagina).

1.1.1 De toestandfunctie

Om de beschouwing zo algemeen mogelijk te houden zal er gebruik worden gemaakt van de zogenaamde bracket-notatie van Dirac (zie het college Kwantummechanica 1), hetgeen leidt tot een basisonafhankelijke (representatie-onafhankelijke) formulering van de QM.

Postulaat 1: een “ensemble van identieke, onafhankelijke, identiek geprepareerde systemen” is te beschrijven door een normeerbare toestandfunctie $|c\psi\rangle = c|\psi\rangle$, waarbij de constante $c \in \mathbb{C}$ ($c \neq 0$) willekeurig te kiezen is zonder de fysica te veranderen.

Omdat “ensemble van identieke, onafhankelijke, identiek geprepareerde systemen” niet zo makkelijk over de tong gaat, spreken we meestal kortweg van een systeem. De abstracte toestandfunctie $|\psi\rangle$, die ook wel “ket” wordt genoemd, legt de toestand van dit systeem vast en kan worden opgevat als een soort gegeneraliseerde kolomvector waarvan de componenten pas echt vastliggen als er een specifieke basis (representatie) wordt gekozen.

Vervolg postulaat 1: als de toestandfuncties $|\psi_1\rangle$ en $|\psi_2\rangle$ twee verschillende mogelijke toestanden van een systeem beschrijven, dan beschrijft ook $|\psi\rangle = c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle$ met $c_{1,2} \in \mathbb{C}$ een mogelijke toestand. Dit wordt het superpositieprincipe genoemd.

Dit superpositieprincipe brengt de golfaspecten van de QM in rekening. In de complexe vectorruimte (Hilbertruimte) van de toestandfuncties wordt vervolgens een inwendig product (“bra”|“ket”) gedefinieerd met de eigenschappen

$$\begin{aligned} \langle\psi_1|\psi_2\rangle^* &= \langle\psi_2|\psi_1\rangle, \\ \langle\psi_1|c\psi_2\rangle &= c\langle\psi_1|\psi_2\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle c\psi_1|\psi_2\rangle = c^*\langle\psi_1|\psi_2\rangle \quad (c \in \mathbb{C}), \\ \langle\psi_3|\psi_1+\psi_2\rangle &= \langle\psi_3|\psi_1\rangle + \langle\psi_3|\psi_2\rangle. \end{aligned} \tag{1}$$

De “bra” $\langle\psi|$ is dus op te vatten als een soort gegeneraliseerde, complex geconjugeerde rijvector. In deze notatie heten twee toestandfuncties $|\psi_1\rangle$ en $|\psi_2\rangle$ orthogonaal als geldt

$$\langle\psi_1|\psi_2\rangle = 0. \tag{2}$$

Het feit dat de toestandfunctie $|\psi\rangle$ normeerbaar moet zijn houdt in dat $\langle\psi|\psi\rangle < \infty$ en heeft alles te maken met de waarschijnlijkheidsinterpretatie van de QM (zie §1.1.3). Voor de beschrijving van fysische systemen is het handig om de normalisatiefactor van de bijbehorende toestandfunctie zodanig te kiezen dat in bracket-notatie geldt

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1, \quad (3)$$

zodat $|\psi\rangle$ genormeerd is (op één) en derhalve vastligt op een constante fasefactor na.

1.1.2 Operatoren in de kwantummechanica

Voordat de resterende principes van de QM kunnen worden behandeld, moeten we eerst een paar operatoren definiëren die op de toestandfuncties werken. In bracket-notatie wordt de werking van een operator \hat{A} op een toestandfunctie $|\psi\rangle$ als volgt aangegeven:

$$\boxed{|\hat{A}\psi\rangle \equiv \hat{A}|\psi\rangle}. \quad (4)$$

We onderscheiden de volgende soorten van operatoren.

Lineaire operatoren: deze operatoren voldoen in analogie met matrices aan de definitie

$$\hat{A}(c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle) = c_1\hat{A}|\psi_1\rangle + c_2\hat{A}|\psi_2\rangle \quad (c_{1,2} \in \mathbb{C}). \quad (5)$$

Voor de beschrijving van bewerkingen die toestandfuncties op toestandfuncties afbeelden worden in de QM (nagenoeg) uitsluitend lineaire operatoren gebruikt.

Voorbeeld: de eenheidsoperator $\hat{1}$, gedefinieerd door

$$\forall_{\psi} \hat{1}|\psi\rangle = |\psi\rangle. \quad (6)$$

De werking van een lineaire operator \hat{A} in de ruimte van toestandfuncties kan worden beschreven door middel van de matrixelementen $\langle\psi_1|\hat{A}|\psi_2\rangle$. Zoals in opgave 1 van het werkcollege zal worden aangetoond zijn deze matrixelementen volledig vast te leggen door $\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$ te specificeren voor alle toestandfuncties $|\psi\rangle$. Bepaalde functies van lineaire operatoren laten zich door middel van een machtreeks definiëren:

$$\text{stel } f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n z^n \Rightarrow f(\hat{A}) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} c_n \hat{A}^n. \quad (7)$$

Een voorbeeld dat we nog geregeld zullen gaan gebruiken is

$$\exp(i\hat{A}) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\hat{A})^n}{n!}. \quad (8)$$

De niet noodzakelijkerwijze normeerbare functie $|\psi_a\rangle$ heet een eigenfunctie van de lineaire operator \hat{A} bij de eigenwaarde a als geldt

$$\langle\psi_a|\psi_a\rangle \neq 0 \quad \text{en} \quad \hat{A}|\psi_a\rangle = a|\psi_a\rangle \quad (9)$$

$$\Rightarrow \exp(i\hat{A})|\psi_a\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\hat{A})^n}{n!} |\psi_a\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ia)^n}{n!} |\psi_a\rangle = \exp(ia)|\psi_a\rangle .$$

Onder het spectrum van \hat{A} verstaan we de verzameling $\{a\}$ van alle mogelijke eigenwaarden. Dit spectrum kan zowel discreet, continu als gemengd zijn. Een discreet spectrum bestaat uit een aftelbare (eindige of oneindige) rij waarden a_1, a_2, a_3, \dots , kortweg aangegeven met $\{a_n\}$, terwijl een continu spectrum uit (eindige of oneindige) intervallen bestaat. Een spectrum dat deels discreet en deels continu is heet gemengd. De ruimte opgespannen door de eigenfuncties bij een gegeven eigenwaarde wordt eigenruimte genoemd. Een eigenwaarde a heet ontaard met ontaardingsgraad α , als er α onafhankelijke eigenfuncties bij de eigenwaarde a te vinden zijn en de bijbehorende eigenruimte dus α -dimensionaal is. Als $\alpha = 1$, dan spreken we van een niet-ontaarde eigenwaarde.

Inverse operator: als de lineaire operator \hat{A} geen eigenwaarde 0 heeft, dan kunnen we een inverse operator \hat{A}^{-1} definiëren zodanig dat

$$\hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{1} . \quad (10)$$

Uit deze definitie volgt direct dat \hat{A}^{-1} dezelfde eigenfuncties heeft als \hat{A} , maar met geïnverteerde eigenwaarden a^{-1} .

Hermitisch geconjugeerde (“adjoint”) operator van een lineaire operator: de hermitisch geconjugeerde operator \hat{A}^\dagger van de lineaire operator \hat{A} definiëren we aan de hand van de matrixelementen voor willekeurige toestandsfuncties

$$\forall_{\psi_1, \psi_2} \langle\psi_1|\hat{A}^\dagger|\psi_2\rangle \equiv \langle\hat{A}\psi_1|\psi_2\rangle \stackrel{(1)}{=} \langle\psi_2|\hat{A}\psi_1\rangle^* \stackrel{(4)}{=} \langle\psi_2|\hat{A}|\psi_1\rangle^* . \quad (11)$$

De werking van een lineaire operator op een toestandsbra $\langle\psi|$ is dan als volgt te definiëren:

$$\boxed{\langle\hat{A}\psi| \equiv \langle\psi|\hat{A}^\dagger} . \quad (12)$$

Dit kan worden beschouwd als de operatorversie van de complex geconjugeerde van een complex getal. De volgende twee eigenschappen kunnen hieruit worden afgeleid:

$$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger \quad \text{en} \quad (c_1\hat{A} + c_2\hat{B})^\dagger = c_1^*\hat{A}^\dagger + c_2^*\hat{B}^\dagger \quad (c_{1,2} \in \mathbb{C}) . \quad (13)$$

Bewijs: bijvoorbeeld geldt $\forall_{\psi_1, \psi_2} \langle\psi_1|(c\hat{A}\hat{B})^\dagger|\psi_2\rangle = \langle c\hat{A}\hat{B}\psi_1|\psi_2\rangle \stackrel{(1)}{=} c^*\langle\hat{A}\hat{B}\psi_1|\psi_2\rangle$
 $= c^*\langle\hat{B}\psi_1|\hat{A}^\dagger|\psi_2\rangle = c^*\langle\psi_1|\hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger|\psi_2\rangle = \langle\psi_1|c^*\hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger|\psi_2\rangle .$

Voor een machtreeks $f(\hat{A}) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} c_n \hat{A}^n$ geldt derhalve

$$[f(\hat{A})]^\dagger = \sum_{n=0}^{\infty} c_n^* (\hat{A}^\dagger)^n \equiv f^*(\hat{A}^\dagger) \Rightarrow [\exp(i\hat{A})]^\dagger = \exp(-i\hat{A}^\dagger). \quad (14)$$

Verder geldt op triviale wijze dat na twee keer hermitisch conjugeren de oorspronkelijke operator weer wordt verkregen, oftewel $(\hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A}$.

Hermitische operatoren: een lineaire operator \hat{A} heet hermitisch als

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger. \quad (15)$$

Dit kan worden beschouwd als de operatorversie van een reëel getal. Op grond van de definities voor een hermitisch geconjugeerde operator kunnen we afleiden dat

$$\forall \psi_1, \psi_2 \quad \langle \psi_1 | \hat{A} | \psi_2 \rangle \stackrel{(11)}{=} \langle \psi_2 | \hat{A} | \psi_1 \rangle^*, \quad (16)$$

alsmede

$$[f(\hat{A})]^\dagger \stackrel{(14)}{=} f^*(\hat{A}) \Rightarrow [\exp(i\hat{A})]^\dagger = \exp(-i\hat{A}). \quad (17)$$

Gevolgen: • Een hermitische operator heeft alleen reële eigenwaarden.

Bewijs: als $\hat{A}|\psi_a\rangle = a|\psi_a\rangle$, dan moet gelden

$$\left. \begin{array}{l} \langle \psi_a | \hat{A} | \psi_a \rangle \stackrel{(1)}{=} a \langle \psi_a | \psi_a \rangle \\ \stackrel{(16)}{=} \langle \psi_a | \hat{A} | \psi_a \rangle^* \stackrel{(1)}{=} a^* \langle \psi_a | \psi_a \rangle \end{array} \right\} \xrightarrow{\langle \psi_a | \psi_a \rangle \neq 0} a = a^* .$$

• Eigenfuncties bij verschillende eigenwaarden zijn orthogonaal.

Bewijs: als $\hat{A}|\psi_1\rangle = a_1|\psi_1\rangle$ en $\hat{A}|\psi_2\rangle = a_2|\psi_2\rangle$ met $a_1 \neq a_2$, dan geldt

$$\begin{aligned} (a_1 - a_2) \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle &\stackrel{a_{1,2} \in \mathbb{R}}{=} \langle a_1 \psi_1 | \psi_2 \rangle - \langle \psi_1 | a_2 \psi_2 \rangle \stackrel{(9)}{=} \langle \hat{A} \psi_1 | \psi_2 \rangle - \langle \psi_1 | \hat{A} \psi_2 \rangle \\ &\stackrel{\hat{A} = \hat{A}^\dagger}{=} \langle \psi_1 | \hat{A} | \psi_2 \rangle - \langle \psi_1 | \hat{A} | \psi_2 \rangle = 0 \stackrel{a_1 \neq a_2}{\Rightarrow} \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0 . \end{aligned}$$

Eigenfuncties bij dezelfde eigenwaarde zijn in het algemeen dus niet orthogonaal. Als a een α -voudig ontwaarde eigenwaarde is, dan zijn er met behulp van de orthogonalisatieprocedure van Schmidt α eigenfuncties te construeren die onderling orthogonaal zijn.

Observabelen: een hermitische operator \hat{A} heet een observabele als alle toestandsfuncties kunnen worden uitgedrukt als een lineaire combinatie van de set eigenfuncties $\{|\psi_a\rangle\}$ van de operator \hat{A} . Zo'n set eigenfuncties heet compleet (volledig).

De observabelen spelen een cruciale rol in de QM, aangezien ze gerelateerd zijn aan meetbare fysische grootheden. Tevens weten we op grond van de voorgaande discussie voor

hermitische operatoren dat het nu dus mogelijk is een orthonormale basis voor de toestandfuncties te construeren uit eigenfuncties van een observabele. Let wel: eigenfuncties uit het continue deel van het spectrum zijn strikt gezien niet normeerbaar. Orthonormaal betekent hier dat ze op een δ -functie worden genormeerd (Dirac-orthonormaliteit). In appendix A.2.1 zijn een aantal eigenschappen van de δ -functie op een rijtje gezet. In verband met de oneindige normering is een eigenfunctie uit het continue deel van het spectrum niet geschikt als toestandfunctie, maar een lineaire superpositie van zulke eigenfuncties wel.

Neem voor het gemak aan dat de observabele \hat{A} een gemengd spectrum heeft bestaande uit α_n -voudig ontaarde discrete eigenwaarden $\{a_n\}$, met bijbehorende eigenfuncties $\{|\psi_{n,1}\rangle, \dots, |\psi_{n,\alpha_n}\rangle\}$, en α -voudig ontaarde continue eigenwaarden $\{a \in S_a\}$, met bijbehorende eigenfuncties $\{|\psi_{a,1}\rangle, \dots, |\psi_{a,\alpha}\rangle\}$. Dan kan een willekeurige toestandfunctie $|\psi\rangle$ als volgt worden ontbonden:

$$|\psi\rangle = \sum_n \sum_{r=1}^{\alpha_n} c_{nr} |\psi_{n,r}\rangle + \sum_{r=1}^{\alpha} \int_{S_a} da c_r(a) |\psi_{a,r}\rangle. \quad (18)$$

Omdat \hat{A} hermitisch is zijn de eigenfuncties zodanig te kiezen dat ze een orthonormale set vormen, hetgeen wil zeggen dat

$$\langle \psi_{n,r} | \psi_{m,s} \rangle = \delta_{nm} \delta_{rs} \quad , \quad \langle \psi_{n,r} | \psi_{a,s} \rangle = 0 \quad , \quad \langle \psi_{a,r} | \psi_{a',s} \rangle = \delta(a - a') \delta_{rs}. \quad (19)$$

Hieruit volgt rechtstreeks dat de coëfficiënten c_{nr} en $c_r(a)$ kunnen worden geschreven als

$$c_{nr} = \langle \psi_{n,r} | \psi \rangle \quad \text{en} \quad c_r(a) = \langle \psi_{a,r} | \psi \rangle. \quad (20)$$

Deze coëfficiënten leggen $|\psi\rangle$ dus volledig vast in termen van de aangegeven basis. Ze zorgen ervoor dat de lineaire combinatie in vergelijking (18) netjes normeerbaar kan zijn ondanks het feit dat een eigenfunctie $|\psi_{a,r}\rangle$ uit het continue deel van het spectrum dat niet is. Denk hierbij aan de ontbinding van een genormeerd golfpakketje in termen van niet-normeerbare vlakke golven.

Uit vergelijking (18) kunnen we vervolgens de zogenaamde volledigheidsrelatie afleiden:

$$\begin{aligned} \forall_{\phi, \psi} \langle \phi | \psi \rangle &\stackrel{(18)}{=} \sum_n \sum_{r=1}^{\alpha_n} \langle \phi | \psi_{n,r} \rangle c_{nr} + \sum_{r=1}^{\alpha} \int_{S_a} da \langle \phi | \psi_{a,r} \rangle c_r(a) \\ &\stackrel{(20)}{=} \sum_n \sum_{r=1}^{\alpha_n} \langle \phi | \psi_{n,r} \rangle \langle \psi_{n,r} | \psi \rangle + \sum_{r=1}^{\alpha} \int_{S_a} da \langle \phi | \psi_{a,r} \rangle \langle \psi_{a,r} | \psi \rangle \\ &\stackrel{(1)}{=} \langle \phi | \left(\sum_n \sum_{r=1}^{\alpha_n} |\psi_{n,r}\rangle \langle \psi_{n,r}| + \sum_{r=1}^{\alpha} \int_{S_a} da |\psi_{a,r}\rangle \langle \psi_{a,r}| \right) | \psi \rangle \\ \Rightarrow \quad &\boxed{\text{volledigheidsrelatie : } \sum_n \sum_{r=1}^{\alpha_n} |\psi_{n,r}\rangle \langle \psi_{n,r}| + \sum_{r=1}^{\alpha} \int_{S_a} da |\psi_{a,r}\rangle \langle \psi_{a,r}| = \hat{1}}. \quad (21) \end{aligned}$$

Let wel: bovenstaande uitdrukkingen laten zich op triviale wijze omschrijven naar situaties waarbij de ontarding niet discreet maar continu is. Tenslotte kan uit deze volledighedsrelatie een alternatieve schrijfwijze voor de observabele \hat{A} worden afgeleid:

$$\text{spectrale decompositie : } \hat{A} = \sum_n \sum_{r=1}^{\alpha_n} a_n |\psi_{n,r}\rangle \langle \psi_{n,r}| + \sum_{r=1}^{\alpha} \int_{S_a} da a |\psi_{a,r}\rangle \langle \psi_{a,r}| . \quad (22)$$

Projectie-operatoren: een lineaire operator $\hat{\Lambda}$ heet een projectie-operator als

$$\hat{\Lambda} = \hat{\Lambda}^\dagger \quad \text{en} \quad \hat{\Lambda}^2 = \hat{\Lambda} . \quad (23)$$

Ten gevolge van deze definitie blijven alleen 0 en 1 over als mogelijke eigenwaarden van een projectie-operator. Verder kan een willekeurige toestandsfunctie $|\psi\rangle$ als volgt in orthogonale componenten worden ontbonden:

$$|\psi\rangle = \hat{\Lambda}|\psi\rangle + (\hat{1} - \hat{\Lambda})|\psi\rangle \equiv |\phi\rangle + |\chi\rangle ,$$

met $\hat{\Lambda}|\phi\rangle \stackrel{(23)}{=} |\phi\rangle$ en $\hat{\Lambda}|\chi\rangle \stackrel{(23)}{=} 0 \xrightarrow{\hat{\Lambda}=\hat{\Lambda}^\dagger} \langle \phi|\chi\rangle = 0 , \quad (24)$

zodat $\hat{\Lambda}$ een observabele is. Een veelvoorkomend voorbeeld van een projectie-operator is de projectie-operator op een genormeerde toestand:

$$\hat{\Lambda}_\psi \equiv |\psi\rangle \langle \psi| = \text{projectie-operator op } |\psi\rangle \text{ als } \langle \psi|\psi\rangle = 1 . \quad (25)$$

Bewijs: $\forall_{\psi_1, \psi_2} \langle \psi_1 | \hat{\Lambda}_\psi | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \psi \rangle \langle \psi | \psi_2 \rangle \stackrel{(1)}{=} \langle \psi_2 | \psi \rangle^* \langle \psi | \psi_1 \rangle^* = \langle \psi_2 | \hat{\Lambda}_\psi | \psi_1 \rangle^*$

$\stackrel{(16)}{\implies} \hat{\Lambda}_\psi = \hat{\Lambda}_\psi^\dagger$. Verder geldt dat $\hat{\Lambda}_\psi^2 \stackrel{\langle \psi|\psi\rangle=1}{=} \hat{\Lambda}_\psi$ en $\hat{\Lambda}_\psi |\psi\rangle \stackrel{\langle \psi|\psi\rangle=1}{=} |\psi\rangle$.

Dit soort projectie-operatoren zijn we in feite al tegengekomen in vergelijkingen (21) en (22), waar de operatoren $|\psi_{n,r}\rangle \langle \psi_{n,r}|$ projecteerden op de verschillende discrete eigentoe-standen van de observabele \hat{A} . Tevens zijn ze belangrijk voor de beschrijving van filters.

1.1.3 Metingen in de kwantummechanica

Postulaat 2: een meetbare dynamische variabele \mathcal{A} wordt in de QM beschreven aan de hand van een bijbehorende observabele \hat{A} , zodanig dat

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (26)$$

de verwachtingswaarde is van de dynamische variabele \mathcal{A} voor een in principe oneindig grote serie perfecte metingen aan een ensemble van systemen met toestandsfunctie $|\psi\rangle$.

Opmerkingen:

- Als $\langle \psi | \psi \rangle = 1$, dan geldt $\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$.
- $\langle \hat{A} \rangle$ is een kwantummechanisch statistisch gemiddelde en geen klassiek statistisch gemiddelde, zoals verkregen bij een enquête. Elk systeem is hier namelijk identiek (geprepareerd) en in dezelfde toestand.
- Reële meetbare fysische grootheden vereisen hermitische operatoren:

$$\boxed{\hat{A} = \hat{A}^\dagger \Leftrightarrow \forall_{\psi} \langle \hat{A} \rangle \in \mathbb{R}}. \quad (27)$$

Bewijs “ \Rightarrow ”: dit volgt rechtstreeks uit vergelijking (16).

$$\text{“}\Leftarrow\text{”} : \forall_{\psi} \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle^* \stackrel{(11)}{=} \langle \psi | \hat{A}^\dagger | \psi \rangle \stackrel{\text{opg.1}}{\implies} \hat{A} = \hat{A}^\dagger.$$

- De kwantummechanische onzekerheid in de meting van een dynamische variabele \mathcal{A} verdwijnt uitsluitend voor eigentoestanden van de bijbehorende operator \hat{A} :

$$\boxed{\Delta A \equiv (\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2)^{1/2} = 0 \Leftrightarrow |\psi\rangle = \text{normeerbare eigenfunctie van } \hat{A}}. \quad (28)$$

Bewijs “ \Leftarrow ”: stel $\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle \Rightarrow \langle \hat{A} \rangle = a$ en $\langle \hat{A}^2 \rangle = a^2 \Rightarrow \Delta A = 0$.

“ \Rightarrow ”: stel $\hat{B} = \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle \hat{1}$, dan geldt $\langle \hat{B} \psi | \hat{B} \psi \rangle \stackrel{\hat{A}=\hat{A}^\dagger}{=} \langle \psi | \psi \rangle (\Delta A)^2 = 0$,
 waaruit automatisch volgt dat $\hat{B}|\psi\rangle = 0 \Rightarrow \hat{A}|\psi\rangle = \langle \hat{A} \rangle |\psi\rangle$.

In zulke gevallen waarbij de kwantummechanische standaarddeviatie ΔA verdwijnt wordt de onzekerheid in de meting van \mathcal{A} uitsluitend bepaald door de meetfout in het experiment. Dus in principe zou bij een perfecte meting de meetwaarde a moeten worden gevonden.

- Als alle mogelijke verwachtingswaarden $\langle \hat{A} \rangle$ van een fysische toestand bekend zijn, dan ligt de fysische toestand zelf ook vast. Dit betekent dat de genormeerde toestandsfunctie van het systeem op een constante fasefactor na bepaald is.

Bewijs: beschouw twee genormeerde toestanden $|\psi\rangle$ en $|\psi_1\rangle$ waarvoor geldt dat $\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \psi_1 | \hat{A} | \psi_1 \rangle$ voor alle observabelen \hat{A} . Bekijk vervolgens als speciale observabele de projectie-operator $\hat{\Lambda}_\psi$ uit vergelijking (25):

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle &= \langle \psi | \psi \rangle \stackrel{(25)}{=} \langle \psi | \hat{\Lambda}_\psi | \psi \rangle \stackrel{\text{gegeven}}{=} \langle \psi_1 | \hat{\Lambda}_\psi | \psi_1 \rangle \stackrel{(25)}{=} |\langle \psi_1 | \psi \rangle|^2 \\ \stackrel{\langle \psi_1 | \psi_1 \rangle = \langle \psi | \psi \rangle}{\implies} & \quad |\psi_1\rangle = \exp(i\lambda) |\psi\rangle \quad (\lambda \in \mathbb{R}), \end{aligned}$$

waarbij in de laatste stap is gebruikt dat $|\psi_1\rangle$ op grond van vergelijking (24) te ontbinden is in een component langs $|\psi\rangle$ en een hier afwezige orthogonale component.

Substitutieregel: voor een klassieke dynamische variabele $\mathcal{A}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, t)$ wordt de bijbehorende kwantummechanische observabele verkregen met behulp van de substitutieregel

$$\hat{A} = \frac{1}{2} \mathcal{A}(\hat{r}_1, \dots, \hat{r}_N, \hat{p}_1, \dots, \hat{p}_N, t) + \frac{1}{2} [\mathcal{A}(\hat{r}_1, \dots, \hat{r}_N, \hat{p}_1, \dots, \hat{p}_N, t)]^\dagger.$$

Hier zijn \vec{r}_j en \vec{p}_j de kanoniek geconjugeerde plaats- en impulsvariabelen van deeltje j , met bijbehorende observabelen \hat{r}_j en \hat{p}_j . Verder is aangenomen dat de N deeltjes allemaal verschillend zijn.

Dit simpele voorschrift werkt niet voor operatoren zonder klassiek analogon, zoals spinoperatoren. Dynamische variabelen die niet zijn uitgedrukt in termen van Cartesische coördinaten, zoals hoeken, dienen eerst te worden omgeschreven. Systemen die bestaan uit identieke deeltjes vereisen een aparte behandeling (zie Hst. 2).

Postulaat 3: na een afzonderlijke perfecte meting van een dynamische variabele \mathcal{A} met meetresultaat a zal bij onmiddellijke herhaling van de perfecte meting weer a worden gevonden. De kwantummechanische onzekerheid is dus verdwenen, zodat

- het meetwaardenbereik van $\mathcal{A} \stackrel{(28)}{=} \text{het spectrum van } \hat{A}$;
- van de oorspronkelijke toestandfunctie slechts een deel is overgebleven na de meting, namelijk de component in de eigenruimte bij de gemeten eigenwaarde a . Dit wordt de “collapse” van de toestandfunctie genoemd;
- de gemeten eigenwaarde in het algemeen niet kan worden voorspeld, tenzij de oorspronkelijke toestandfunctie een eigentoestand is van \hat{A} bij deze eigenwaarde.

Dit is een fundamenteel kwantummechanisch postulaat dat betrekking heeft op de consequenties van de natuurwetten voor het meetproces. Bij een meting aan een fysisch systeem met een beperkt aantal vrijheidsgraden wordt dit systeem in contact gebracht met een macroscopisch meetapparaat met zeer veel vrijheidsgraden. In de QM geeft dit contact dus altijd aanleiding tot een niet-verwaarloosbare verstoring van de oorspronkelijke toestand van het gemeten systeem (in tegenstelling tot een klassieke meting). Ook de preparatie van een kwantumsysteem, bijvoorbeeld door gebruik te maken van een filter, is feitelijk op te vatten als een kwantummechanische “meting” die het systeem in een bepaalde eigentoestand dwingt. Aan het eind van dit hoofdstuk zal de Stern–Gerlach filter worden besproken, hetgeen bij uitstek geschikt is om de collapse van de toestandfunctie bij een meting te bestuderen. Hoe de “collapse” precies in zijn werk gaat is nog steeds onderwerp van discussie en onderzoek.

Opmerkingen:

- De hermitische operator \hat{A} behorende bij een meetbare dynamische variabele \mathcal{A} moet een observabele zijn. Als dat niet het geval is, dan zou er namelijk een toestand moeten bestaan die niet te schrijven is in termen van eigenfuncties van \hat{A} en waarvoor er dus bij meting van \mathcal{A} geen meetwaarde mogelijk is. Na een gelukte meting van \mathcal{A} zou de toestandfunctie immers moeten verdwijnen ten gevolge van de bijbehorende collapse en zou er dus geen onmiddellijk herhaalde meting meer mogelijk zijn.
- Perfecte metingen bestaan natuurlijk niet. In bovenstaand postulaat moet je in de realiteit van een niet perfect experiment het meetresultaat a vervangen door een (nauwe) band $[a - \delta^{\text{exp}}, a + \delta^{\text{exp}}]$ rond de gemeten waarde, waarbij de experimentele standaarddeviatie (meetfout) δ^{exp} uitsluitend afhankelijk is van het meetapparaat/experiment en niet van kwantummechanische restricties. Op die manier zijn ook meetresultaten uit het continue deel van het spectrum van \hat{A} mogelijk geworden. Een enkele eigenfunctie uit het continue deel van het spectrum is niet normeerbaar en dus geen mogelijke toestandfunctie van een fysisch systeem. Dit is echter geen probleem: de set van eigenfuncties behorende bij een nauwe band van meetwaarden is wel te combineren tot een normeerbare toestandfunctie. In zulke gevallen verdwijnt de kwantummechanische onzekerheid strikt gezien niet, maar deze is dan wel willekeurig klein te maken (zie opgave 5 van het werkcollege voor een voorbeeld).

Het statistische waarschijnlijkheidsplaatje: met behulp van de spectrale decompositie (22) kan de verwachtingswaarde van \mathcal{A} voor een genormeerde toestandfunctie $|\psi\rangle$ worden uitgedrukt als

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n \sum_{r=1}^{\alpha_n} |c_{nr}|^2 a_n + \sum_{r=1}^{\alpha} \int_{S_a} da |c_r(a)|^2 a \equiv \sum_n P_n a_n + \int_{S_a} da P(a) a . \quad (29)$$

De coëfficiënten $c_{nr} \equiv \langle \psi_{n,r} | \psi \rangle$ en $c_r(a) \equiv \langle \psi_{a,r} | \psi \rangle$ zijn dan te interpreteren als waarschijnlijkheidsamplituden dan wel waarschijnlijkheidsdichtheidsamplituden. Omdat het meetwaardenbereik van \mathcal{A} en het spectrum van \hat{A} samenvallen is P_n namelijk de waarschijnlijkheid om a_n te meten en $P(a)$ de waarschijnlijkheidsdichtheid om a te meten. Uit de verwachtingswaarde $\langle \hat{1} \rangle = 1$ volgt verder de identiteit

$$\sum_n P_n + \int_{S_a} da P(a) = 1 , \quad (30)$$

hetgeen simpelweg behoud van waarschijnlijkheid inhoudt. De waarschijnlijkheid om het bovenstaande systeem door middel van een filtermeting in de genormeerde toestand $|\psi_1\rangle$ waar te nemen wordt tenslotte gegeven door de verwachtingswaarde

$$\langle \hat{\Lambda}_{\psi_1} \rangle \stackrel{(25)}{=} \langle \psi | \psi_1 \rangle \langle \psi_1 | \psi \rangle \stackrel{(1)}{=} |\langle \psi_1 | \psi \rangle|^2 . \quad (31)$$

Gelijktijdige metingen in de QM: voer de commutator van twee operatoren in volgens

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} . \quad (32)$$

De bijbehorende commutator-algebra wordt gegeven door (zie opgave 2 van het werkcollege)

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}] &= -[\hat{B}, \hat{A}] , \\ [\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] &= [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}] , \\ [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] &= [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] , \\ [\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] &= 0 . \end{aligned} \quad (33)$$

Twee operatoren \hat{A} en \hat{B} commuteren als geldt

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0 , \quad \text{oftewel } [\hat{A}, \hat{B}]|\psi\rangle = 0 \text{ voor alle toestandsfuncties } |\psi\rangle . \quad (34)$$

Aan de hand van deze definities kunnen een aantal zaken bewezen worden met betrekking tot de precisie van gelijktijdige metingen in de QM.

Onzekerheidsrelatie van Heisenberg: beschouw de observabelen \hat{A} en \hat{B} met verwachtingswaarden $\langle \hat{A} \rangle \equiv \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$ en $\langle \hat{B} \rangle \equiv \langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle$ voor een gegeven genormeerde toestand $|\psi\rangle$. De kwantummechanische onzekerheden ΔA en ΔB in de gelijktijdige meting van de bijbehorende dynamische variabelen \mathcal{A} en \mathcal{B} moeten dan voldoen aan de zogenaamde onzekerheidsrelatie van Heisenberg (zie App. B voor het bewijs):

$$(\Delta A)(\Delta B) \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle| . \quad (35)$$

Deze onzekerheidsrelatie geeft dus aanleiding tot een restrictie op de precisie waarmee de dynamische variabelen \mathcal{A} en \mathcal{B} gelijktijdig gemeten kunnen worden. Het bestaan van zo'n restrictie is één van de fundamentele verschillen tussen de QM en de klassieke mechanica.

Gevolg: neem aan dat $|\psi\rangle$ een eigentoestand is van \hat{A} . Dan is de meting van \mathcal{A} vrij van kwantummechanische onzekerheid aangezien $\Delta A = 0$. Stel nu dat $|\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle| > 0$, dan weten we op grond van de onzekerheidsrelatie van Heisenberg dat het niet echt zinvol is om \mathcal{B} gelijktijdig te meten omdat de bijbehorende onzekerheid ΔB in dat geval dus oneindig groot moet zijn.

Voorbeeld: beschouw de operatoren behorende bij de kanoniek geconjugeerde plaats- en impulsvariabelen van een N -deeltjessysteem. In analogie met de fundamentele Poissonhaakjes in de klassieke mechanica gelden de volgende fundamentele commutatierelaties

voor de werking van de plaats- en impulsoperatoren op toestandsfuncties:

$$\boxed{\begin{aligned} [\hat{x}_j, \hat{p}_{x_j}] &= [\hat{y}_j, \hat{p}_{y_j}] = [\hat{z}_j, \hat{p}_{z_j}] = i\hbar \hat{1} \quad (h = 2\pi\hbar = \text{constante van Planck}), \\ \text{overige commutatoren van } \hat{x}_j, \hat{y}_j, \hat{z}_j, \hat{p}_{x_k}, \hat{p}_{y_k}, \hat{p}_{z_k} &\text{ zijn } 0 \quad (j, k = 1, \dots, N). \end{aligned}} \quad (36)$$

Deze set commutatierelaties, die het niet-deterministische aspect van de deeltjes in rekening brengt, bevat de volgende fundamentele eigenschap: operatoren die betrekking hebben op verschillende deeltjes commuteren onderling. Ten gevolge van de onzekerheidsrelatie van Heisenberg weten we dat de plaatscoördinaten x_j, y_j, z_j of de impulsen $p_{x_j}, p_{y_j}, p_{z_j}$ willekeurig precies gelijktijdig te meten zijn, maar dat dat niet geldt voor kanoniek geconjugeerde paren zoals x_j, p_{x_j} omdat

$$(\Delta x_j)(\Delta p_{x_j}) \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{x}_j, \hat{p}_{x_j}] \rangle| = \frac{1}{2} |\langle i\hbar \hat{1} \rangle| = \frac{\hbar}{2}. \quad (37)$$

Commensurabiliteit: \hat{A} en \hat{B} zijn commuterende observabelen $\Leftrightarrow \exists$ complete set van simultane (gemeenschappelijke) eigenfuncties van de observabelen \hat{A} en \hat{B} .
De observabelen \hat{A} en \hat{B} heten dan commensurabel (“compatible”).

Bewijs “ \Rightarrow ”: dit zal in opgave 3 van het werkcollege worden aangetoond.

“ \Leftarrow ”: beschouw een willekeurige simultane eigenfunctie $|\psi_{a,b}\rangle$ van de complete set, waarbij $\hat{A}|\psi_{a,b}\rangle = a|\psi_{a,b}\rangle$ en $\hat{B}|\psi_{a,b}\rangle = b|\psi_{a,b}\rangle$. Dan geldt automatisch dat $[\hat{A}, \hat{B}]|\psi_{a,b}\rangle = (ab - ba)|\psi_{a,b}\rangle = 0$. Omdat deze set eigenfuncties compleet is kan elke toestandsfunctie overeenkomstig vergelijking (18) ontbonden worden in termen van de simultane eigenfuncties. Dit houdt in dat $\forall_{\psi} [\hat{A}, \hat{B}]|\psi\rangle = 0$.

Bekijk wederom de simultane eigenfunctie $|\psi_{a,b}\rangle$. In de toestand beschreven door $|\psi_{a,b}\rangle$ levert de meting van de dynamische variabelen \mathcal{A} en \mathcal{B} de bijbehorende eigenwaarden a en b op. Derhalve kunnen \mathcal{A} en \mathcal{B} in principe willekeurig precies gelijktijdig gemeten worden, in overeenstemming met de onzekerheidsrelatie van Heisenberg. Vandaar de naam commensurabel. De ontgating van de eigenwaarde a van \hat{A} wordt zo dus deels/geheel opgeheven door de additionele eigenwaarde b van \hat{B} te meten.

De maximale set commensurabele observabelen van een gegeven systeem heet een complete set commensurabele observabelen. De bijbehorende eigenwaarden leggen de simultane eigenfuncties volledig vast op een multiplicatieve constante na, zodat de ontgating volledig is opgeheven. De gelijktijdige meting van de desbetreffende dynamische variabelen heet een maximale meting.

1.2 Unitaire operatoren en unitaire transformaties

Unitaire operatoren en transformaties spelen een belangrijke rol in de QM. Ze zijn onmisbaar bij het beschrijven van basistransformaties, de kwantummechanische tijdsevolutie, alsmede symmetrieën en behoudswetten.

Unitaire operatoren: een lineaire operator \hat{U} heet unitair als

$$\hat{U}^{-1} = \hat{U}^\dagger \stackrel{(10)}{\implies} \hat{U}\hat{U}^\dagger = \hat{U}^\dagger\hat{U} = \hat{1}. \quad (38)$$

Zo'n unitaire operator kan worden geschreven als

$$\hat{U} = \exp(i\hat{G}) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\hat{G})^n}{n!} \quad (\hat{G} \text{ hermitisch}). \quad (39)$$

Bewijs: $\hat{U} = [\frac{1}{2}(\hat{U} + \hat{U}^\dagger)] + i[\frac{1}{2}(i\hat{U}^\dagger - i\hat{U})] \equiv \hat{R} + i\hat{I} \quad (\hat{R}, \hat{I} \text{ hermitisch})$

$$\stackrel{(38)}{\implies} [\hat{R}, \hat{I}] = 0 \quad \text{en} \quad \hat{R}^2 + \hat{I}^2 = \hat{1}.$$

Er bestaat dus een orthonormale basis van eigenfuncties $\{|\psi_\alpha\rangle\}$ van \hat{R} , \hat{I} en \hat{U} met bijbehorende eigenwaarden die te schrijven zijn als $\cos(\alpha)$, $\sin(\alpha)$ en $\exp(i\alpha)$ met $\alpha \in \mathbb{R}$.

Voor $\hat{G} \equiv \sum_{\alpha} \alpha |\psi_\alpha\rangle\langle\psi_\alpha| = \hat{G}^\dagger$ geldt dan

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\hat{G})^n}{n!} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(i \sum_{\alpha} \alpha |\psi_\alpha\rangle\langle\psi_\alpha| \right)^n \stackrel{\langle\psi_\alpha|\psi_\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}}{=} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\alpha} (i\alpha)^n |\psi_\alpha\rangle\langle\psi_\alpha| \\ &= \sum_{\alpha} \exp(i\alpha) |\psi_\alpha\rangle\langle\psi_\alpha| \stackrel{(22)}{=} \hat{U}, \end{aligned}$$

waarbij \sum_{α} vervangen dient te worden door een integraal in geval van een continu α -bereik.

Gevolgen: • Het spectrum van een unitaire operator bestaat uit fases.

Dit is al in bovenstaand bewijs aangetoond.

- Eigenfuncties bij verschillende eigenwaarden zijn orthogonaal.

Dit volgt rechtstreeks uit de schrijfwijze (39) en het feit dat eigenfuncties van de hermitische operator \hat{G} bij verschillende eigenwaarden orthogonaal zijn.

- Producten van unitaire operatoren zijn wederom unitaire operatoren.

Bewijs: stel \hat{U}_1 en \hat{U}_2 zijn twee unitaire operatoren, dan geldt

$$(\hat{U}_1\hat{U}_2)^\dagger (\hat{U}_1\hat{U}_2) \stackrel{(13)}{=} \hat{U}_2^\dagger\hat{U}_1^\dagger\hat{U}_1\hat{U}_2 \stackrel{(38)}{=} \hat{U}_2^\dagger\hat{U}_2 \stackrel{(38)}{=} \hat{1}.$$

- Alternatieve definitie voor unitaire operatoren:

$$\hat{U} \text{ lineair, z.d.d. } \forall_{\psi_1, \psi_2} \langle \hat{U}\psi_1 | \hat{U}\psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle \Leftrightarrow \hat{U} \text{ unitair}. \quad (40)$$

Bewijs: dit volgt rechtstreeks uit het feit dat $\langle \hat{U}\psi_1 | \hat{U}\psi_2 \rangle \stackrel{(12)}{=} \langle \psi_1 | \hat{U}^\dagger\hat{U} | \psi_2 \rangle$, zodat beide kanten van vergelijking (40) de conditie $\hat{U}^\dagger\hat{U} = \hat{1}$ opleveren.

Unitaire transformatie: hieronder verstaan we het systematisch toepassen van een bepaalde unitaire operator op elke mogelijke toestandsfunctie van een systeem. Beschouw een willekeurige toestandsfunctie $|\psi\rangle$ en een hermitische operator \hat{A} , met $\hat{A}|\psi\rangle \equiv |\phi\rangle$. De werking van de unitaire transformatie behorende bij de unitaire operator \hat{U} wordt dan gekarakteriseerd door middel van de transformatie-eigenschappen van de toestandsfuncties:

$$\boxed{\hat{U}|\psi\rangle \equiv |\psi'\rangle}, \quad (41)$$

en operatoren:

$$\begin{aligned} \forall_{\psi} \hat{U}\hat{A}|\psi\rangle &= \hat{U}|\phi\rangle \stackrel{(41)}{=} |\phi'\rangle \equiv \hat{A}'|\psi'\rangle \stackrel{(41)}{=} \hat{A}'\hat{U}|\psi\rangle \Rightarrow \hat{A}'\hat{U} = \hat{U}\hat{A} \\ &\stackrel{(38)}{\implies} \boxed{\hat{A}' = \hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger, \quad \hat{A} = \hat{U}^\dagger\hat{A}'\hat{U}}. \end{aligned} \quad (42)$$

Een aantal belangrijke eigenschappen van operatoren en toestandsfuncties blijken invariant te zijn onder unitaire transformaties:

- Als \hat{A} hermitisch is, dan is \hat{A}' dat ook.

$$\text{Bewijs: } \hat{A}'^\dagger \stackrel{(42)}{=} (\hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger)^\dagger \stackrel{(13)}{=} \hat{U}\hat{A}^\dagger\hat{U}^\dagger \stackrel{\hat{A}=\hat{A}^\dagger}{=} \hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger \stackrel{(42)}{=} \hat{A}'.$$

- Operatorvergelijkingen behouden vorm.

Beschouw bijvoorbeeld de vergelijking $\hat{A} = c_1\hat{B} + c_2\hat{C}\hat{D}$, met $c_{1,2} \in \mathbb{C}$.

$$\begin{aligned} \text{Hieruit volgt: } \hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger &= c_1\hat{U}\hat{B}\hat{U}^\dagger + c_2\hat{U}\hat{C}\hat{D}\hat{U}^\dagger \stackrel{\hat{U}^\dagger\hat{U}=\hat{1}}{=} c_1\hat{U}\hat{B}\hat{U}^\dagger + c_2\hat{U}\hat{C}\hat{U}^\dagger\hat{U}\hat{D}\hat{U}^\dagger \\ &\stackrel{(42)}{\implies} \hat{A}' = c_1\hat{B}' + c_2\hat{C}'\hat{D}'. \end{aligned}$$

Dit betekent met name dat de fundamentele commutatierelaties invariant zijn onder unitaire transformaties.

- \hat{A}' heeft dezelfde eigenwaarden als \hat{A} .

Bewijs: neem aan dat $\hat{A}|\psi_a\rangle = a|\psi_a\rangle$, dan geldt met behulp van $\hat{U}^\dagger\hat{U} = \hat{1}$ dat

$$\begin{aligned} \hat{A}\hat{U}^\dagger\hat{U}|\psi_a\rangle &= a\hat{U}^\dagger\hat{U}|\psi_a\rangle \Rightarrow (\hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger)\hat{U}|\psi_a\rangle = a\hat{U}|\psi_a\rangle \\ &\stackrel{(42)}{\implies} \hat{A}'|\psi'_a\rangle = a|\psi'_a\rangle, \quad \text{met } |\psi'_a\rangle = \hat{U}|\psi_a\rangle. \end{aligned}$$

- De matrixelementen $\langle\psi_1|\hat{A}|\psi_2\rangle$ zijn invariant onder unitaire transformaties.

$$\begin{aligned} \text{Bewijs: } \langle\psi_1|\hat{A}|\psi_2\rangle &\stackrel{\hat{U}^\dagger\hat{U}=\hat{1}}{=} \langle\psi_1|\hat{U}^\dagger\hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger\hat{U}|\psi_2\rangle \stackrel{(4),(12)}{=} \langle\hat{U}\psi_1|\hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger|\hat{U}\psi_2\rangle \\ &\stackrel{(41),(42)}{=} \langle\psi'_1|\hat{A}'|\psi'_2\rangle. \end{aligned}$$

Verwachtingswaarden zijn dus invariant: $\langle\psi_1|\hat{A}|\psi_1\rangle = \langle\psi'_1|\hat{A}'|\psi'_1\rangle$, net als inwendige producten en normeringen: $\langle\psi_1|\psi_2\rangle = \langle\psi'_1|\psi'_2\rangle$.

Gevol: alle fysische grootheden (eigenwaarden, verwachtingswaarden, ...) kunnen net zo goed worden bepaald aan de hand van de getransformeerde toestandsfuncties $|\psi'\rangle$ en observabelen $\hat{A}' \Rightarrow$ dynamische problemen kunnen simpeler worden gemaakt door een geschikte unitaire transformatie te zoeken! De fysica zal daarbij niet veranderen.¹

Unitaire transformaties verbinden verschillende, fysisch equivalente beschrijvingskaders van de kwantummechanica.

Infinitesimale unitaire transformatie: als voor de unitaire operator \hat{U} geldt dat $\hat{U} \approx \hat{1}$, dan heet de bijbehorende unitaire transformatie infinitesimaal. We schrijven in dat geval

$$\hat{U} \stackrel{\text{op } \mathcal{O}(\epsilon)}{\approx} \hat{1} + i\epsilon\hat{F} \quad (\epsilon \in \mathbb{R} \text{ infinitesimaal}). \quad (43)$$

De operator \hat{F} is hermitisch en wordt in groepentheorietaal de generator van de infinitesimale unitaire transformatie genoemd. Het feit dat \hat{F} hermitisch is volgt trouwens rechtstreeks uit vergelijking (39) door $\hat{G} = \epsilon\hat{F}$ in te vullen.

De infinitesimale transformatie-eigenschappen van $|\psi\rangle$ en \hat{A} worden gegeven door:

$$\begin{aligned} |\psi'\rangle &= \hat{U}|\psi\rangle = (\hat{1} + i\epsilon\hat{F})|\psi\rangle \equiv |\psi\rangle + |\delta\psi\rangle && \stackrel{\text{op } \mathcal{O}(\epsilon)}{\approx} |\delta\psi\rangle = i\epsilon\hat{F}|\psi\rangle, \\ \hat{A}' &= \hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger = (\hat{1} + i\epsilon\hat{F})\hat{A}(\hat{1} - i\epsilon\hat{F}) \equiv \hat{A} + \delta\hat{A} && \stackrel{\text{op } \mathcal{O}(\epsilon)}{\approx} \delta\hat{A} = i\epsilon[\hat{F}, \hat{A}]. \end{aligned} \quad (44)$$

Infinitesimale unitaire transformaties worden veelvuldig gebruikt in de QM. Door een geschikte oneindige serie infinitesimale transformaties uit te voeren kan namelijk een eindige transformatie worden verkregen die continu met de eenheidstransformatie is verbonden:

$$\boxed{\lim_{N \rightarrow \infty} \left(\hat{1} + i \frac{\alpha}{N} \hat{F} \right)^N = \exp(i\alpha\hat{F}) \quad (\alpha \in \mathbb{R})}. \quad (45)$$

We zullen hiervan nog verscheidene voorbeelden tegen gaan komen, zoals translaties en rotaties. Kenmerkend voor dit soort transformaties is een parameter α met een continu waardenbereik (zoals een translatievector of rotatiehoek), zodat het segment $[0, \alpha]$ op te delen is in N stapjes $\alpha/N = \epsilon$. In de limiet $N \rightarrow \infty$ wordt de stapgrootte infinitesimaal en zo ook de unitaire transformaties die bij de afzonderlijke stappen horen. Het voordeel van het werken met infinitesimale transformaties is dat de bijbehorende transformatie-eigenschappen relatief simpel zijn maar toch alle informatie bevatten. Het volstaat hierbij om de generator van de transformatie te kennen, de rest volgt dan vanzelf.

¹Er zijn slechts twee soorten transformaties die de kwantumfysica invariant laten: de unitaire transformaties, waarvoor geldt dat $\langle \psi'_1 | \psi'_2 \rangle = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$, en de anti-unitaire transformaties, waarvoor geldt dat $\langle \psi'_1 | \psi'_2 \rangle = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle^* = \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle$. Anti-unitaire transformaties worden gebruikt bij de kwantummechanische beschrijving van tijdomkeer.

Het nut van unitaire transformaties: ten eerste kan een kwantummechanisch probleem door middel van een geschikt gekozen unitaire transformatie vereenvoudigd worden. Dit speelt met name een belangrijke rol bij studies van de tijdsevolutie van kwantumsystemen (zie § 1.4 en Hst. 5). Ten tweede komt het vaak voor dat een kwantummechanisch probleem nou juist helemaal niet verandert onder bepaalde klassen van unitaire transformaties (zie § 1.6). In zulke gevallen zijn de relevante kwantummechanische vergelijkingen hetzelfde vóór en na de unitaire transformatie, zodat de gezochte oplossingen bepaalde invariante eigenschappen hebben. Deze invariante eigenschappen stellen ons vervolgens wederom in staat om het kwantummechanisch probleem te vereenvoudigen.

Denk bij dit laatste aan de situatie waarbij de unitaire operator \hat{U} commuteert met de observeerbare \hat{A} , zodat $[\hat{U}, \hat{A}] = [\hat{U}^\dagger, \hat{A}] = 0$. Dit houdt in dat \hat{A} niet verandert onder de unitaire transformatie, aangezien $\hat{A}' = \hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger = \hat{A}\hat{U}\hat{U}^\dagger \stackrel{(38)}{=} \hat{A}$. Tevens bestaat er een simultane set eigenfuncties van \hat{A} , $\hat{R} \equiv \frac{1}{2}(\hat{U} + \hat{U}^\dagger)$, $\hat{I} \equiv \frac{1}{2}(i\hat{U}^\dagger - i\hat{U})$ en dus ook van $\hat{U} = \hat{R} + i\hat{I}$. Van dit aspect gaan we nog uitvoerig gebruik maken in § 1.6.

1.2.1 Representaties

In de QM spreken we van een representatie als een beschrijvingskader wordt gebruikt die uitgaat van een specifieke keuze voor de set van eigenfuncties ten opzichte waarvan de toestandsfuncties worden ontbonden. Deze keuze legt ook de werking van de fysische observabelen vast, hetgeen verschilt van representatie tot representatie. De verschillende representaties van de QM zijn onderling verbonden door middel van unitaire transformaties die basisovergangen beschrijven. Dit houdt onder andere in dat de fundamentele commutatierelaties tussen de plaats- en impulsoperatoren niet veranderen onder de transformatie.²

Discreet \rightarrow discreet: beschouw twee orthonormale sets eigenfuncties $\{|\psi_n\rangle\}$ en $\{|\phi_m\rangle\}$ behorende bij verschillende observabelen met niet-ontaarde discrete spectra. Een willekeurige toestandsfunctie $|\psi\rangle$ wordt dan volledig vastgelegd door zowel de coëfficiënten $c_n = \langle\psi_n|\psi\rangle$ als de coëfficiënten $c'_m = \langle\phi_m|\psi\rangle$. Deze twee sets van coëfficiënten vormen twee verschillende representaties van $|\psi\rangle$. Hieruit volgt dat

$$c_n = \langle\psi_n|\psi\rangle \stackrel{(21)}{=} \sum_m \langle\psi_n|\phi_m\rangle \langle\phi_m|\psi\rangle = \sum_m \langle\psi_n|\phi_m\rangle c'_m \equiv \sum_m U_{nm} c'_m$$

$$\Rightarrow (UU^\dagger)_{nl} = \sum_m U_{nm} U_{lm}^* \stackrel{(1)}{=} \sum_m \langle\psi_n|\phi_m\rangle \langle\phi_m|\psi_l\rangle \stackrel{(21)}{=} \langle\psi_n|\psi_l\rangle \stackrel{(19)}{=} \delta_{nl} .$$

De operator \hat{U} is dus unitair en werkt als een basisovergangsmatrix op de coëfficiënten van de twee verschillende (discrete) representaties.

²Deze observatie stond aan de basis van Dirac's representatie-onafhankelijke formulering van de QM aan de hand van abstracte toestandsfuncties en fundamentele commutatierelaties.

Continu \rightarrow continu: ook overgangen tussen twee continue representaties worden vaak gebruikt in de QM. Bij het uitvoeren van een Taylor-expansie wordt bijvoorbeeld een continue functie uitgedrukt in termen van polynomen, die samen een volledige basis vormen. Bij het zoeken naar oplossingen van bepaalde differentiaalvergelijkingen kan het probleem vaak worden vereenvoudigd door een Fourier-transformatie uit te voeren (zie § 1.5 en 6.2), waarbij een continue functie wordt ontbonden in een complete basis van vlakke golven (zie onderstaand voorbeeld). Dit is tevens het natuurlijke beschrijvingskader voor de golfmechanica.

Plaatsrepresentatie \leftrightarrow impulsrepresentatie: beschouw een 1-dimensionaal systeem in de plaatsrepresentatie. De bijbehorende complete set eigenfuncties van de plaatsoperator \hat{x} wordt compact aangegeven met $\{|x\rangle, x \in \mathbb{R}\}$. Omdat de plaatsoperator een continu spectrum heeft zijn deze eigenfuncties op een δ -functie genormeerd:

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

De toestandfunctie $|\psi\rangle$ wordt in de plaatsrepresentatie volledig vastgelegd door de coëfficiënten $\psi(x) \equiv \langle x|\psi\rangle$ die samen een functie vormen in een continue variabele. De werking van de plaatsoperator op de toestandfunctie $|\psi\rangle$, weergegeven door $\hat{x}|\psi\rangle$, is in de plaatsrepresentatie eenvoudig af te leiden uit de spectrale decompositie (22):

$$\langle x|\hat{x}|\psi\rangle = \langle x|\int_{-\infty}^{\infty} dx' x'|x'\rangle\langle x'|\psi\rangle \stackrel{\text{norm.}}{=} \int_{-\infty}^{\infty} dx' x' \delta(x - x') \psi(x') = x \psi(x) .$$

Vervolgens kunnen we een Fourier-transformatie uitvoeren volgens

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{\exp(ipx/\hbar)}{\sqrt{2\pi\hbar}} \phi(p) . \quad (46)$$

Hierbij is $\psi(x)$ ontbonden ten opzichte van de complete set vlakke golven

$$\psi_p(x) = \frac{\exp(ipx/\hbar)}{\sqrt{2\pi\hbar}} \equiv \langle x|p\rangle , \quad (47)$$

die eigenfuncties zijn van de impulsoperator \hat{p} bij de continue eigenwaarden $p \in \mathbb{R}$. In feite is de Fourier-getransformeerde $\phi(p)$ van $\psi(x)$ de coëfficiëntenfunctie van de toestandfunctie $|\psi\rangle$ in de impulsrepresentatie:

$$\phi(p) = \langle p|\psi\rangle \stackrel{(21)}{=} \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle p|x\rangle\langle x|\psi\rangle \stackrel{(47)}{=} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\exp(-ipx/\hbar)}{\sqrt{2\pi\hbar}} \psi(x) , \quad (48)$$

zoals inderdaad geldt voor een Fourier-transformatie. De Fourier-transformatie is dan ook op te vatten als de continue versie van een basisovergangsmatrix en is als zodanig unitair. Overeenkomstig de alternatieve definitie (40) voor unitaire operatoren geldt inderdaad dat

$$\forall_{\psi_1, \psi_2} \langle \psi_1|\psi_2\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_1^*(x) \psi_2(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dp \phi_1^*(p) \phi_2(p) .$$

De werking van de impulsoperator op de toestandsfunctie $|\psi\rangle$, weergegeven door $\hat{p}|\psi\rangle$, is in de plaatsrepresentatie wederom af te leiden uit de spectrale decompositie (22):

$$\begin{aligned}\langle x|\hat{p}|\psi\rangle &= \langle x|\int_{-\infty}^{\infty} dp p|p\rangle\langle p|\psi\rangle \stackrel{(47),(48)}{=} \int_{-\infty}^{\infty} dp p \frac{\exp(ipx/\hbar)}{\sqrt{2\pi\hbar}} \phi(p) \\ &= -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{\partial}{\partial x} \frac{\exp(ipx/\hbar)}{\sqrt{2\pi\hbar}} \phi(p) \stackrel{(46)}{=} -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) .\end{aligned}$$

Ter oefening: *laat zien dat de formule onderaan de vorige pagina correct is, leid af dat de eigenfuncties van de impulsoperator ook op een δ -functie zijn genormeerd en toon aan dat de operator \hat{p} hermitisch is.*

In de beschrijving van de QM in de impulsrepresentatie ziet de werking van de plaats- en impulsoperatoren er anders uit. In analogie met het voorgaande vinden we namelijk:

$$\begin{aligned}\langle p|\hat{x}|\psi\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx x \frac{\exp(-ipx/\hbar)}{\sqrt{2\pi\hbar}} \psi(x) = i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\partial}{\partial p} \frac{\exp(-ipx/\hbar)}{\sqrt{2\pi\hbar}} \psi(x) = i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \phi(p) , \\ \langle p|\hat{p}|\psi\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dp' p' \delta(p-p') \phi(p') = p \phi(p) .\end{aligned}$$

Ondanks het feit dat de werking van de fundamentele plaats- en impulsoperatoren verschillend zijn in beide representaties, mag de onderlinge commutatierelatie niet veranderen onder een unitaire transformatie. In de plaatsrepresentatie werken de observabelen als volgt op de coëfficiëntenfuncties $\psi(x)$:

$$\hat{x} \rightarrow x \quad , \quad \hat{p} \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad \Rightarrow \quad [\hat{x}, \hat{p}] \rightarrow i\hbar . \quad (49)$$

In de impulsrepresentatie werken ze als volgt op de coëfficiëntenfuncties $\phi(p)$:

$$\hat{x} \rightarrow +i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \quad , \quad \hat{p} \rightarrow p \quad \Rightarrow \quad [\hat{x}, \hat{p}] \rightarrow i\hbar . \quad (50)$$

Ondanks de verschillen tussen beide representaties blijft de essentiële fysica hetzelfde!

1.3 Tijdsevolutie van een kwantummechanisch systeem

Een belangrijke toepassing van unitaire transformaties hangt samen met de tijdsevolutie van niet-relativistische kwantummechanische systemen. Om dit onderwerp efficiënt te kunnen behandelen zetten we eerst even de relevante aspecten van tijdsafhankelijkheid in de niet-relativistische QM op een rij.

1.3.1 Schrödinger-vergelijking en de evolutie-operator

Postulaat 4: de tijdsevolutie van de toestandfunctie van een niet-relativistisch kwantumsysteem wordt gegeven door de Schrödinger-vergelijking

$$\boxed{i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle}, \quad (51)$$

waarbij $\hat{H}(t) = \hat{H}^\dagger(t)$ de zogenaamde Hamilton-operator is.

Deze Hamilton-operator is een observabele die in Cartesische vorm correspondeert met de totale energie van het systeem. Het hangt af van tijdsonafhankelijke fundamentele observabelen zoals de plaats-, impuls- en spinoperatoren van de deeltjes, maar het kan ook expliciet van de tijd afhangen ten gevolge van een externe invloed zoals de interactie met een aanwezig elektromagnetisch veld (zie Hst. 4, 5 en 7). Dus $\hat{H}(t)$ is slechts een compacte notatie voor een algemene operator van de vorm $H(\hat{r}_1, \hat{p}_1, \dots, t)$.

De Schrödinger-vergelijking geeft aanleiding tot een deterministisch aspect van de QM, aangezien het een 1^e-orde differentiaalvergelijking is in de tijd. Als de toestandfunctie $|\psi(t)\rangle$ namelijk vastligt op tijdstip $t = t_0$, dan ligt het vast voor alle tijden. Introduceer derhalve de evolutie-operator $\hat{U}(t, t_0)$ zodanig dat

$$|\psi(t)\rangle \equiv \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle, \quad (52)$$

$$\hat{U}(t_0, t_0) = \hat{1}, \quad \forall_{t_1} \hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t, t_1) \hat{U}(t_1, t_0), \quad \hat{U}^{-1}(t, t_0) = \hat{U}(t_0, t). \quad (53)$$

Deze laatste set identiteiten geeft aan dat de tijdsevoluties in de QM een bepaalde groepsstructuur bezitten. Op grond van vergelijking (51) geldt

$$\begin{aligned} \forall_{\psi} \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle &= \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \\ \Rightarrow \quad \boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0)}, \quad \text{met randvoorwaarde } \hat{U}(t_0, t_0) = \hat{1} \end{aligned} \quad (54)$$

Dit leidt tot de integraalvergelijking

$$\boxed{\hat{U}(t, t_0) = \hat{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1) \hat{U}(t_1, t_0)}. \quad (55)$$

Om te laten zien dat de evolutie-operator een unitaire operator is bewijzen we eerst behoud van normering van de toestandfunctie:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle &\stackrel{(13), (51)}{=} \langle \psi(t) | \hat{H}(t) \psi(t) \rangle - \langle \hat{H}(t) \psi(t) | \psi(t) \rangle \\ &\stackrel{(4), (12)}{=} \langle \psi(t) | (\hat{H}(t) - \hat{H}^\dagger(t)) | \psi(t) \rangle \stackrel{\hat{H} = \hat{H}^\dagger}{=} 0, \end{aligned} \quad (56)$$

hetgeen in de QM equivalent is met behoud van waarschijnlijkheid. Dit is dus een rechtstreeks gevolg van de hermiticiteit van de Hamilton-operator.³ Nu kan het volgende worden afgeleid voor willekeurige tijden t :

$$\begin{aligned} \forall_{\psi} \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle &\stackrel{(52)}{=} \langle \hat{U}(t, t_0) \psi(t_0) | \hat{U}(t, t_0) \psi(t_0) \rangle \stackrel{(4),(12)}{=} \langle \psi(t_0) | \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{U}(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle \\ &\stackrel{(56)}{=} \langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle \\ \Rightarrow \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{U}(t, t_0) &= \hat{1} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\hat{U}^\dagger(t, t_0) = \hat{U}^{-1}(t, t_0) \stackrel{(53)}{=} \hat{U}(t_0, t)} . \end{aligned} \quad (57)$$

Ten gevolge van de hermiticiteit van de Hamilton-operator is de evolutie-operator $\hat{U}(t, t_0)$ dus inderdaad een unitaire operator. Dit expliciete verband is nog directer in te zien door een infinitesimale tijdsevolutie tussen $t = t_0$ en $t = t_0 + \delta t$ te beschouwen:

$$\begin{aligned} i\hbar \left(\hat{U}(t_0 + \delta t, t_0) - \hat{U}(t_0, t_0) \right) &\stackrel{\text{op } \mathcal{O}(\delta t)}{=} i\hbar \delta t \left. \frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t} \right|_{t=t_0} \stackrel{(54)}{=} \hat{H}(t_0) \hat{U}(t_0, t_0) \delta t \\ \xrightarrow{\hat{U}(t_0, t_0) = \hat{1}} \hat{U}(t_0 + \delta t, t_0) &\stackrel{\text{op } \mathcal{O}(\delta t)}{=} \hat{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{H}(t_0) \delta t . \end{aligned} \quad (58)$$

Op grond van vergelijking (43) geldt dat de Hamilton-operator $\hat{H}(t_0)$ de generator is van een infinitesimale unitaire transformatie, namelijk een infinitesimale tijdstranslatie die wordt beschreven door de infinitesimale unitaire evolutie-operator $\hat{U}(t_0 + \delta t, t_0)$.

1.3.2 Geïsoleerde systemen en stationaire toestanden

We spreken van een geïsoleerd systeem als de bijbehorende Hamilton-operator geen expliciete tijdsafhankelijkheid heeft, zodat $\partial \hat{H} / \partial t = 0$. In dat geval geeft de differentiaalvergelijking (54) rechtstreeks als oplossing

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp(-i[t-t_0]\hat{H}/\hbar) . \quad (59)$$

Voor een geïsoleerd systeem wordt de tijdsevolutie van een toestandsfunctie dus simpelweg gegeven door

$$|\psi(t)\rangle = \exp(-i[t-t_0]\hat{H}/\hbar) |\psi(t_0)\rangle . \quad (60)$$

De tijdsevolutie-operator hangt nu alleen van het tijdsinterval af, zodat de set van alle mogelijke evolutie-operatoren een continue groep vormt. Immers, een combinatie van opeenvolgende tijdsevoluties is equivalent met één enkele tijdsevolutie waarbij de tijdsintervallen bij elkaar zijn opgeteld. Zoals we uit vergelijking (53) kunnen aflezen, correspondeert het eenheidselement van de groep met een tijdsinterval $t - t_0 = 0$ en de inverse tijdsevolutie

³Soms zal je in de literatuur de situatie $\hat{H} \neq \hat{H}^\dagger$ tegenkomen. Net als een complexe brekingsindex in de optica geeft dit aan dat het beschouwde systeem waarschijnlijkheid verliest door absorptie of verval.

wordt verkregen door het teken van het tijdsinterval om te keren. Het gevolg van deze groepsstructuur is dat elke eindige tijdsevolutie geschreven kan worden als een oneindige serie infinitesimale tijdsevoluties:

$$\boxed{\hat{U}(t, t_0) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\hat{1} - \frac{i}{\hbar} \frac{t-t_0}{N} \hat{H} \right)^N = \exp(-i[t-t_0]\hat{H}/\hbar) \quad \text{voor een geïsoleerd systeem}} . \quad (61)$$

Stationaire toestanden: laat $\{|\psi_n\rangle\}$ een orthonormale set energie-eigenfuncties zijn behorende bij de energie-eigenwaarden $\{E_n\}$ van de tijdsafhankelijke Hamilton-operator \hat{H} . Voor het gemak hebben we hier aangenomen dat het energiespectrum discreet is. Dan kan een willekeurige toestandsfunctie als volgt worden ontbonden:

$$|\psi(t)\rangle = \exp(-i[t-t_0]\hat{H}/\hbar) |\psi(t_0)\rangle \stackrel{(21)}{=} \sum_n \exp(-i[t-t_0]E_n/\hbar) \langle \psi_n | \psi(t_0) \rangle |\psi_n\rangle . \quad (62)$$

Zulke decomposities worden zeer veel gebruikt in de QM, aangezien de tijdsafhankelijkheid volledig wordt vastgelegd door fasefactoren die volgen uit het tijdsafhankelijke energie-eigenwaardenprobleem. Als de toestandsfunctie op $t = t_0$ nu zelf een genormeerde energie-eigenfunctie is bij een discrete eigenwaarde E_k , zodat $|\psi(t_0)\rangle = |\psi_k(t_0)\rangle$, dan vinden we

$$|\psi_k(t)\rangle = \exp(-i[t-t_0]\hat{H}/\hbar) |\psi_k(t_0)\rangle = \exp(-i[t-t_0]E_k/\hbar) |\psi_k(t_0)\rangle . \quad (63)$$

Deze zogenaamde stationaire toestand is nog steeds een energie-eigenfunctie bij dezelfde eigenwaarde E_k en verschilt slechts door middel van een tijdsafhankelijke fasefactor van de oorspronkelijke energie-eigenfunctie op $t = t_0$.

Toestandsfuncties die zijn opgebouwd uit meerdere energie-eigenfuncties geven aanleiding tot interessante fenomenen, zoals oscillatie en resonantie (zie Hst.4). Toestandsfuncties die zijn opgebouwd uit een continuüm aan energie-eigenfuncties geven aanleiding tot verval. Voorbeelden hiervan worden in opgaven 4 en 5 van het werkcollege behandeld. Ter illustratie bekijken we in § 1.3.5 het voorbeeld van neutrino-oscillaties..

1.3.3 Tijdsafhankelijkheid van een verwachtingswaarde

Beschouw de algemene observabele $\hat{A}(t) \equiv A(\hat{r}_1, \hat{p}_1, \dots, t)$. De tijdsafhankelijkheid van de verwachtingswaarde $\langle \hat{A} \rangle$ voor de genormeerde toestand $|\psi(t)\rangle$ wordt dan gegeven door

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle \stackrel{(13),(51)}{=} \langle \psi(t) | \left(\hat{A}(t) \hat{H}(t) - \hat{H}^\dagger(t) \hat{A}(t) + i\hbar \frac{\partial \hat{A}(t)}{\partial t} \right) | \psi(t) \rangle$$

$$\stackrel{\hat{H}=\hat{H}^\dagger}{\longrightarrow} \boxed{\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = -\frac{i}{\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle} , \quad (64)$$

waarbij de afgeleide $\partial\hat{A}/\partial t$ betrekking heeft op de expliciete tijdsafhankelijkheid van de operator $A(\hat{r}_1, \hat{p}_1, \dots, t)$. Deze vergelijking is het kwantummechanische analogon van de klassieke vergelijking $d\mathcal{A}/dt = \{\mathcal{A}, \mathcal{H}\} + \partial\mathcal{A}/\partial t$ voor de dynamische variabele \mathcal{A} en Hamiltoniaan \mathcal{H} . Het klassieke Poissonhaakje $\{\mathcal{A}, \mathcal{H}\}$ wordt in de QM dus vervangen door de verwachtingswaarde $-i\langle[\hat{A}, \hat{H}]\rangle/\hbar$.

- Speciale gevallen:
- Als \hat{A} tijdsafhankelijk is, dan geldt $\partial\hat{A}/\partial t = 0$ en dan wordt de tijdsevolutie van $\langle\hat{A}\rangle$ gegeven door $d\langle\hat{A}\rangle/dt = -i\langle[\hat{A}, \hat{H}]\rangle/\hbar$.
 - Als verder ook nog geldt dat $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$, dan geldt $d\langle\hat{A}\rangle/dt = 0$ en de observabele \hat{A} heet een bewegingsconstante. In dat geval is de verwachtingswaarde $\langle\hat{A}\rangle$ een behouden grootheid.
 - Voor $\hat{A} = \hat{H}$ vereenvoudigt vergelijking (64) tot $d\langle\hat{H}\rangle/dt = \langle\partial\hat{H}/\partial t\rangle$. Voor een geïsoleerd systeem geldt $\partial\hat{H}/\partial t = 0$ en dus $d\langle\hat{H}\rangle/dt = 0$, zodat de totale energie van een geïsoleerd systeem behouden is en de operator \hat{H} een bewegingsconstante is. Dit is het QM analogon van behoud van energie in de klassieke mechanica.

1.3.4 Voorbeeld 1: stationaire toestanden en de viriaalstelling

Beschouw een geïsoleerd systeem dat zich in een stationaire toestand $|\psi_k(t)\rangle$ bevindt bij een discrete energie-eigenwaarde E_k . Dan geldt:

$$\langle\psi_k(t)|[\hat{A}, \hat{H}]|\psi_k(t)\rangle = \langle\psi_k(t)|(\hat{A}\hat{H} - \hat{H}\hat{A})|\psi_k(t)\rangle = \langle\psi_k(t)|(\hat{A}E_k - E_k\hat{A})|\psi_k(t)\rangle = 0.$$

Voor zo'n stationaire toestand geldt dat alle verwachtingswaarden tijdsafhankelijk zijn voor tijdsafhankelijke observabelen, vandaar de aanduiding “stationair”. Zoals onderaan pagina 8 is bewezen mag de toestandfunctie gedurende de tijdsevolutie dan hooguit in fase veranderen, in overeenstemming met de fasefactor in vergelijking (63).

Toepassing: de viriaalstelling. Beschouw een spin-0 deeltje in een klassiek potentiaalveld $V(\vec{r})$. De bijbehorende Hamilton-operator wordt dan gegeven door

$$\hat{H} = H(\hat{r}, \hat{p}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}) \equiv \hat{T} + V(\hat{r}). \quad (65)$$

Omdat $\partial\hat{H}/\partial t = 0$ hebben we te maken met een geïsoleerd systeem en is de totale energie behouden. Op grond van het voorgaande voorbeeld voor stationaire toestanden moet verder gelden dat

$$\langle\psi_k(t)|[\frac{1}{2}(\hat{r} \cdot \hat{p} + \hat{p} \cdot \hat{r}), \hat{H}]|\psi_k(t)\rangle = 0$$

voor een stationaire toestand $|\psi_k(t)\rangle$. De commutator in deze uitdrukking is met behulp van de fundamentele commutatierelaties tussen plaats- en impulsoperatoren als volgt te

herschrijven:

$$\begin{aligned}
-\frac{i}{2\hbar} [\hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{p}} + \hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{r}}, \hat{H}] &\stackrel{(36)}{=} -\frac{i}{\hbar} [\hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{p}}, \hat{H}] \stackrel{(33)}{=} -\frac{i}{\hbar} [\hat{\vec{r}}, \hat{H}] \cdot \hat{\vec{p}} - \frac{i}{\hbar} \hat{\vec{r}} \cdot [\hat{\vec{p}}, \hat{H}] \\
&\stackrel{\text{opg. 2}}{=} \frac{\partial H}{\partial \hat{\vec{p}}}(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}}) \cdot \hat{\vec{p}} - \hat{\vec{r}} \cdot \frac{\partial H}{\partial \hat{\vec{r}}}(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}}) \stackrel{(65)}{=} \frac{\hat{\vec{p}}^2}{m} - \hat{\vec{r}} \cdot \frac{\partial V}{\partial \hat{\vec{r}}}(\hat{\vec{r}}) \\
&\stackrel{(65)}{=} 2\hat{T} - \hat{\vec{r}} \cdot \vec{\nabla} V(\hat{\vec{r}}) .
\end{aligned}$$

Hieruit volgt dat voor een stationaire toestand de viriaalstelling

$$2\langle \hat{T} \rangle = \langle \hat{\vec{r}} \cdot \vec{\nabla} V(\hat{\vec{r}}) \rangle \quad (66)$$

geldt. Het klassieke analogon hiervan is de viriaalstelling die geldt voor tijdgemiddelden van eindige periodieke bewegingen onder invloed van een conservatief krachtveld.

Het nut van de viriaalstelling: stel je wil weten wat de karakteristieke snelheid is van een deeltje in een attractief klassiek potentiaalveld $V(r) = -\hbar C/r$ met $C > 0$ (bijv. een elektron in een waterstofatoom), gegeven dat het deeltje in een gebonden toestand zit bij de negatieve energie-eigenwaarde $E_n = -mC^2/(2n^2)$ voor $n = 1, 2, \dots$. Dan geldt $\vec{r} \cdot \vec{\nabla} V(r) = r dV(r)/dr = -V(r)$, zodat $E_n = \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{T} + V(\hat{r}) \rangle = \frac{1}{2} \langle V(\hat{r}) \rangle = -\langle \hat{T} \rangle$. Op basis hiervan vinden we dat de karakteristieke snelheid van het deeltje in de aangegeven toestand wordt gegeven door $\langle 2\hat{T}/m \rangle^{1/2} = \sqrt{-2E_n/m} = C/n$.

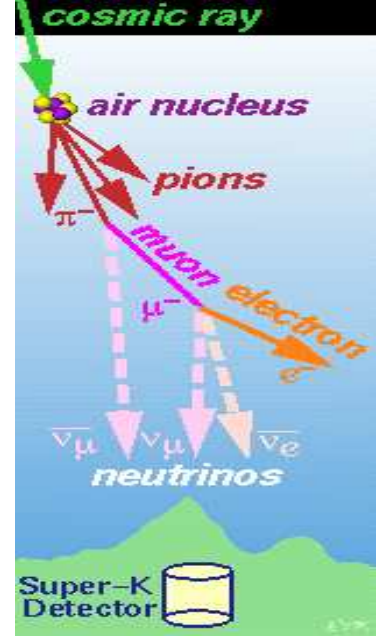
1.3.5 Voorbeeld 2: neutrino-oscillaties

Voor zover we weten komen er in de natuur drie soorten (“flavours”) neutrino’s voor. Zo is er het elektron-neutrino (ν_e), het muon-neutrino (ν_μ) en het τ -neutrino (ν_τ). Tot niet zo lang geleden dachten we dat de neutrino’s massaloos waren. In 1998 werd in het Japanse Kamioka Nucleon Decay Experiment (Kamiokande) het eerste bewijs gevonden dat de neutrino’s feitelijk een zeer kleine massa hebben en dat bovenstaande flavourtoestanden geen eigentoestanden zijn van de Hamilton-operator. Dit wordt “neutrino mixing” genoemd. De neutrino’s worden in het experiment aanvankelijk via de zogenaamde zwakke interacties als flavourtoestanden geproduceerd uit het verval van pionen en muonen:

$$\begin{aligned}
\pi^- &\rightarrow \mu^- \bar{\nu}_\mu && \text{gevolgd door} && \mu^- &\rightarrow e^- \bar{\nu}_e \nu_\mu , \\
\pi^+ &\rightarrow \mu^+ \nu_\mu && \text{gevolgd door} && \mu^+ &\rightarrow e^+ \nu_e \bar{\nu}_\mu .
\end{aligned}$$

Deze flavourtoestanden zijn echter opgebouwd uit meerdere energie-eigentoestanden. Vanaf het moment van productie zal de kwantummechanische tijdsevolutie er vervolgens voor zorgen dat er na verloop van tijd overgangen mogelijk zijn naar de andere flavourtoestanden. Het zijn deze flavourtoestanden, tenslotte, die in de detector door middel van wederom de zwakke interacties worden waargenomen.

Het Kamiokande experiment (atmosferische neutrino's): wanneer kosmische deeltjes (voornamelijk protonen) in de bovenlaag van onze atmosfeer binnentreden, dan wordt door botsingen met lucht moleculen een zwerm pionen ("pion shower") geproduceerd. Deze pionen vervallen naar muonen en muon-neutrino's. De muonen vervallen op hun beurt naar elektronen, elektron-neutrino's en muon-neutrino's. Dit voorspelt een verhouding van ruwweg 2:1 van muon- en elektron-neutrino's. Echter, de muon-neutrino toestand $|\nu_\mu\rangle$ wordt door de Hamilton-operator overwegend met de τ -neutrino toestand $|\nu_\tau\rangle$ gemengd. Het is dus een mengsel van twee verschillende energie-eigen toestanden $|\psi_+\rangle$ en $|\psi_-\rangle$ met massa's m_+ en m_- , die elk een eigen tijdsafhankelijke fase-evolutie doormaken. Voor een ultra-relativistisch muon-neutrino dat met impuls \vec{p} wordt geproduceerd levert dit (zie opgave 4 van het werkcollege):⁴



$$|\psi(0)\rangle = |\nu_\mu\rangle = \cos\theta |\psi_+\rangle + \sin\theta |\psi_-\rangle,$$

$$|\psi(t)\rangle = \cos\theta \exp(-iE_+t/\hbar) |\psi_+\rangle + \sin\theta \exp(-iE_-t/\hbar) |\psi_-\rangle,$$

$$\text{met } E_\pm = \sqrt{\vec{p}^2 c^2 + m_\pm^2 c^4} \quad \text{en} \quad \varepsilon \equiv E_+ - E_- \approx \frac{c^4(m_+^2 - m_-^2)}{2c|\vec{p}|} \equiv \frac{c^4 \Delta m^2}{2c|\vec{p}|}.$$

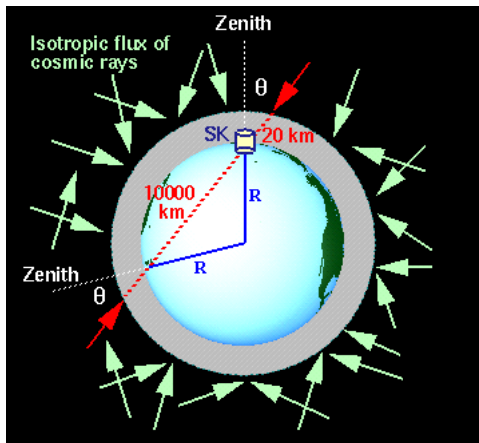
Hier is gebruikt dat $m_\pm c^2 \ll c|\vec{p}|$, met c de lichtsnelheid in vacuüm. De kans $P(\nu_\mu \rightarrow \nu_\tau)$ dat het muon-neutrino na een tijd T een τ -neutrino is geworden wordt dan gegeven door

$$P(\nu_\mu \rightarrow \nu_\tau) = \sin^2(2\theta) \sin^2(\varepsilon T/2\hbar) \approx \sin^2(2\theta) \sin^2\left(\frac{c^4 T \Delta m^2}{4\hbar c |\vec{p}|}\right) \equiv \sin^2(2\theta) \sin^2\left(\pi \frac{cT}{L_{\text{osc}}}\right).$$

Deze kans verdwijnt als $\theta = 0$, zodat er geen sprake is van neutrino mixing, of $\Delta m^2 = 0$, zodat beide neutrino's massa-ontaard zijn.

In het Kamiokande experiment maakt men gebruik van het feit dat de neutrino's uitsluitend via de zwakke wisselwerkingen met materie interageren. Dat is zodanig zwak dat de neutrino's dwars door de aarde heen kunnen gaan terwijl daarbij slechts een zeer kleine fractie verloren gaat. De atmosferische neutrino flux is echter groot genoeg dat er toch neutrino's gedetecteerd kunnen worden in de Kamiokande-detector, een water-Cerenkov detector bestaande uit 50.000 ton puur water en meer dan 10.000 fotomultipliers. Deze fotomultipliers nemen de optische schokgolven (Cerenkov-ringen) waar die veroorzaakt worden door de energetische elektronen en muonen die bij de neutrino-interacties vrijkomen. De scherpte van de Cerenkov-ring legt hierbij het soort neutrino vast.

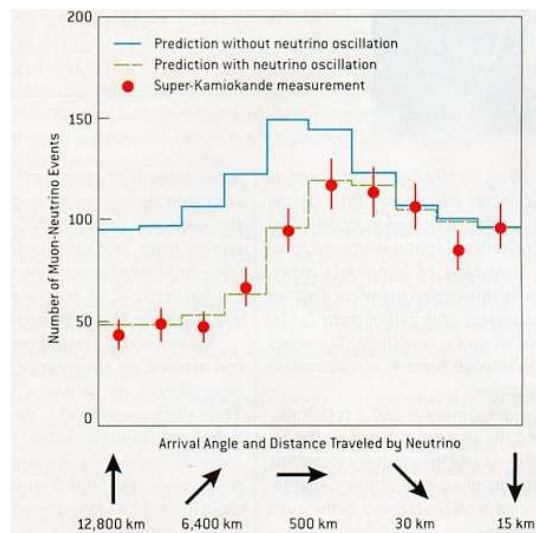
⁴Een nettere behandeling in termen van golfpakketjes staat in de bachelorscriptie van Martijn Jongen.



Afhankelijk van de tijd T die is verstreken vanaf het moment van productie zal nu een andere hoeveelheid muon-neutrino's in de detector worden waargenomen (neutrino-oscillatie). Deze verstreken tijd is tevens een maat voor de weg $L = cT$ die de laag-reactieve neutrino's hebben afgelegd door de aarde heen alvorens de detector te bereiken. Zo kan de richtingsafhankelijkheid van de waargenomen muon-neutrino flux worden gebruikt om de neutrino-oscillatie waar te nemen. Voor atmosferische muon-neutrino's is de karakteristieke lengteschaal L_{osc}

voor de $\nu_{\mu} - \nu_{\tau}$ oscillatie precies goed: er geldt namelijk dat $c^4 \Delta m^2 \approx 2.4 \times 10^{-3} \text{ eV}^2$, zodat $L_{\text{osc}} = \mathcal{O}(10^3 \text{ km } c|\vec{p}|/\text{GeV})$.

Experimenteel wordt inderdaad een verhouding van muon- en elektron-neutrino's gemeten die veel lager is dan wordt verwacht zonder neutrino-oscillatie, met een sterke afhankelijkheid van de afgelegde weg. Vóór 1998 dacht men dat neutrino's massaloos waren, zodat er geen neutrino-oscillaties zouden mogen optreden. Voor een vaste impuls \vec{p} hebben de neutrino's dan namelijk allemaal dezelfde energie $c|\vec{p}|$, zodat de neutrinotoestanden automatisch ook energie-eigen toestanden zijn. *Het Kamiokande-resultaat houdt dus in dat er massieve neutrino's zijn!*



1.4 De beelden in de kwantummechanica

Zoals in § 1.2 is aangetoond, hebben we de vrijheid om een ander beschrijvingskader voor de toestandsfuncties en operatoren te kiezen zonder daarbij de fysica te veranderen. Beschrijvingskaders die betrekking hebben op de tijdsevolutie in de QM worden beelden genoemd.

Schrödingerbeeld: de fundamentele operatoren zijn tijdsafhankelijk, zoals de plaats-, impuls- en spinoperatoren, terwijl de tijdsevolutie van een systeem wordt vastgelegd door de tijdsafhankelijkheid van de toestandsfunctie $|\psi(t)\rangle$ die aan de Schrödinger-vergelijking voldoet. Dit is dus het beeld dat we tot nu toe hebben gebruikt, gekarakteriseerd door

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad \text{en} \quad \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = -\frac{i}{\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle. \quad (67)$$

Heisenbergbeeld: de toestandsfuncties zijn tijdsafhankelijk en komen overeen met de toestandsfuncties in het Schrödingerbeeld op het vaste tijdstip $t = t_0$:

$$|\psi_H\rangle \equiv \hat{U}(t_0, t)|\psi(t)\rangle \stackrel{(52)}{=} \hat{U}(t_0, t)\hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle \stackrel{(53)}{=} |\psi(t_0)\rangle. \quad (68)$$

Beide beelden worden dus door middel van een unitaire transformatie met elkaar verbonden, zodat het Heisenbergbeeld aanleiding geeft tot een fysisch equivalente alternatieve formulering van de QM. Als $\hat{A}(t) \equiv A(\hat{r}_1, \hat{p}_1, \dots, t)$ een operator is in het Schrödingerbeeld en $\hat{A}_H(t)$ de bijbehorende operator in het Heisenbergbeeld, dan gelden de volgende unitaire transformatie-eigenschappen:

$$\boxed{|\psi_H\rangle = \hat{U}(t_0, t)|\psi(t)\rangle = |\psi(t_0)\rangle \quad \text{en} \quad \hat{A}_H(t) \stackrel{(42)}{=} \hat{U}(t_0, t)\hat{A}(t)\hat{U}^\dagger(t_0, t)}. \quad (69)$$

Aangezien de toestandsfuncties tijdsafhankelijk zijn in het Heisenbergbeeld wordt de tijdsafhankelijkheid van de verwachtingswaarden volledig vastgelegd door de tijdsevolutie van de operatoren. Let wel, deze operatoren kunnen dus tijdsafhankelijk zijn in het Heisenbergbeeld, terwijl ze dat niet zijn in het Schrödingerbeeld. In overeenstemming met vergelijking (64) en het feit dat de fysica niet verandert onder unitaire transformaties, vinden we voor de tijdsevolutie van operatoren in het Heisenbergbeeld:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\hat{A}_H(t) &\stackrel{(69)}{=} \frac{\partial\hat{U}(t_0, t)}{\partial t}\hat{A}(t)\hat{U}^\dagger(t_0, t) + \hat{U}(t_0, t)\frac{\partial\hat{A}(t)}{\partial t}\hat{U}^\dagger(t_0, t) + \hat{U}(t_0, t)\hat{A}(t)\frac{\partial\hat{U}^\dagger(t_0, t)}{\partial t} \\ &\stackrel{(54), (57)}{=} \frac{i}{\hbar}\hat{U}(t_0, t)[\hat{H}(t), \hat{A}(t)]\hat{U}^\dagger(t_0, t) + \hat{U}(t_0, t)\frac{\partial\hat{A}(t)}{\partial t}\hat{U}^\dagger(t_0, t) \\ &\stackrel{(69)}{\implies} \boxed{\frac{d}{dt}\hat{A}_H(t) = -\frac{i}{\hbar}[\hat{A}_H(t), \hat{H}_H(t)] + \left(\frac{\partial\hat{A}(t)}{\partial t}\right)_H}. \end{aligned} \quad (70)$$

Dit is de zogenaamde bewegingsvergelijking van Heisenberg voor operatoren. De afgeleide $\partial\hat{A}(t)/\partial t$ heeft hier weer betrekking op de expliciete tijdsafhankelijkheid van $\hat{A}(t)$.

Voorbeeld 1: beschouw een 1-dimensionaal systeem met de volgende specificaties:

$$\text{Schrödingerbeeld : } \frac{\partial\hat{x}}{\partial t} = \frac{\partial\hat{p}}{\partial t} = 0 \quad \text{en} \quad \hat{H}(t) \equiv H(\hat{x}, \hat{p}, t); \quad (71)$$

$$\begin{aligned} \text{Heisenbergbeeld : } \frac{d\hat{x}_H(t)}{dt} &= -\frac{i}{\hbar}[\hat{x}_H(t), \hat{H}_H(t)], \quad \frac{d\hat{p}_H(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[\hat{p}_H(t), \hat{H}_H(t)] \\ \text{en} \quad \hat{H}_H(t) &= H(\hat{x}_H(t), \hat{p}_H(t), t). \end{aligned} \quad (72)$$

Omdat beide beelden door middel van een unitaire transformatie met elkaar verbonden zijn moeten de fundamentele commutatierelaties vorm behouden:

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar\hat{1} \quad \xrightarrow{\text{unit. transf.}} \quad [\hat{x}_H(t), \hat{p}_H(t)] = i\hbar\hat{1}. \quad (73)$$

Gebruik makende van opgave 2 van het werkcollege kan vergelijking (72) dan worden herschreven tot

$$\frac{d\hat{x}_H(t)}{dt} = \frac{\partial}{\partial \hat{p}_H} H(\hat{x}_H(t), \hat{p}_H(t), t) \quad \text{en} \quad \frac{d\hat{p}_H(t)}{dt} = -\frac{\partial}{\partial \hat{x}_H} H(\hat{x}_H(t), \hat{p}_H(t), t) . \quad (74)$$

Dit is het kwantummechanische analogon van de kanonieke Hamilton-vergelijkingen in de klassieke mechanica. Let wel, het werkingskwantum \hbar komt hier in het geheel niet voor!

Het Heisenbergbeeld in de QM is nauw verbonden met de klassieke mechanica.

Dit klopt netjes met het Ehrenfest theorema, dat zegt dat voor systemen met een klassiek analogon de klassieke bewegingsvergelijkingen geldig zijn in termen van kwantummechanische verwachtingswaarden. Vanwege de tijdsafhankelijkheid van de toestandsfuncties in het Heisenbergbeeld kunnen bewegingsvergelijkingen voor operatoren inderdaad rechtstreeks worden omgezet naar aanverwante representatie-onafhankelijke bewegingsvergelijkingen voor verwachtingswaarden.

Trouwens, in § 1.5 zullen we zien dat er, naast een formulering van de QM die nauw verbonden is met de klassieke Hamiltoniaan, ook een formulering bestaat die gebaseerd is op de klassieke Lagrangiaan.

Voorbeeld 2: stel $\partial \hat{H} / \partial t = 0$ in het Schrödingerbeeld, zodat $\hat{U}(t_0, t) = \exp(i[t-t_0]\hat{H}/\hbar)$. Het verband tussen beide beelden wordt dan gegeven door

$$\begin{aligned} |\psi_H\rangle &\equiv |\psi(t_0)\rangle = \exp(i[t-t_0]\hat{H}/\hbar) |\psi(t)\rangle , \\ \hat{A}_H(t) &= \exp(i[t-t_0]\hat{H}/\hbar) \hat{A}(t) \exp(-i[t-t_0]\hat{H}/\hbar) \Rightarrow \hat{H}_H(t) = \hat{H} . \end{aligned} \quad (75)$$

De laatste identiteit houdt in dat \hat{H}_H een bewegingsconstante is, zoals verwacht voor een geïsoleerd systeem.

*Nut van het Heisenbergbeeld: zoals in het voorgaande aangegeven legt het Heisenbergbeeld een directe link met de klassieke mechanica in het Hamiltoniaanformalisme. Tevens zal het Heisenbergbeeld het natuurlijke beschrijvingskader blijken te zijn voor het opzetten van de relativistische QM (zie het college *Kwantummechanica 3*) waar de tijd op dezelfde voet wordt behandeld als de plaatscoördinaten. Tenslotte is het Heisenbergbeeld een integrale component van het hierna volgende beeld.*

Het interactiebeeld: dit beeld is een hybride vorm van de vorige twee beelden. Zoals we verderop in dit dictaat zullen zien is het handig om een derde type beeld te introduceren voor situaties waarbij de Hamilton-operator van de vorm $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$ is. Deze situatie treedt met name op bij verstrooiingsexperimenten en bij interacties tussen kwantumsystemen en elektromagnetische straling. In zo'n situatie is het vaak opportuun om

voor de tijdsafhankelijkheid van de toestandsfuncties de Schrödinger-vergelijking te gebruiken met uitsluitend de interactieterm $\hat{V}(t)$. Dit is te verwezenlijken door net als bij het Heisenbergbeeld een unitaire transformatie op het Schrödingerbeeld los te laten, maar nu gebaseerd op het \hat{H}_0 -gedeelte van de tijdsevolutie in plaats van de gehele tijdsevolutie:

$$|\psi_I(t)\rangle \equiv \hat{U}_0(t_0, t)|\psi(t)\rangle \stackrel{(52)}{=} \hat{U}_0(t_0, t)\hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle \equiv \hat{U}_I(t, t_0)|\psi_H\rangle ,$$

$$\text{met } |\psi(t_0)\rangle = |\psi_H\rangle = |\psi_I(t_0)\rangle \quad \text{en} \quad \hat{U}_0(t_0, t) \stackrel{(59)}{=} \exp(i[t-t_0]\hat{H}_0/\hbar) . \quad (76)$$

Laat $\hat{A}(t)$ weer de operator zijn in het Schrödingerbeeld en $\hat{A}_I(t)$ de bijbehorende operator in het interactiebeeld, dan gelden de volgende unitaire transformatie-eigenschappen:

$$\boxed{\begin{aligned} |\psi_I(t)\rangle &= \exp(i[t-t_0]\hat{H}_0/\hbar)|\psi(t)\rangle = \hat{U}_I(t, t_0)|\psi_H\rangle , \\ \hat{A}_I(t) &= \exp(i[t-t_0]\hat{H}_0/\hbar)\hat{A}(t)\exp(-i[t-t_0]\hat{H}_0/\hbar) = \hat{U}_I(t, t_0)\hat{A}_H(t)\hat{U}_I^\dagger(t, t_0) . \end{aligned}} \quad (77)$$

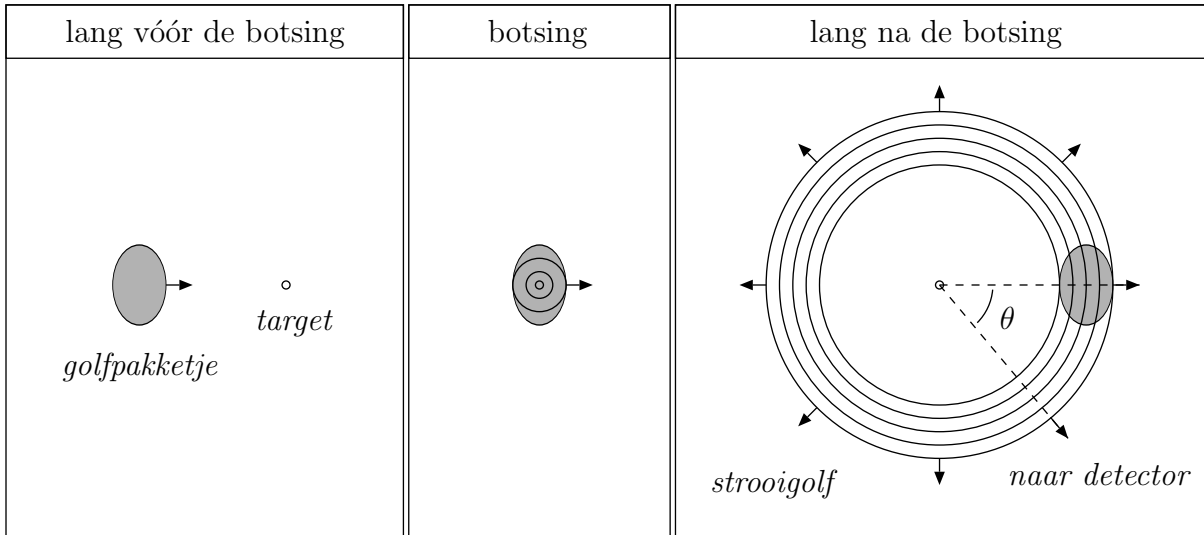
Voor later gebruik vermelden we hier ook de differentiaalvergelijking waaraan de unitaire evolutie-operator $\hat{U}_I(t, t_0)$ moet voldoen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\hat{U}_I(t, t_0) &\stackrel{(76)}{=} \frac{\partial\hat{U}_0(t_0, t)}{\partial t}\hat{U}(t, t_0) + \hat{U}_0(t_0, t)\frac{\partial\hat{U}(t, t_0)}{\partial t} \\ &\stackrel{(54)}{=} \frac{i}{\hbar}\hat{U}_0(t_0, t)(\hat{H}_0 - \hat{H}(t))\hat{U}(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar}\hat{U}_0(t_0, t)\hat{V}(t)\hat{U}(t, t_0) \\ &\stackrel{(57)}{=} -\frac{i}{\hbar}\left(\hat{U}_0(t_0, t)\hat{V}(t)\hat{U}_0^\dagger(t_0, t)\right)\hat{U}_0(t_0, t)\hat{U}(t, t_0) \\ \stackrel{(76),(77)}{\implies} &\boxed{\frac{\partial}{\partial t}\hat{U}_I(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar}\hat{V}_I(t)\hat{U}_I(t, t_0) , \quad \text{met} \quad \hat{U}_I(t_0, t_0) = \hat{1}} , \quad (78) \end{aligned}$$

zodat de toestandsfuncties inderdaad alleen evolueren ten gevolge van de interactieterm:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_I(t)\rangle \stackrel{(76),(78)}{=} \hat{V}_I(t)|\psi_I(t)\rangle . \quad (79)$$

Het interactiebeeld leent zich bij uitstek voor interacties die effectief gedurende een eindige tijd aanstaan dan wel interacties die zwak zijn (zie Hst. 5 en 6). Ten eerste zien we op basis van vergelijking (79) dat de toestandsfuncties niet evolueren gedurende de tijdspanne waarop er geen interactieterm aanwezig is. Dit is met name geschikt voor verstrooiingsexperimenten, omdat de botsende deeltjes gedurende het grootste gedeelte van de tijd effectief vrij zijn en pas tijdens de botsingsfase een interactie voelen (zie schematisch plaatje). In het interactiebeeld verandert de toestandsfunctie nu uitsluitend gedurende deze botsingsfase, zodat uiterst efficiënt met de tijdsevolutie wordt omgegaan. Ten tweede vormt de evolutievergelijking (78) een bijzonder geschikt startpunt voor een reeksontwikkeling in machten van de interactiesterkte. Deze reeksontwikkeling zal aan de basis staan van de tijdsafhankelijke storingstheorie die in hoofdstuk 5 behandeld gaat worden.



1.5 Padintegraalformulering van Feynman

Naast een formulering van de QM die nauw verbonden is met de klassieke Hamiltoniaan, bestaat er ook een formulering die gebaseerd is op de klassieke Lagrangiaan. Deze formulering heeft belangrijke toepassingen in onder andere de statistische fysica, vaste-stoffysica, hoge-energiefysica en (bio)chemie. Om de afleiding zo simpel mogelijk te houden beschouwen we een systeem bestaande uit een spin-0 deeltje met massa m bewegend in één dimensie onder invloed van een tijdsafhankelijk potentiaalveld $V(x)$. Dit houdt dus automatisch in dat de Hamilton-operator van dit systeem niet van de tijd afhangt, zodat we te maken hebben met een geïsoleerd systeem.

Het klassieke plaatje: in de klassieke mechanica volgt de bewegingsvergelijking van het deeltje uit de Lagrangiaan

$$L(x, \dot{x}) = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - V(x) \quad (80)$$

door middel van de Lagrange-vergelijking

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) - \frac{\partial L}{\partial x} = m \ddot{x} + \frac{d}{dx} V(x) = 0, \quad (81)$$

waarbij $x(t)$ de tijdsafhankelijke coördinaat van het deeltje aangeeft. Verder is hier de gangbare compacte notatie $\dot{x}(t) = dx(t)/dt$ en $\ddot{x}(t) = d\dot{x}(t)/dt$ gebruikt. Aan de hand van twee randvoorwaarden, zoals bijvoorbeeld $x(t_0)$ en $x(t_1)$, kan men de oplossing(en) van deze bewegingsvergelijking vastleggen. Zo'n oplossing wordt een klassiek pad genoemd en wordt aangegeven met

$$x(t) = x_{cl}(t). \quad (82)$$

Variatieprincipe van Hamilton: de Lagrange-vergelijking volgt uit het zogenaamde variatieprincipe van Hamilton. Dit principe zegt dat de beweging van het klassieke systeem

tussen de tijden $t = t_0$ en $t = t_1$ zodanig is dat de actie

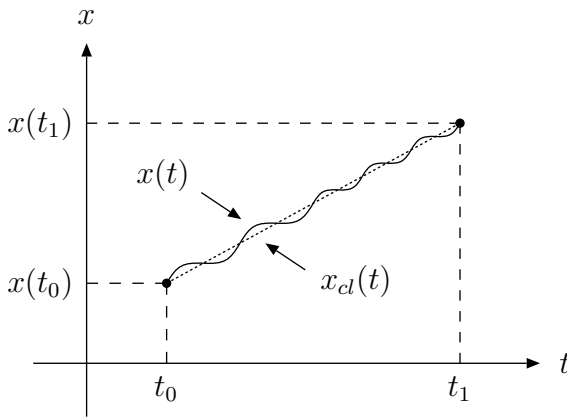
$$S(t_1, t_0) = \int_{t_0}^{t_1} dt L(x(t), \dot{x}(t)) \quad (83)$$

stationair is voor infinitesimale synchrone variaties met vaste eindpunten. Dit wil zeggen dat bij overgang van het klassieke pad $x_{cl}(t)$ naar de naburige paden (zie plaatje)

$$x(t) = x_{cl}(t) + \delta x(t) ,$$

$$\delta x(t) = \text{een willekeurige reële infinitesimale functie met } \delta x(t_0) = \delta x(t_1) = 0 , \quad (84)$$

de actie slechts zal variëren op orde $(\delta x)^2$.



Variatie rond het klassieke pad
voor een vrij deeltje

Het kwantummechanische plaatje: de beweging van een deeltje ligt in de QM niet vast. De QM bezit echter weldegelijk een deterministisch aspect, want in het Schrödingerbeeld is de toestandsfunctie $|\psi(t)\rangle$ door middel van een randvoorwaarde op het tijdstip $t = t'$ volledig vast te leggen. In de plaatsrepresentatie voldoet de golffunctie $\psi(x, t) \equiv \langle x|\psi(t)\rangle$ aan de volgende integraalvergelijking voor een positieve tijdsevolutie:

$$\begin{aligned} \psi(x, t)\Theta(t - t') &\stackrel{(52)}{=} \langle x|\hat{U}(t, t')|\psi(t')\rangle\Theta(t - t') \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx' K(x, t; x', t')\psi(x', t') , \\ K(x, t; x', t') &\stackrel{(21)}{=} \langle x|\hat{U}(t, t')|x'\rangle\Theta(t - t') \stackrel{(59)}{=} \langle x|\exp(-i[t-t']\hat{H}/\hbar)|x'\rangle\Theta(t - t') , \\ \hat{H} &= \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + V(\hat{x}) \equiv \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) , \end{aligned} \quad (85)$$

waarbij $\Theta(t - t')$ de gebruikelijke stapfunctie is. Het matrixelement $K(x, t; x', t')$ wordt de propagator van het systeem genoemd. Deze propagator is dus als volgt te interpreteren: de propagator is de waarschijnlijkheidsamplitude om een deeltje dat op tijdstip t' gelocaliseerd

is in de positie x' op tijdstip $t > t'$ in de positie x aan te treffen. Anders gezegd, de propagator $K(x, t; x', t')$ is de overgangsamplitude voor de positietransitie $x', t' \rightarrow x, t$. De volledige toestandsfunctie wordt dan inderdaad vastgelegd door op tijdstip t' de initiële coëfficiëntenfunctie $\psi(x', t')$ te specificeren.

1.5.1 De afleiding van de padintegraal

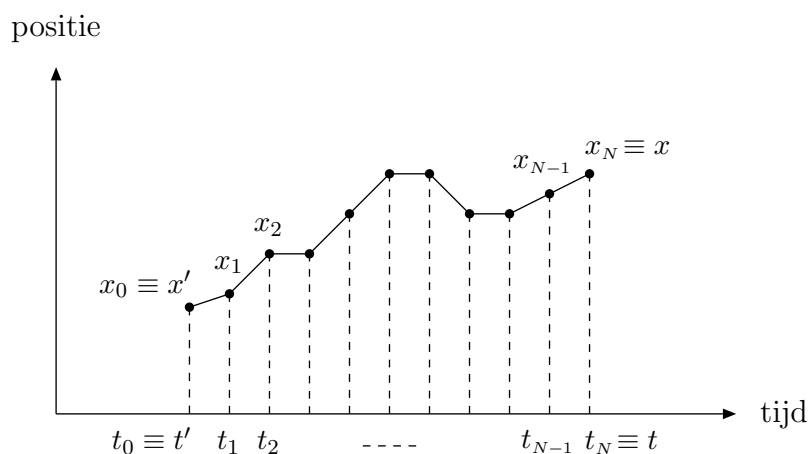
Deel nu het tijdsinterval $t - t'$ op in N gelijke segmenten $\Delta t = (t - t')/N$, zoals in het navolgende plaatje is aangegeven. Ook de evolutie-operator kan dan in de afzonderlijke deelevoluties worden opgedeeld:

$$\hat{U}(t, t') \stackrel{(53)}{=} \hat{U}(t, t_{N-1}) \hat{U}(t_{N-1}, t_{N-2}) \cdots \hat{U}(t_2, t_1) \hat{U}(t_1, t'). \quad (86)$$

Door nu systematisch tussen elk tweetal evolutie-operators de volledighedsrelatie voor de plaatsrepresentatie te zetten, kan de propagator worden herschreven tot

$$K(x, t; x', t') = \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dx_{N-1} K(x, t; x_{N-1}, t_{N-1}) K(x_{N-1}, t_{N-1}; x_{N-2}, t_{N-2}) \cdots \cdots K(x_2, t_2; x_1, t_1) K(x_1, t_1; x', t'), \quad (87)$$

waarbij x_n de positie is op het tijdstip $t_n = t' + n\Delta t$. De set punten x_1, \dots, x_{N-1} definiëren een pad tussen de twee vaste eindpunten (x', t') en (x, t) . De integralen over alle mogelijke tussenpunten x_1, \dots, x_{N-1} leiden tot een “som over alle paden”.



In de limiet $N \rightarrow \infty$ definieert dit de zogenaamde padintegraal van Feynman:

$$K(x, t; x', t') = \lim_{N \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dx_{N-1} K(x, t; x_{N-1}, t_{N-1}) \cdots K(x_1, t_1; x', t'). \quad (88)$$

De afzonderlijke termen in deze padintegraal zijn relatief eenvoudig te bepalen, aangezien de tijdsevolutie is opgedeeld in infinitesimale tijdsintervallen. We weten namelijk dat

$$K(x_n, t_n; x_{n-1}, t_n - \Delta t) \stackrel{(85)}{=} \langle x_n | \exp(-i\hat{H}\Delta t/\hbar) | x_{n-1} \rangle .$$

Op grond van $\hat{H} = \hat{p}^2/(2m) + V(\hat{x})$ en het infinitesimale karakter van Δt geldt dat

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\Delta t\right) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\frac{\hat{p}^2}{2m}\Delta t\right)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}V(\hat{x})\Delta t\right) + \mathcal{O}([\Delta t]^2) .$$

De operatoren $\hat{p}^2/2m$ en $V(\hat{x})$ commuteren natuurlijk niet, maar dat niet-commutatieve aspect speelt pas een rol op $\mathcal{O}([\Delta t]^2)$ in de expansie. Deze $\mathcal{O}([\Delta t]^2)$ termen kunnen nu worden verwaarloosd als $\Delta t \ll \hbar/E$ voor alle voor het beschouwde systeem relevante energieën. Door met infinitesimale tijdsintervallen te werken wordt het probleem dus feitelijk gelineariseerd. Met behulp van de impulseigenfuncties $\{|p_n\rangle : p_n \in \mathbb{R}\}$ vereenvoudigt bovenstaande uitdrukking verder tot

$$\begin{aligned} K(x_n, t_n; x_{n-1}, t_n - \Delta t) &\stackrel{\text{op } \mathcal{O}(\Delta t)}{=} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}V(x_{n-1})\Delta t\right) \langle x_n | \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\frac{\hat{p}^2}{2m}\Delta t\right) | x_{n-1} \rangle \\ &\stackrel{(21)}{=} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}V(x_{n-1})\Delta t\right) \int_{-\infty}^{\infty} dp_n \langle x_n | \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\frac{\hat{p}^2}{2m}\Delta t\right) | p_n \rangle \langle p_n | x_{n-1} \rangle \\ &\stackrel{(47)}{=} \frac{1}{2\pi\hbar} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}V(x_{n-1})\Delta t\right) \int_{-\infty}^{\infty} dp_n \exp\left(-\frac{ip_n^2\Delta t}{2m\hbar}\right) \exp(ip_n[x_n - x_{n-1}]/\hbar) . \end{aligned}$$

Gebruik makende van de integraaluitdrukking (C.4) verkrijgen we als eindresultaat

$$K(x_n, t_n; x_{n-1}, t_n - \Delta t) = \left(\frac{m}{2\pi i\hbar\Delta t}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{im[x_n - x_{n-1}]^2}{2\hbar\Delta t}\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}V(x_{n-1})\Delta t\right) .$$

In de laatste stap van de afleiding van de padintegraal wordt bovenstaand resultaat voor een infinitesimale tijdsevolutie samen met de definities $x_0 \equiv x'$ en $x_N \equiv x$ ingevuld in de padintegraaldefinitie (88):

$$K(x, t; x', t') = \int_{X(T=t')=x'}^{X(T=t)=x} \mathcal{D}[X(T)] \exp\left(\frac{i}{\hbar}\Delta t \sum_{n=1}^N \left[\frac{1}{2}m\frac{(x_n - x_{n-1})^2}{(\Delta t)^2} - V(x_{n-1})\right]\right) , \quad (89)$$

waarbij de uitdrukking

$$\boxed{\int_{X(T=t')=x'}^{X(T=t)=x} \mathcal{D}[X(T)] \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{m}{2\pi i\hbar\Delta t}\right)^{N/2} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dx_{N-1}} \quad (90)$$

een symbolische schrijfwijze is voor de (∞ -dimensionale) maat van de padintegraal. Een pad $X(T)$ wordt gekarakteriseerd door de oneindige reeks punten x_0, x_1, \dots die in opeenvolgende infinitesimale tijdstapjes Δt de vaste eindpunten (x', t') en (x, t) met elkaar verbinden. Dit houdt in dat $X(T = t_n) = x_n$ voor $t_n = t' + n\Delta t = t' + n(t - t')/N$. In de continuümlimiet $\Delta t = (t - t')/N \rightarrow 0$ geldt derhalve het volgende:

$$\frac{(x_n - x_{n-1})^2}{(\Delta t)^2} = \frac{[X(t_n) - X(t_n - \Delta t)]^2}{(\Delta t)^2} \rightarrow [\dot{X}(T)]^2, \quad \Delta t \sum_{n=1}^N \rightarrow \int_{t'}^t dT.$$

De exponent in de padintegraal is dan rechtstreeks om te schrijven in termen van de klassieke Lagrangiaan en klassieke actie:

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{i}{\hbar} \Delta t \sum_{n=1}^N \left[\frac{1}{2} m \frac{(x_n - x_{n-1})^2}{(\Delta t)^2} - V(x_{n-1}) \right] &= \frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t dT \left[\frac{1}{2} m [\dot{X}(T)]^2 - V(X(T)) \right] \\ &= \frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t dT L(X(T), \dot{X}(T)) = \frac{i}{\hbar} S(t, t'). \end{aligned} \quad (91)$$

De padintegraal van Feynman wordt dan kortweg

$$K(x, t; x', t') = \int_{X(T=t')=x'}^{X(T=t)=x} \mathcal{D}[X(T)] \exp(iS(t, t')/\hbar), \quad (92)$$

waarbij de afzonderlijke ingrediënten (maat en exponent) alleen samen een zinvolle betekenis hebben. De uitbreiding naar meer dan één vrijheidsgraad vertaalt zich op triviale wijze naar een groter aantal coördinaten in de Lagrangiaan en dus een hogere dimensionaliteit van de paden (bijvoorbeeld $X(T) \rightarrow \vec{R}(T)$ voor een deeltje in drie dimensies). Vergelijking (92) geldt trouwens ook voor tijdsafhankelijke Lagrangianen behorende bij niet-geïsoleerde systemen.

Er zijn dus twee manieren om naar kwantummechanische systemen met een klassiek analogon te kijken:

- Hamiltoniaanformulering van de QM: gebruik de Schrödinger-vergelijking met de bijbehorende Hamilton-operator om de evolutie-operator/propagator te bepalen \Rightarrow golffunctie als functie van de tijd.
- Lagrangiaanformulering van de QM: postuleer vergelijking (92) voor de propagator, met $S(t, t')$ de klassieke actie \Rightarrow golffunctie als functie van de tijd.

Feynman's bijbehorende postulaat: de waarschijnlijkheidsamplitude van een gebeurtenis is de som van de bijdragen behorende bij de verschillende paden tussen begin- en eindpunt. De bijdrage van één zo'n pad is proportioneel met de fase $e^{iS/\hbar}$, waarbij de actie S wordt berekend over dit specifieke pad.

De formulering geïntroduceerd door Feynman is met name geschikt om bepaalde fysische interferentie-effecten in de (niet-)relativistische QM te begrijpen zonder daarbij het systeem volledig te moeten oplossen. Een prachtig voorbeeld hiervan is het Aharonov–Bohm effect, hetgeen in het werkcollege behorende bij hoofdstuk 7 zal worden uitgewerkt. Een ander voorbeeld is het experimentele idee van neutron-interferometrie, hetgeen in § 1.5.3 zal worden besproken. In § 1.5.2 zal tevens vanuit een nieuwe optiek naar de klassieke limiet van de QM worden gekeken. Om kwantummechanische systemen volledig met de padintegraalmethode aan te pakken is niet eenvoudig en vereist speciale rekentechnieken.⁵ Slechts in een paar speciale gevallen is de berekening eenvoudig (zie opgave 7 van het werkcollege). De padintegraalformulering is echter een nuttig stuk gereedschap in onder andere de statistische fysica (voor het bepalen van partitiefuncties), de vaste-stoffysica (voor het beschrijven van collectieve fenomenen), de hoge-energiefysica (voor het opzetten van de theorie en het bepalen van de Feynman-regels) en de biochemie (bij het manipuleren van chemische reacties door middel van “coherent control”). Het is met name nuttig als problemen niet met storingstheorie zijn op te lossen en dus andere benaderingsmethoden behoeven.

De padintegraal is op te vatten als een soort ultiem splotenexperiment, waarbij elk tussenstation op de verschillende paden gezien kan worden als een (zeer klein) spleetje. Het deeltje moet zich een weg banen door $N-1$ van dit soort roosters om van (x', t') naar (x, t) te gaan, zodat er in de limiet $N \rightarrow \infty$ sprake is van oneindig veel roosters en oneindig veel infinitesimaal kleine sploten per rooster. De padintegraal bevat dus de maximale hoeveelheid informatie die op grond van kwantummechanische interferentie zou kunnen worden verkregen.

1.5.2 De padintegraal en de klassieke limiet

De karakteristieke lengteschaal waarop het kwantummechanische golfkarakter van deeltjes zich manifesteert wordt de de Broglie-golflengte genoemd. Deze golflengte wordt in termen van de absolute waarde p van de klassieke impuls van het deeltje gegeven door $\lambda = h/p$. Zo heeft een biljartbal met een massa van 100 gram en een snelheid van 1 m/s bijvoorbeeld een de Broglie-golflengte $\lambda = 6.6 \times 10^{-33}$ m, zodat kwantumaspecten een verwaarloosbare rol spelen bij het biljarten. In de atoomfysica, daarentegen, spelen kwantumaspecten wel een belangrijke rol. Zo heeft een elektron met een massa van 9.1×10^{-31} kg in de grondtoestand van het waterstofatoom een karakteristieke snelheid van $c/137$ en dus een de Broglie-golflengte $\lambda \approx 3.3 \text{ \AA}$, hetgeen van dezelfde orde grootte is als de afmeting van het atoom zelf.

⁵Deze rekentechnieken zullen in de vakspecifieke mastercolleges worden behandeld.

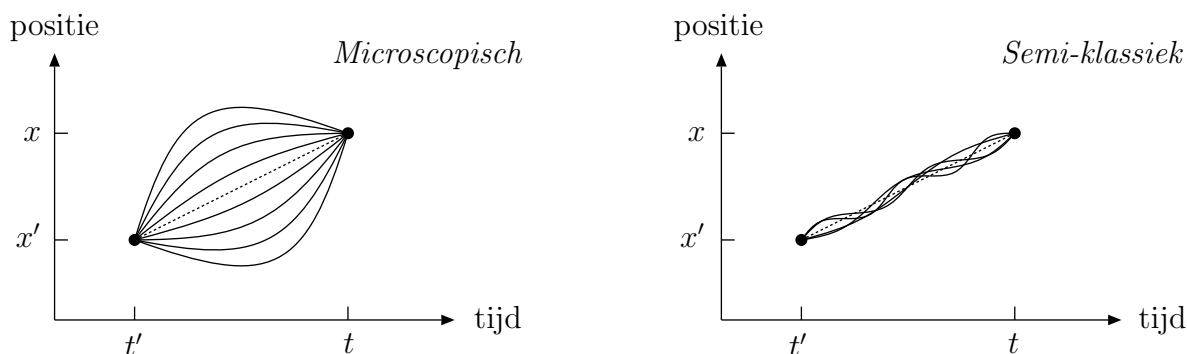
Macroscopisch systeem: als het beschouwde deeltje een de Broglie-golflengte $\lambda = h/p$ heeft die veel kleiner is dan de karakteristieke afmeting d van het systeem, dan spreken we van een macroscopisch systeem. Denk hierbij bijvoorbeeld aan een biljartbal op een biljart. In dat geval is $S(t, t')/\hbar$ zeer groot voor transities langs paden met lengte van $\mathcal{O}(d)$. De verandering in $S(t, t')/\hbar$ tussen naburige paden is dan in het algemeen ook groot. In de padintegraal middelen deze clusters van naburige paden met ruimtelijk snel-oscillerende fasen $\exp(iS(t, t')/\hbar)$ uit tot 0 (destructieve interferentie), tenzij $S(t, t')$ stationair is en dus niet verandert tussen naburige paden waardoor er constructieve interferentie optreedt. In de uitwerkingen bij opgave 7 van het werkcollege zal hiervan een rekenvoorbeeld worden gegeven. Op grond van dit stationaire-fase argument is dus alleen een (relatief gezien) zeer smalle bundel paden rond het klassieke pad relevant (zie plaatje). Binnen deze bundel zijn de afwijkingen (kwantumfluctuaties) ten opzichte van het klassieke pad hooguit van $\mathcal{O}(\lambda) \ll d$. Deze situatie wordt dan ook wel met de term semi-klassiek aangegeven, waarbij de klassieke limiet $\lambda \rightarrow 0$ moet worden gezien als de limiet waarvoor de dikte van de bundel relevante paden naar 0 gaat.

Gevolg: het variatieprincipe van Hamilton in de klassieke mechanica volgt uit een stationaire-fase argument in de QM.

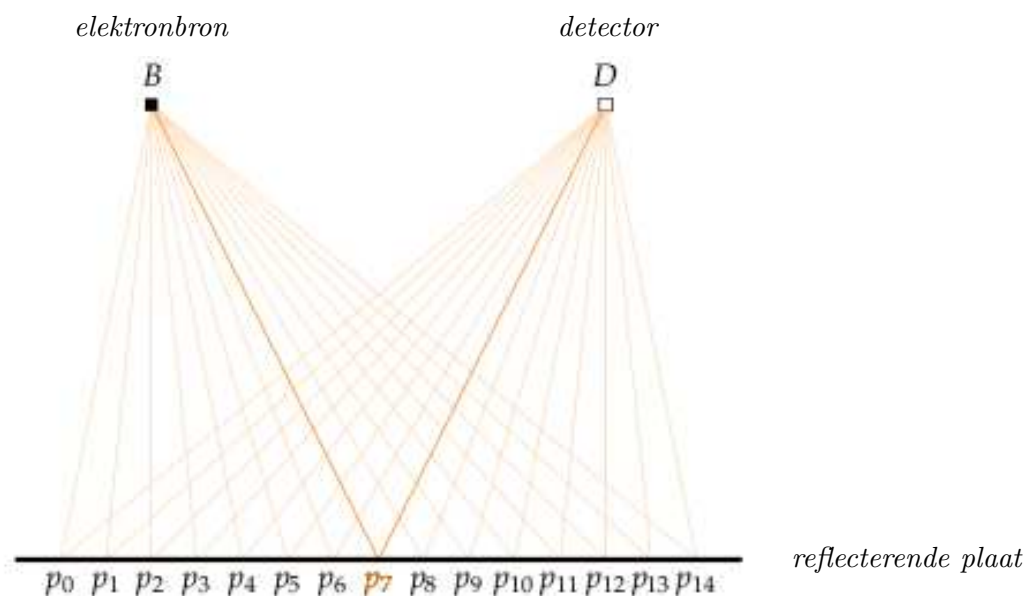
Let wel: er zijn situaties waarbij voorzichtigheid geboden is. Systemen blijven kwantummechanisch in ruimtelijke gebieden waar de potentiaal (en dus ook λ) wezenlijk verandert over afstanden van $\mathcal{O}(\lambda)$. Dit treedt bijvoorbeeld op bij verstrooiingsexperimenten of bij botsingen met een wand (zie Hst. 3 en 6).

Microscopisch systeem: als het beschouwde deeltje een de Broglie-golflengte $\lambda = h/p$ heeft die niet veel kleiner is dan de afmeting van het systeem, dan spreken we van een microscopisch systeem. Denk hierbij bijvoorbeeld aan een elektron in een atoom. In dat geval is $S(t, t')/\hbar$ niet uitgesproken groot en dragen relatief gezien vele paden bij tot de propagator. Het klassieke pad is niet dominant en kwantummechanische effecten zijn dus belangrijk.

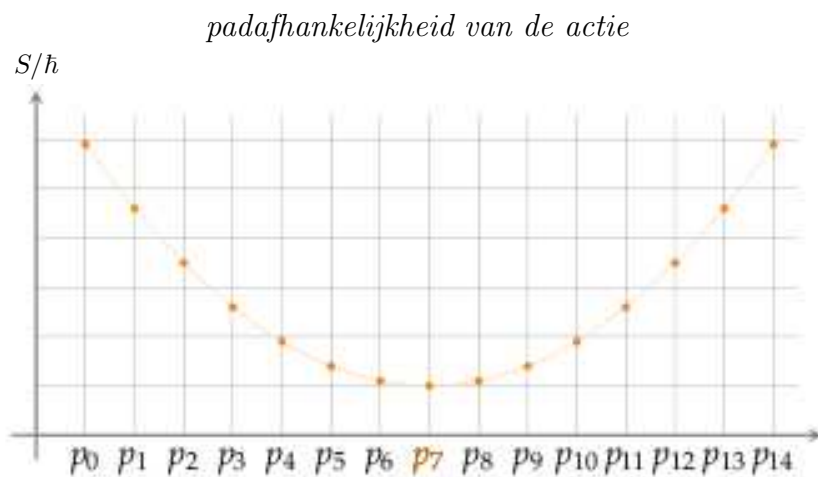
Relevante paden voor een vrij deeltje (schetsmatig) :



Fase-interferentie aanschouwelijk gemaakt: om het idee van destructieve en constructieve fase-interferentie in de context van de padintegraal wat duidelijker te maken bekijken we het volgende “elektronreflectie-experiment” (zie de bachelorscriptie van Tim Steenvoorden, gebaseerd op ideeën van R.D. Klauber en R.P. Feynman).

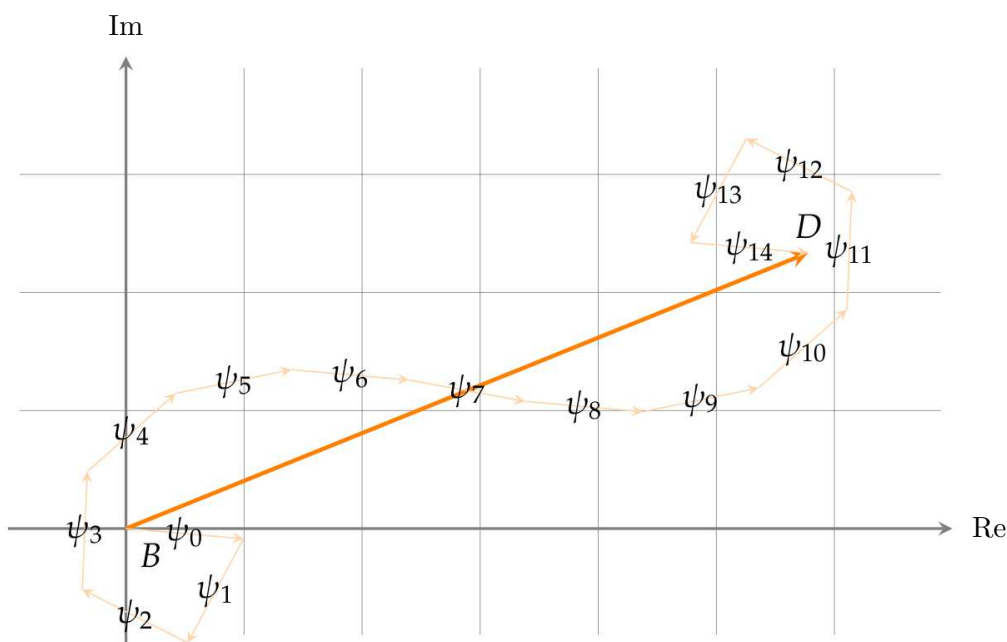


In dit gedachtenexperiment schieten we elektronen van een bron B via een sterk negatief geladen reflecterende plaat naar een detector D (zie bovenstaand plaatje). Het klassieke pad is het kortste pad, waarbij de hoek van inval gelijk is aan de hoek van terugkaatsing. Volgens de padintegraal van Feynman doen in de QM veel meer paden mee via de interferentie van hun kwantummechanische fasen $\psi_n = \exp(iS_n/\hbar)$. Om te illustreren wat dit inhoudt beschouwen we een set van 2×7 van zulke paden aan weerszijden van het klassieke pad die in het plaatje is aangegeven met p_7 .



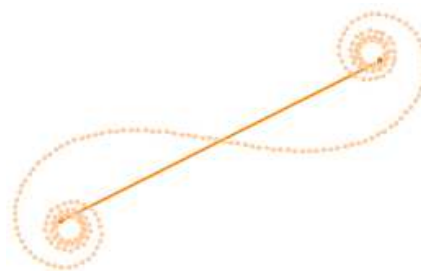
We nemen aan dat de elektronen vrij bewegen, afgezien van de reflectie, en dat de elektronen in een vaste tijdspanne van B naar D moeten gaan. Dit betekent dat de elektronen die langs niet-klasseke paden bewegen een langere weg moeten afleggen en dus een grotere snelheid en kinetische energie zullen hebben. Des te verder het pad afwijkt van het klassieke pad, des te groter wordt dus S/\hbar . Vervolgens tellen we de 15 fasen bij elkaar op als vectoren in het complexe vlak die ook wel fasoren worden genoemd.

Optellen van de fasoren



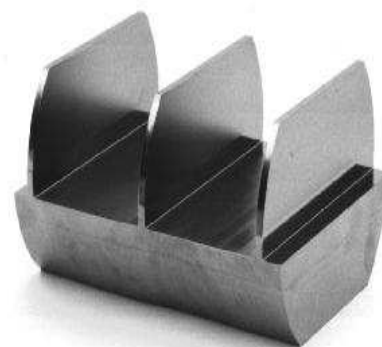
De paden die ver van het klassieke pad afdiggen werken elkaar tegen (destructieve interferentie) omdat hun fasoren snel van richting veranderen. Dit herkennen we aan het ronddraaien van de resulterende opgetelde fasor. Voor de paden in de buurt van het klassieke pad hebben de fasoren hun neuzen nagenoeg dezelfde kant opstaan, zodat ze elkaar versterken in de som (constructieve interferentie).

Als we nu veel meer paden meenemen die steeds verder van het klassieke pad afdiggen, dan zullen de fasoren van die paden elkaar nagenoeg uitdoven, hetgeen herkenbaar is aan het meervoudig ronddraaien van de resulterende opgetelde fasor. De dominante bijdrage aan de fase-interferentie komt dan af van een relatief kleine subset van paden in de buurt van het klassieke pad waar de actie minimaal is. Dit komt overeen met de semi-klasseke situatie beschreven op pagina 35.



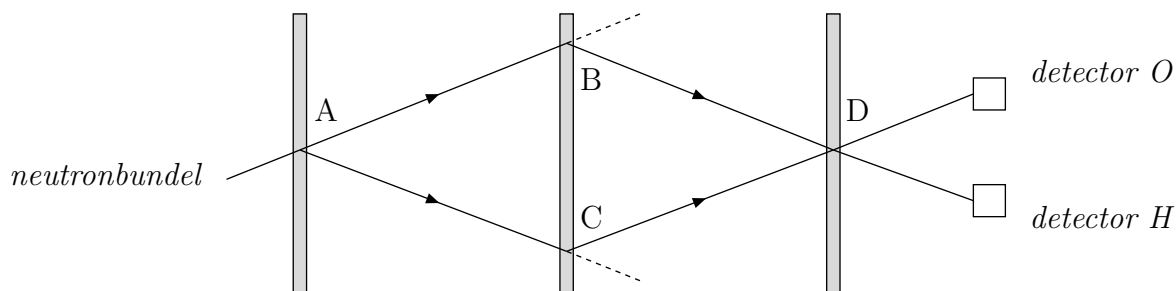
1.5.3 Toepassing: neutron-interferometrie

Een populaire experimentele toepassing van het voorgaande is de zogenaamde neutron-interferometrie, die wordt gebruikt voor het bestuderen van kwantummechanische interferentiefenomenen. In zo'n neutron-interferometrie experiment wordt een nagenoeg mono-energetische bundel thermische neutronen coherent gesplitst door middel van kristalplaten en via twee afzonderlijke trajecten weer samengevoegd in het interferentiepoint (zoals schematisch weergegeven in onderstaand plaatje).



Neutron-interferometer

Neutron-interferometer: bovenaanzicht



De afzonderlijke trajecten $A \rightarrow B \rightarrow D$ en $A \rightarrow C \rightarrow D$ kunnen buiten de kristalplaten als (macroscopische) klassieke paden worden beschouwd. Langs deze twee paden evolueren de golf functies van de bundels echter verschillend, zodat in het punt D kwantummechanische interferentie optreedt tussen de weer samengevoegde bundels. Het effect van de interferentie kan in de detectoren O en H worden waargenomen door het aantal neutronen te tellen. In deze set-up is het mogelijk één van de twee bundeltrajecten bloot te stellen aan een verandering van de potentiaal, bijvoorbeeld door een magnetenveld aan te bieden. De resulterende invloed op de interferentie kan vervolgens in detail worden bestudeerd door de sterkte van de verandering te variëren, hetgeen zich bij gelijkblijvende flux van de neutronbundel vertaalt in een variatie in het aantal gedetecteerde neutronen. Het succes van deze methode hangt af van de stabiliteit van de kristalplaten ten opzichte van elkaar. Met moderne halfgeleidertechnologie is het mogelijk grote perfecte cilindrische siliciumkristallen te maken, zodat de volledige interferometer uit één zo'n kristal is uit te snijden. Op die manier ligt de onderlinge positionering van de kristalplaten vast met atomaire precisie.

Met neutron-interferometrie zijn kwantuminterferentiefenomenen efficiënter te bestuderen dan met 2-spleten experimenten, aangezien de bundels hier geleid worden en niet (radieel) aan spleten worden verstrooid!

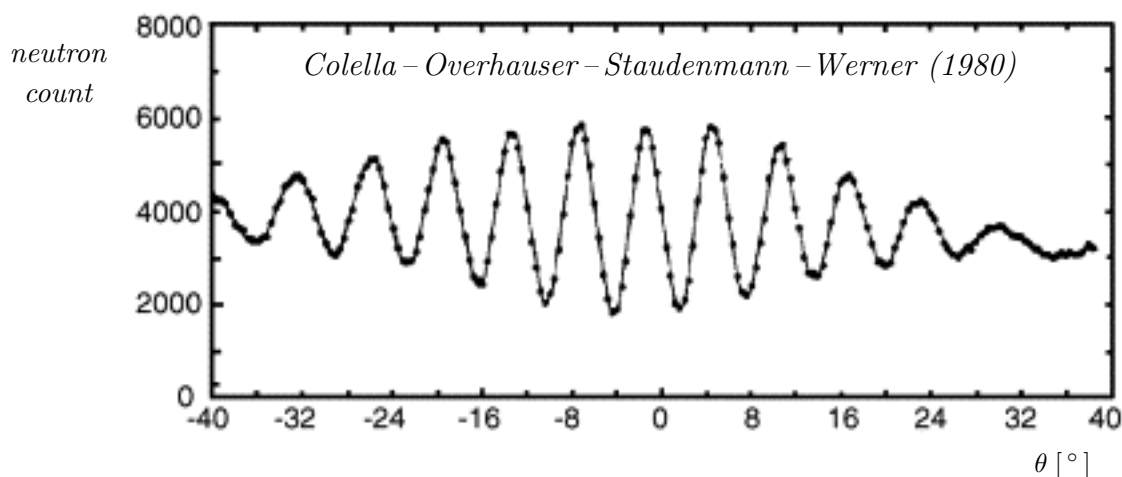
Voorbeeld: zwaartekracht in de QM. Beschouw een systeem bestaande uit een deeltje met massa m in de buurt van het aardoppervlak. Het deeltje beweegt in één dimensie onder invloed van de zwaartekrachtspotentiaal $V(x) = mgx$, waarbij de x -richting loodrecht op het aardoppervlak staat en omhoog is gericht. Het klassieke pad van het deeltje volgt uit de Lagrange-vergelijking $m\ddot{x}_{cl} = -mg$, oftewel $\ddot{x}_{cl} = -g$. Het klassieke pad hangt derhalve niet van de massa m af, zodat je de klassieke zwaartekracht een “puur geometrische theorie” zou kunnen noemen. In de QM wordt de evolutie van de golffunctie vastgelegd door de volgende propagator (zie opgave 7 van het werkcollege):

$$K(x, t; x', t') = \int_{X(T=t')=x'}^{X(T=t)=x} \mathcal{D}[X(T)] \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t dT \left[\frac{1}{2} m [\dot{X}(T)]^2 - mgX(T) \right]\right).$$

De massa m komt hier expliciet in voor, maar dan wel in de combinatie m/\hbar . De massa laat zich dus daar zien waar kwantummechanische effecten in de vorm van \hbar een rol spelen. In de klassieke limiet verdwijnt dit puur kwantummechanische effect, zoals verwacht. De conclusie is dat gravitatie niet puur geometrisch is op kwantumniveau! Dit is inderdaad experimenteel waargenomen in neutron-interferometrie experimenten van het bovenstaande type, waarbij de segmenten AB en CD evenwijdig aan het aardoppervlak lopen. Er zal dan een kwantummechanisch interferentie-effect ontstaan ten gevolge van de eindigheid van M_n/\hbar , met M_n de massa van het neutron. Dit interferentie-effect kan vervolgens geanalyseerd worden door de hoek θ te variëren die het aardoppervlak maakt met het vlak van de interferometer. In opgave 7 van het werkcollege zal worden aangetoond dat er zo een expliciet faseverschil ontstaat tussen de evoluties op de segmenten AB en CD, ondanks het feit dat de zwaartekracht klassiek gezien dezelfde arbeid verricht langs beide trajecten. Voor neutronen met impuls $p = |\vec{p}|$ wordt dit faseverschil gegeven door

$$\Delta\varphi \approx \frac{M_n^2}{\hbar p} g A_{\text{lus}} \sin \theta,$$

waarbij A_{lus} de oppervlakte is van het vlak dat door de lus ABDCA wordt omsloten. Dit kwantuminterferentie-effect wordt inderdaad experimenteel waargenomen (zie plaatje).



1.6 Symmetrieën en behoudswetten

We spreken van een symmetrie van een geïsoleerd systeem als er een transformatie bestaat die leidt tot een equivalent beschrijvingskader van de kwantummechanica en die tevens de Schrödinger-vergelijking volledig invariant laat.

Dit wil zeggen dat de getransformeerde toestandsfunctie voldoet aan de Schrödinger-vergelijking met dezelfde Hamilton-operator. Voor een algemene transformatie is dit laatste meestal niet het geval, want de Hamilton-operator transformeert ook en kan dus van vorm veranderen (zie representatie-afhankelijkheid van \hat{H}). Zoals we zullen gaan zien hoort bij zo'n symmetrie meestal een behoudswet, die zegt dat er een dynamische variabele bestaat die behouden is (zie klassieke mechanica). In de rest van dit hoofdstuk zullen er twee soorten symmetrietransformaties de revue passeren.

De eerste soort symmetrietransformatie werkt uitsluitend op de dynamische plaatsvariabelen van het systeem en hangt niet van de tijd af: bijvoorbeeld tijdsonafhankelijke coördinatentransformaties zoals translaties, rotaties en ruimtespiegeling. Zulke transformaties verbinden twee versies van de plaatsrepresentatie, waarbij de tweede versie uit de eerste wordt verkregen door de desbetreffende coördinatentransformatie op het continue spectrum van eigenwaarden van de plaatsoperator toe te passen. Zoals we in §1.2 hebben gezien gaat zo'n basisovergang gepaard met een unitaire transformatie met bijbehorende unitaire operator \hat{U} . Omdat de tijd niet expliciet in de transformatie voorkomt is de Schrödinger-vergelijking invariant wanneer de Hamilton-operator dat is, hetgeen in operatortaal de vorm aanneemt van de commutatierelatie

$$\hat{H}' \stackrel{(42)}{=} \hat{U} \hat{H} \hat{U}^\dagger = \hat{H} \stackrel{(38)}{\implies} [\hat{U}, \hat{H}] = 0 .$$

Bewijs: $i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \xrightarrow{d\hat{U}/dt=0} i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U} |\psi(t)\rangle = \hat{U} \hat{H} |\psi(t)\rangle \stackrel{\hat{H}'=\hat{H}}{=} \hat{H} \hat{U} |\psi(t)\rangle ,$

zodat zowel $|\psi(t)\rangle$ als $\hat{U} |\psi(t)\rangle \equiv |\psi'(t)\rangle$ voldoen aan een Schrödinger-vergelijking met dezelfde Hamilton-operator.

De tweede soort symmetrietransformatie bevat de tijd wel: bijvoorbeeld tijdstranslaties. Zulke tijdsgerelateerde transformaties hebben een wezenlijk ander karakter, aangezien de tijd in de niet-relativistische QM niet als een eigenwaarde van een bijbehorende operator wordt beschouwd. Er zal derhalve naar de Schrödinger-vergelijking als geheel moeten worden gekeken, inclusief de tijdsafgeleide, zodat er hier geen sprake is van een simpele basisovergang.⁶

⁶De transformatie hoeft nu niet noodzakelijkerwijze unitair te zijn. In bepaalde specialistische kwantummechanicacolleges zal bijvoorbeeld worden aangetoond dat de symmetrietransformatie bij tijdsonkeer anti-unitair moet zijn.

1.6.1 Tijdstranslaties en energiebehoud

Zoals in § 1.3 is aangetoond, is de tijdsonafhankelijke Hamilton-operator van een geïsoleerd systeem de generator van infinitesimale tijdstranslaties en vormen de evolutie-operatoren een continue groep. Zo'n geïsoleerd systeem heeft een symmetrie onder constante tijdstranslaties. Immers, als de toestandsfunctie $|\psi(t)\rangle$ een oplossing is van de Schrödinger-vergelijking, dan is ook de tijdsvershoven toestandsfunctie $|\psi(t+\tau)\rangle$ met $\tau \in \mathbb{R}$ constant een oplossing van dezelfde Schrödinger-vergelijking:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t+\tau)\rangle = i\hbar \frac{d}{d(t+\tau)} |\psi(t+\tau)\rangle \stackrel{(51), \partial \hat{H} / \partial t = 0}{=} \hat{H} |\psi(t+\tau)\rangle ,$$

$$\text{met } |\psi(t+\tau)\rangle \stackrel{(60)}{=} \exp(-i\hat{H}\tau/\hbar) |\psi(t)\rangle . \quad (93)$$

Bij deze symmetrie hoort een specifieke behoudswet, want de Hamilton-operator van een geïsoleerd systeem is een bewegingsconstante en dus $d\langle \hat{H} \rangle / dt = 0$.

Kort samengevat: behoud van totale energie van een geïsoleerd systeem is het gevolg van de invariantie van de bijbehorende Hamilton-operator onder tijdstranslaties. De generator van infinitesimale tijdstranslaties is de Hamilton-operator zelf.

1.6.2 Ruimtetranslaties, impulsbehoud en bandenstructuur

Bij de volgende symmetrie maken we gebruik van het feit dat de fysische eigenschappen van bepaalde geïsoleerde systemen invariant zijn onder constante ruimtetranslatie van het systeem over \vec{a} (actieve translatie). Dit is equivalent met het verschuiven van de oorsprong van het coördinatenstelsel over $-\vec{a}$ (passieve translatie). De eigenwaarden van de plaatsoperator ondergaan derhalve de volgende coördinatentransformatie:

$$\vec{r} \xrightarrow{\text{translatie}} \vec{r}' = \vec{r} + \vec{a} \quad \Rightarrow \quad \vec{r} = \vec{r}' - \vec{a} . \quad (94)$$

Aan de hand van deze basisovergang gaan we nu de unitaire translatie-operator $\hat{U}_T(\vec{a})$ afleiden. We beginnen hierbij met een systeem bestaande uit één deeltje zonder spin:

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\text{translatie}} |\psi'\rangle \equiv \hat{U}_T(\vec{a})|\psi\rangle \quad \text{met} \quad \hat{U}_T(\vec{a})|\vec{r}\rangle \equiv |\vec{r}'\rangle = |\vec{r} + \vec{a}\rangle . \quad (95)$$

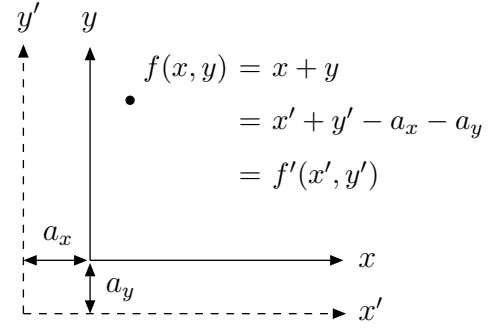
Hieruit volgt dan dat

$$\langle \vec{r} | \hat{U}_T^\dagger(\vec{a}) = \langle \vec{r} + \vec{a} | = \langle \vec{r}' |$$

$$\Rightarrow \psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \psi \rangle \stackrel{(38)}{=} \langle \vec{r} | \hat{U}_T^\dagger(\vec{a}) \hat{U}_T(\vec{a}) | \psi \rangle \stackrel{(95)}{=} \langle \vec{r}' | \psi' \rangle = \psi'(\vec{r}') . \quad (96)$$

In formulevorm staat hier simpelweg dat $\psi(\text{oude coördinaat}) = \psi'(\text{nieuwe coördinaat})$.

Dit laatste was te verwachten omdat de waarde van een golf functie in een gegeven ruimtelijk punt hetzelfde moet blijven, ongeacht de basis die we kiezen om dat punt weer te geven. Dat daarbij de functie verandert is in het nevenstaande 2-dimensionale plaatje aan de hand van een voorbeeld geïllustreerd.



Voor een infinitesimale translatie over $\delta\vec{a}$ wordt dit

$$\begin{aligned} \forall_{\vec{r}', \psi} \langle \vec{r}' | \hat{U}_T(\delta\vec{a}) | \psi \rangle &= \psi(\vec{r}') \stackrel{(94)}{=} \psi(\vec{r}' - \delta\vec{a}) \stackrel{\text{op } \mathcal{O}(\delta\vec{a})}{=} \psi(\vec{r}') - \delta\vec{a} \cdot \vec{\nabla} \psi(\vec{r}') \\ &= \langle \vec{r}' | \left(\hat{1} - \frac{i}{\hbar} \delta\vec{a} \cdot \hat{\vec{p}} \right) | \psi \rangle \Rightarrow \boxed{\hat{U}_T(\delta\vec{a}) = \hat{1} - \frac{i}{\hbar} \delta\vec{a} \cdot \hat{\vec{p}}} . \quad (97) \end{aligned}$$

De impulsoperator $\hat{\vec{p}}$ is dus op grond van vergelijking (43) de generator van infinitesimale ruimtetranslaties van een 1-deeltjessysteem. Aangezien de ruimtetranslaties een continue groep vormen kan een eindige ruimtetranslatie geschreven worden als een oneindige serie infinitesimale ruimtetranslaties (net als de tijdsevoluties van een geïsoleerd systeem):

$$\boxed{\hat{U}_T(\vec{a}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\hat{1} - \frac{i}{\hbar} \frac{\vec{a} \cdot \hat{\vec{p}}}{N} \right)^N = \exp(-i\vec{a} \cdot \hat{\vec{p}}/\hbar)} . \quad (98)$$

Als machtreeks uitgeschreven komt dit overeen met een Taylor-ontwikkeling in $-\vec{a}$.

Voorbeeld: translaties in aanwezigheid van een homogeen zwaartekrachtsveld.

In opgave 7 (iii) van het werkcollege is met behulp van de padintegraal gekeken naar paden met een constant hoogteverschil a in aanwezigheid van de zwaartekrachtspotentiaal aan het aardoppervlak. Het gevonden faseverschil gaan we nu op een alternatieve manier afleiden. Een translatie in de x -richting, die loodrecht op het aardoppervlak staat en omhoog is gericht, wordt verkregen door $\vec{a} = a\vec{e}_x$ in te vullen in bovenstaande uitdrukking voor de translatie-operator, zodat $\hat{U}_T(a) \equiv \hat{U}_T(a\vec{e}_x) = \exp(-ia\hat{p}_x/\hbar)$. Definieer vervolgens $F(a) \equiv K(x+a, t; x_0+a, 0)$ met $t > 0$, dan geldt

$$\begin{aligned} F(a) &\stackrel{(85)}{=} \langle x+a | \hat{U}(t, 0) | x_0+a \rangle \stackrel{(96)}{=} \langle x | \hat{U}_T^\dagger(a) \hat{U}(t, 0) \hat{U}_T(a) | x_0 \rangle \\ \Rightarrow \frac{dF(a)}{da} &\stackrel{(98)}{=} \frac{i}{\hbar} \langle x | \hat{U}_T^\dagger(a) [\hat{p}_x, \hat{U}(t, 0)] \hat{U}_T(a) | x_0 \rangle \stackrel{\text{opg. 2}}{=} \langle x | \hat{U}_T^\dagger(a) \frac{\partial \hat{U}(t, 0)}{\partial \hat{x}} \hat{U}_T(a) | x_0 \rangle . \end{aligned}$$

Er geldt nu dat $\hat{U}(t, 0) \stackrel{(59)}{=} \exp(-i\hat{H}t/\hbar)$ alleen van de plaatsoperator afhangt via de zwaartekrachtspotentiaal $V(\hat{x}) = mg\hat{x}$, zodat $\partial\hat{U}(t, 0)/\partial\hat{x} = (-imgt/\hbar)\hat{U}(t, 0)$. Hieruit volgt uiteindelijk het resultaat van opgave 7 (iii) van het werkcollege:

$$\frac{dF(a)}{da} = -\frac{imgt}{\hbar} F(a) \Rightarrow F(a) = \exp(-imgta/\hbar) F(0) .$$

Bovenstaande afleiding voor een systeem bestaande uit één deeltje zonder spin kan op triviale wijze worden gegeneraliseerd tot een N -deeltjessysteem met of zonder spin:

$$\hat{U}_T(\vec{a}) = \prod_{k=1}^N \exp(-i\vec{a} \cdot \hat{p}_k/\hbar) \stackrel{(36)}{=} \exp(-i\vec{a} \cdot \sum_{k=1}^N \hat{p}_k/\hbar) \equiv \exp(-i\vec{a} \cdot \hat{\vec{P}}/\hbar). \quad (99)$$

De totale-impulsoperator $\hat{\vec{P}}$ is de generator van infinitesimale ruimtetranslaties van een veeldeeltjessysteem.

Ruimtetranslatiesymmetrie voor continue translaties: aangezien de tijd niet expliciet in de transformatie voorkomt is de Schrödinger-vergelijking invariant onder willekeurige ruimtetranslaties in de \vec{e}_n -richting wanneer de Hamilton-operator dat is. Omdat de ruimtetranslaties een continue groep vormen, moet de Hamilton-operator dan invariant zijn onder infinitesimale ruimtetranslaties in de \vec{e}_n -richting. Op grond van vergelijkingen (44) en (99) is dat equivalent met de eis dat \hat{H} en $\vec{e}_n \cdot \hat{\vec{P}}$ commensurabel zijn, oftewel

$$\text{er is ruimtetranslatiesymmetrie in de } \vec{e}_n\text{-richting} \Leftrightarrow [\vec{e}_n \cdot \hat{\vec{P}}, \hat{H}] = 0. \quad (100)$$

Uit vergelijking (64) en het feit dat $\partial \hat{\vec{P}}/\partial t = 0$ volgt dan automatisch dat $\vec{e}_n \cdot \hat{\vec{P}}$ een bewegingsconstante is en dus $d\langle \vec{e}_n \cdot \hat{\vec{P}} \rangle/dt = 0$.

Kort samengevat: behoud van totale impuls van een geïsoleerd systeem in de \vec{e}_n -richting is het gevolg van de invariantie van de bijbehorende Hamilton-operator onder willekeurige ruimtetranslaties in die richting. De generator van infinitesimale ruimtetranslaties van een veeldeeltjessysteem is de totale-impulsoperator $\hat{\vec{P}}$.

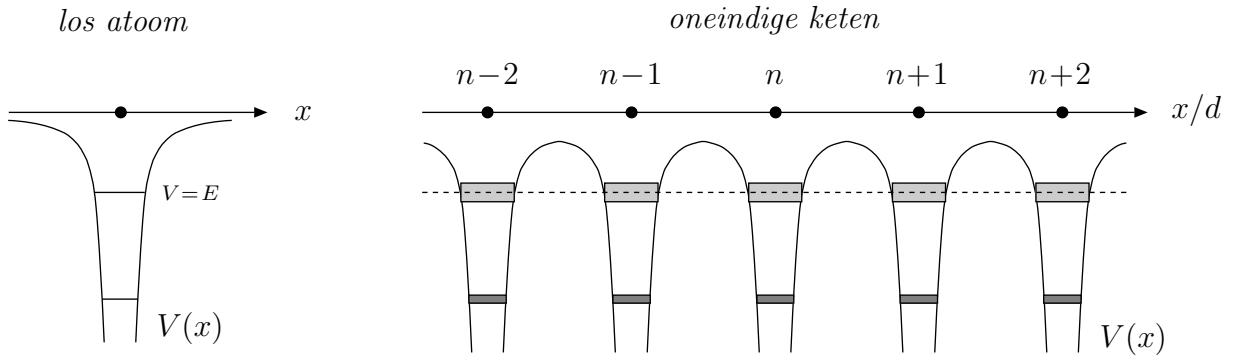
Voorbeeld: geïsoleerde veeldeeltjessystemen die onder invloed staan van een homogeen (d.w.z. ruimtelijk constant) tijdsafhankelijk extern veld. Denk hierbij bijvoorbeeld aan het zwaartekrachtsveld in de buurt van het aardoppervlak of een constant homogeen elektrisch dan wel magnetisch veld. In twee van de drie ruimtelijke richtingen is de ruimte dan isotroop, met bijbehorende translatiesymmetrie. Als alle relevante kwantummechanische vrijheidsgraden hier waren meegenomen, dan was de ruimte isotroop geweest in alle richtingen. Echter, zo'n alomvattende aanpak kan eenvoudigweg te omslachtig zijn.

In de QM komt het zelden voor dat de oorzaak van een externe invloed expliciet in de beschouwing wordt betrokken. Vandaar de aanduiding “extern”. Vaak wordt er ook doelbewust voor gekozen om een deel van een veeldeeltjessysteem als apart systeem te bekijken, zoals bijvoorbeeld de elektronen in een metaalrooster, een elektron in een waterstofatoom, of een deeltje dat zich harmonisch beweegt in de potentiaalput veroorzaakt door andere deeltjes. Verderop in dit dictaat zal de fysische rechtvaardiging hiervoor worden gegeven.

In zulke gevallen is de translatiesymmetrie voor continue translaties effectief verloren gegaan, simpelweg omdat de andere relevante deeltjes buiten de beschouwing worden gehouden. Zo is voor een waterstofatoom de totale impuls (van het zwaartepunt) wel behouden, maar de afzonderlijke impuls van het elektron niet. In het voorbeeld van een metaalrooster zullen de elektronen echter onder invloed komen te staan van een periodieke potentiaal ten gevolge van de metaalionen, zodat het gereduceerde elektronsysteem nu translatiesymmetrie heeft voor translaties over vaste roosterafstanden. Dit leidt niet direct tot een werkbare behoudswet, maar wel tot zeer speciale eigenschappen van het systeem, zoals de energiebanden in het energie-eigenwaardenspectrum van de elektronen.

Atomaire ketens (deel 1): implicaties van discrete ruimtetranslatiesymmetrie

Het verband tussen discrete ruimtetranslatiesymmetrie en bandenstructuur laat zich afleiden aan de hand van het volgende vereenvoudigde voorbeeld, waarvan de symmetriedetails in opgave 8 van het werkcollege zullen worden uitgewerkt. Beschouw een systeem bestaande uit een spin-0 deeltje met massa m dat zich voortbeweegt langs de x -as onder invloed van een potentiaal $V(x)$ veroorzaakt door een oneindige keten atomen. De atomen zijn allemaal van hetzelfde type en bevinden zich op een vaste onderlinge roosterafstand d van elkaar. In het navolgende plaatje zijn de atomaire posities derhalve gerepresenteerd door een geheeltallige label n .



Het deeltje ondervindt zo een periodieke potentiaal $V(x) = V(x \pm d)$, aangezien het potentiaallandschap zichzelf herhaalt na verschuiving over een roosterafstand. Er is hier dus sprake van discrete translatiesymmetrie langs de x -as over de roosterafstand d , oftewel

$$[\hat{U}_T(d), \hat{H}] = 0, \quad \text{met} \quad \hat{U}_T(d) \equiv \exp(-i\hat{p}_x d/\hbar).$$

Hieruit volgt dat er een complete set simultane eigenfuncties van \hat{H} en $\hat{U}_T(d)$ te vinden moet zijn. Laat $|\psi_\phi\rangle$ nu zo'n eigenfunctie zijn van zowel \hat{H} als $\hat{U}_T(d)$ bij de eigenwaarden E_ϕ respectievelijk $e^{-i\phi}$, met $\phi \in (-\pi, \pi]$. In het werkcollege zal worden aangetoond dat deze eigenfunctie in de plaatsrepresentatie moet voldoen aan de Bloch-conditie

$$\psi_\phi(x) \equiv \langle x|\psi_\phi\rangle = e^{-i\phi} \psi_\phi(x+d), \quad (101)$$

hetgeen inhoudt dat de eigenfunctie slechts met een bepaalde vaste fasefactor $\exp(i\phi)$ verandert als de coördinaat over een roosterafstand wordt verschoven. Dit geeft de energie-eigenfuncties een golfkarakter $\propto \exp(ikx)$ met golfvector $k = \phi/d$. Daarom zal je in de literatuur zien dat periodieke systemen meestal door middel van een Fourier-ontbinding worden beschreven.

Verwaarloosbare overlap: we gaan nu kijken wat er gebeurt met een discreet (gebonden) energieniveau E behorende bij het potentiaalputje van een losstaand atoom (links in het plaatje op de vorige pagina). Als de roosteratomen ver uit elkaar staan, dan zal de overlap tussen de gebonden toestanden van de afzonderlijke potentiaalputjes verwaarloosbaar klein zijn. Deze toestanden vallen namelijk exponentieel af buiten de potentiaalputjes, zodat de waarschijnlijkheid dat het deeltje kwantumtunneling ondergaat naar het naburige potentiaalputje extreem klein is (zie Hst.3). In deze situatie is er derhalve in goede benadering sprake van één energieniveau E met een ∞ -voudige ontaarding ten gevolge van het aantal atomaire posities. Omdat we weten dat de energie-eigenfuncties van het periodieke systeem aan de Bloch-conditie zal moeten voldoen, is het verstandig (zie § 1.6.5) om voor de bijbehorende oneindige set energie-eigenfuncties de volgende keuze te maken:

$$|\chi_{E,\phi}^{(0)}\rangle = \lim_{n_0 \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{(2n_0+1)\mathcal{N}_{E,\phi}}} \sum_{n=-n_0}^{n_0} \exp(in\phi) |\psi_{E,n}\rangle .$$

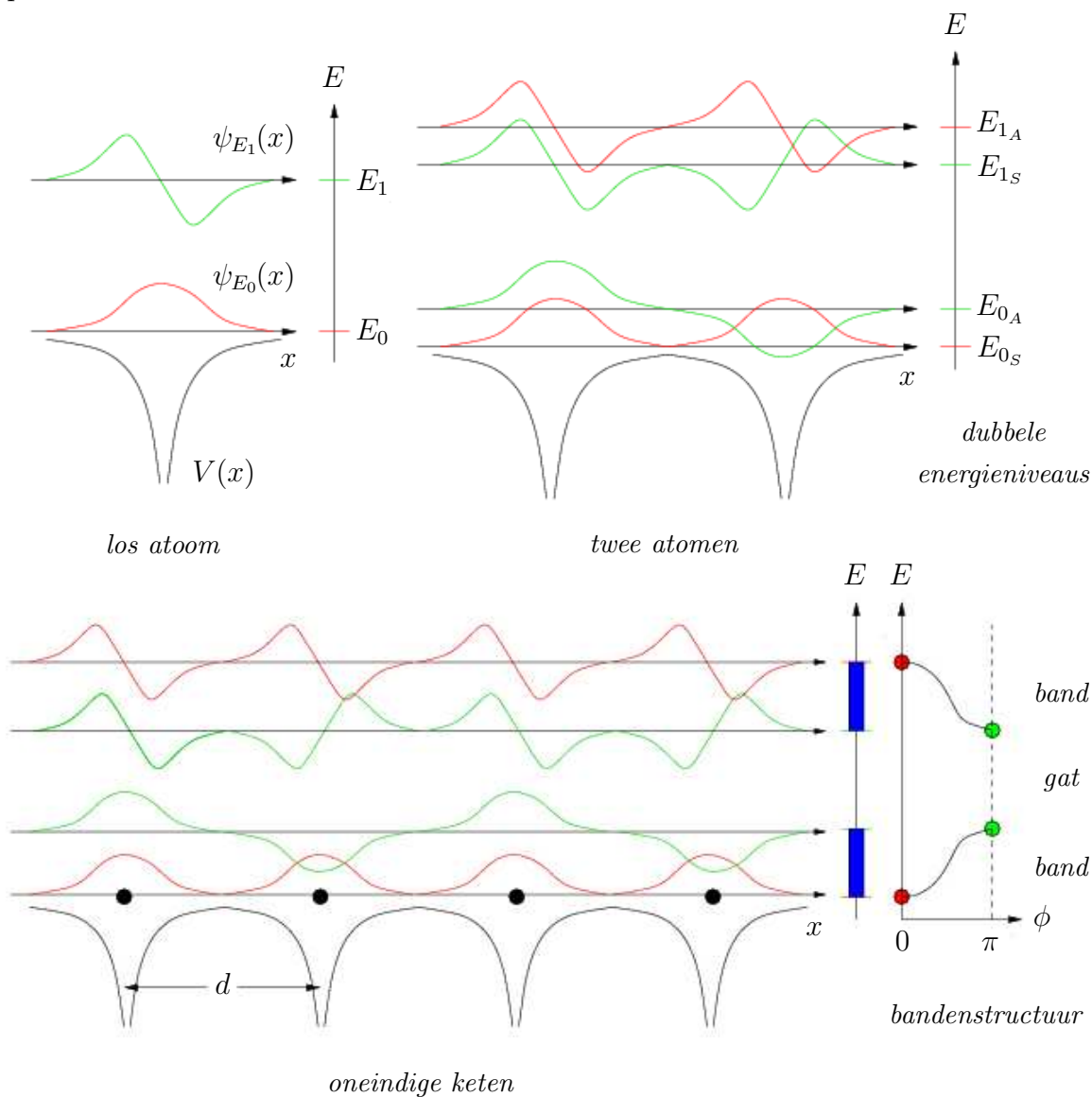
De genormeerde toestandsfunctie $|\psi_{E,n}\rangle$ is de energie-eigentoestand bij de eigenwaarde E behorende bij het losstaande potentiaalputje rond de atomaire positie met label n . Er is hiermee automatisch aan de Bloch-conditie voldaan, aangezien $\psi_{E,n}(x) = \psi_{E,n+1}(x+d)$. Verder is de normalisatiefactor $1/\sqrt{\mathcal{N}_{E,\phi}}$ ingevoerd om van de toestanden $\{|\chi_{E,\phi}^{(0)}\rangle\}$ een orthonormale set te maken. Deze normalisatiefactor verdwijnt effectief als de overlap tussen de gebonden toestanden van de afzonderlijke potentiaalputjes verwaarloosbaar klein is.

Merkbare overlap: voor afnemende roosterafstand zullen de gebonden toestanden van naburige potentiaalputjes echter een merkbare overlap beginnen te vertonen in verband met de mogelijkheid van kwantumtunneling (zie Hst.3). Dit tunnelingseffect kan als een storing worden opgevat zolang de overlap tussen gebonden toestanden van verder uit elkaar gelegen potentiaalputjes te verwaarlozen is: $\langle \psi_{E,n'} | \psi_{E,n} \rangle \approx 0$ voor $|n' - n| \geq 2$. In deze zogenaamde naaste-buren benadering (“tight-binding approximation”) is het verschoven energieniveau E_ϕ dan met behulp van eerste-orde storingstheorie te bepalen:

$$E_\phi \approx \langle \chi_{E,\phi}^{(0)} | \hat{H} | \chi_{E,\phi}^{(0)} \rangle \approx E - \Delta [\exp(i\phi) + \exp(-i\phi)] = E - 2\Delta \cos(\phi) \quad (\Delta \in \mathbb{R}) .$$

De termen $\propto \Delta$ brengen de bijdragen in rekening die ontstaan doordat de gebonden toestand van het n^e potentiaalputje een overlap heeft met de gebonden toestanden van het $(n+1)^e$ en $(n-1)^e$ potentiaalputje. Als er tunneling mogelijk is, zodat $\Delta \neq 0$, dan is er dus geen sprake van één energie-eigenwaarde met ∞ -voudige ontaarding, maar van een

continue energieband $[E - 2|\Delta|, E + 2|\Delta|]$. Op de niet-ontaarde energie-eigenwaarden $E \pm 2\Delta$ na zijn alle energie-eigenwaarden nu 2-voudig ontaard ten gevolge van het teken van ϕ . De bandenstructuur volgt dus uit een samenspel van periodiciteit en kwantumtunneling. In hoofdstuk 3 zal het verband tussen Δ en kwantumtunneling nader worden gespecificeerd.



Uitdaging: probeer nu zelf eens te beredeneren waarom

- lager gelegen energiebanden nauwer zijn dan hoger gelegen energiebanden;
- $E_0(\phi = 0) < E_0(\phi = \pi)$ en $E_1(\phi = 0) > E_1(\phi = \pi)$ in het plaatje.

Toepassingen: bandenstructuur is op analoge wijze terug te vinden in systemen die periodieke translatie-eigenschappen hebben in meer dan één dimensie. Het speelt een essentiële rol in de beschrijving van onder andere de beweging van elektronen in metalen, atomaire excitaties in kristallen, spingolven in ferromagneten, etc.. Let wel: in de realiteit zal de periodieke atomaire keten nooit uit een oneindig aantal atomen bestaan. In dat geval

moeten de golffuncties voldoen aan een bepaalde randvoorwaarde om te garanderen dat de golffunctie verdwijnt aan de randen van het systeem of zichzelf herhaalt bij ringvormigheid. Het laatste geval is relevant voor de beschrijving van dubbele koolstofbindingen in ringvormige organische moleculen zoals benzeen. De energieband wordt dan gediscrètiseerd door het opleggen van de periodiciteitsconditie (zie opgave 8 van het werkcollege), met dien verstande dat bij een keten met zeer veel atomen (zoals in een macroscopisch rooster) de energieniveaus extreem dicht bij elkaar liggen en de onderliggende bandenstructuur zichtbaar blijft. In zulke gevallen is het zinvoller om te gaan werken met toestandsdichtheden, d.w.z. het aantal energieniveaus per eenheid van energie. Hierbij zal het niet uit blijken te maken welke randvoorwaarde er precies wordt gebruikt om de eindigheid van de zeer lange atomaire keten in rekening te brengen. Alleen aspecten die te maken hebben met de rand van het systeem (zoals oppervlaktetenspanning) zijn hier gevoelig voor.

1.6.3 Rotaties en behoud van impulsmoment

Lees eerst appendix D door waar een aantal impulsmoment-gerelateerde aspecten van de QM op een rijtje zijn gezet. Beschouw vervolgens een systeem bestaande uit één spin-0 deeltje. Pas nu op de eigenwaarden van de plaatsoperator de coördinatentransformatie

$$\vec{r} \xrightarrow{\text{rotatie}} \vec{r}' = R_n(\alpha)\vec{r} \Rightarrow \vec{r} = R_n^{-1}(\alpha)\vec{r}' = R_n(-\alpha)\vec{r}' \quad (102)$$

toe, waarbij $R_n(\alpha)$ de rotatiematrix is voor rotatie over een hoek α rond een as georiënteerd langs de eenheidsrichting \vec{e}_n . Overeenkomstig de methode beschreven in § 1.6.2 wordt nu de bijbehorende unitaire operator $\hat{U}_n(\alpha)$ afgeleid aan de hand van de definitie

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\text{rotatie}} |\psi'\rangle \equiv \hat{U}_n(\alpha)|\psi\rangle \quad \text{met} \quad \hat{U}_n(\alpha)|\vec{r}\rangle \equiv |\vec{r}'\rangle = |R_n(\alpha)\vec{r}\rangle. \quad (103)$$

Hieruit volgt dan dat

$$\begin{aligned} \langle \vec{r}' | \hat{U}_n^\dagger(\alpha) &= \langle R_n(\alpha)\vec{r} | = \langle \vec{r}' | \\ \Rightarrow \psi(\vec{r}) &= \langle \vec{r} | \psi \rangle \stackrel{(38)}{=} \langle \vec{r}' | \hat{U}_n^\dagger(\alpha) \hat{U}_n(\alpha) | \psi \rangle = \langle \vec{r}' | \psi' \rangle = \psi'(\vec{r}'). \end{aligned} \quad (104)$$

Voor een infinitesimale rotatie over een hoek $\delta\alpha$ geldt

$$\vec{r} \stackrel{(102)}{=} R_n(-\delta\alpha)\vec{r}' \stackrel{\text{op } \mathcal{O}(\delta\alpha)}{=} \vec{r}' - \delta\alpha \vec{e}_n \times \vec{r}', \quad (105)$$

zodat uit vergelijking (104) volgt dat

$$\begin{aligned} \forall_{\vec{r}', \psi} \langle \vec{r}' | \hat{U}_n(\delta\alpha) | \psi \rangle &= \psi(\vec{r}' - \delta\alpha \vec{e}_n \times \vec{r}') \stackrel{\text{op } \mathcal{O}(\delta\alpha)}{=} \psi(\vec{r}') - \delta\alpha (\vec{e}_n \times \vec{r}') \cdot \vec{\nabla} \psi(\vec{r}') \\ &= \langle \vec{r}' | \left(\hat{1} - \frac{i}{\hbar} \delta\alpha [\vec{e}_n \times \hat{\vec{r}}] \cdot \hat{\vec{p}} \right) | \psi \rangle = \langle \vec{r}' | \left(\hat{1} - \frac{i}{\hbar} \delta\alpha \vec{e}_n \cdot [\hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}] \right) | \psi \rangle \\ \Rightarrow \hat{U}_n(\delta\alpha) &\stackrel{\text{op } \mathcal{O}(\delta\alpha)}{=} \hat{1} - \frac{i}{\hbar} \delta\alpha \vec{e}_n \cdot \hat{\vec{L}}. \end{aligned} \quad (106)$$

Op grond van vergelijking (43) is de baanimpulsmomentoperator $\hat{\vec{L}}$ dus de generator van infinitesimale rotaties van een 1-deeltjessysteem in de plaatsruimte. Let wel, op $\mathcal{O}(\delta\alpha)$ commuteren de infinitesimale rotaties, maar in het algemeen commuteren opeenvolgende rotaties niet. (Voor degenen die al wat van Liegroepen weten: de rotatiegroep $SO(3)$ is een niet-Abelse groep). Dit is terug te vinden in het feit dat de afzonderlijke componenten van $\hat{\vec{L}}$ niet commuteren (zie App.D.1). Omdat de rotaties net als de ruimtetranslaties een continue groep vormen kan een eindige rotatie rond de gegeven rotatie-as worden geschreven als een oneindige serie infinitesimale rotaties:

$$\hat{U}_n(\alpha) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\hat{1} - \frac{i}{\hbar} \frac{\alpha}{N} \vec{e}_n \cdot \hat{\vec{L}} \right)^N = \exp(-i\alpha \vec{e}_n \cdot \hat{\vec{L}}/\hbar). \quad (107)$$

Dit is op triviale wijze uit te breiden naar een systeem met N spin-0 deeltjes. In dat geval hoeft $\hat{\vec{L}}$ slechts vervangen te worden door de totale-baanimpulsmomentoperator van het N -deeltjessysteem $\hat{\vec{L}} = \sum_{k=1}^N \hat{\vec{L}}_k$.

Gevolg voor het eigenwaardenspectrum van \hat{L}_z : stel $|\psi_{m_\ell}\rangle$ is een eigenfunctie van \hat{L}_z bij de eigenwaarde $m_\ell\hbar$. Onder een rotatie over een hoek 2π rond de z -as zal deze eigenfunctie transformeren overeenkomstig

$$|\psi'_{m_\ell}\rangle \stackrel{(107)}{=} \exp(-2\pi i \hat{L}_z/\hbar) |\psi_{m_\ell}\rangle = \exp(-2\pi i m_\ell) |\psi_{m_\ell}\rangle.$$

In de plaatsrepresentatie moet voor zo'n rotatie gelden dat $\psi_{m_\ell}(\vec{r}) = \psi'_{m_\ell}(\vec{r}') \stackrel{\vec{r}=\vec{r}'}{=} \psi'_{m_\ell}(\vec{r})$, omdat een ruimtelijke golffunctie enkelvoudig is. Dit legt een beperking op aan de mogelijke waarden van m_ℓ , aangezien nu is vereist dat $\exp(-2\pi i m_\ell) = 1$. Hieruit volgt onmiddellijk dat de kwantumgetallen m_ℓ geheeltallig moeten zijn (zie App.D.1).

Rotaties en de spinruimte: neem vervolgens aan dat het systeem uit één spin- s deeltje bestaat. Je zou denken dat de $(2s+1)$ -dimensionale spinruimte volstrekt niets te maken heeft met de plaatsruimte en dus ongevoelig zal zijn voor rotaties. Echter, zoals in appendix D.2 is opgemerkt is de kwantisatierichting van de spin een expliciet ruimtelijke richting. Denk hierbij aan de richting van het magneetveld in een Stern–Gerlach experiment. Een ruimtelijke rotatie verandert nu deze kwantisatierichting. Kortweg: een rotatie in de plaatsruimte heeft een indirecte werking op de spinruimte via de rotatie van de kwantisatie-as.

In de relativistische QM zal worden gedefinieerd dat een rotatie overeenkomt met een unitaire transformatie in de spinruimte met bijbehorende unitaire operator

$$\hat{U}_n^{\text{spin}}(\alpha) = \exp(-i\alpha \vec{e}_n \cdot \hat{\vec{S}}/\hbar), \quad (108)$$

waarbij $\hat{\vec{S}}$ de spinoperator is zoals we die kennen uit Stern–Gerlach experimenten. Deze spinoperator is dus de generator van infinitesimale rotaties van een 1-deeltjessysteem in

de spinruimte. In de relativistische QM is de werking van de spinoperator namelijk vastgelegd door het relativiteitsprincipe, hetgeen zegt dat alle inertiaalsystemen fysisch gezien equivalent zijn. Rotaties in de plaatsruimte worden op die manier vergezeld van een compenserende verandering in de ruimte opgespannen door de intrinsieke (d.w.z. niet-ruimtelijke) vrijheidsgraden van het systeem, zodanig dat de relativistische golfvergelijking precies dezelfde vorm heeft in beide inertiaalstelsels. Bij een bepaalde relativistische golfvergelijking hoort zo dus een bepaalde werking van de spinoperator (zie het college Kwantummechanica 3). Daarna volgt uit $\hat{S}^2 = s(s+1)\hbar^2 \hat{1}$ de vaste waarde van de spin van de deeltjes die door deze golfvergelijking worden beschreven.

Rotaties van de kwantisatie-as: beschouw een systeem bestaande uit een spin- s deeltje met $s \neq 0$ en neem als spinkwantisatie-as de z -as. De richting van deze kwantisatie-as valt samen met de richting van de verwachtingswaarde

$$\chi_{s,s}^\dagger \hat{S} \chi_{s,s} = s\hbar \vec{e}_z \quad (109)$$

voor de genormeerde spinbasisvector $\chi_{s,s}$. De term evenwijdig aan de z -as volgt rechtstreeks uit de eigenfunctiedefinitie $\hat{S}_z \chi_{s,m_s} = m_s \hbar \chi_{s,m_s}$. De afwezigheid van de x - en y -componenten volgt uit het verdwijnen van de verwachtingswaarden voor de raising- en lowering-operatoren \hat{S}_\pm uit (D.5), aangezien $\hat{S}_\pm \chi_{s,m_s} \propto \chi_{s,m_s \pm 1}$ orthogonaal is met χ_{s,m_s} . De spinvector $\chi_{s,s}$ beschrijft dus een spin- s deeltje met spinverwachtingswaarde $s\hbar$ langs de z -as. Onder de rotatie (108) gaat de spinvector $\chi_{s,s}$ over in de getransformeerde spinvector $\chi'_{s,s}$, hetgeen een spin- s deeltje beschrijft met spinverwachtingswaarde $s\hbar$ langs een andere (getransformeerde) kwantisatie-as $\vec{e}_{z'}$ gegeven door

$$s\hbar \vec{e}_{z'} \equiv \chi'_{s,s}{}^\dagger \hat{S} \chi'_{s,s} \stackrel{(108)}{=} \chi_{s,s}^\dagger \exp(i\alpha \vec{e}_n \cdot \hat{S}/\hbar) \hat{S} \exp(-i\alpha \vec{e}_n \cdot \hat{S}/\hbar) \chi_{s,s}. \quad (110)$$

Zoals in opgave 9 van het werkcollege zal worden aangetoond, zijn de spinverwachtingswaarden behorende bij $\chi'_{s,s}$ door middel van een normale 3-dimensionale rotatie verbonden met de spinverwachtingswaarden behorende bij $\chi_{s,s}$. Dus de richting van de kwantisatie-as ondergaat inderdaad een rotatie in de plaatsruimte.

Spin en rotaties over 2π : beschouw een spin- s systeem en roteer het systeem rond de kwantisatie-as (z -as) over een hoek 2π . Dan geldt voor willekeurige spinvectoren χ_s dat

$$\begin{aligned} \chi'_s &= \exp(-2\pi i \hat{S}_z/\hbar) \chi_s = \exp(-2\pi i \hat{S}_z/\hbar) \sum_{m_s=-s}^s a_{m_s} \chi_{s,m_s} = \sum_{m_s=-s}^s a_{m_s} (-1)^{2m_s} \chi_{s,m_s} \\ \Rightarrow \chi'_s &= (-1)^{2s} \chi_s. \end{aligned} \quad (111)$$

Voor halfvallige spin slaat χ_s van teken om voor rotaties over 2π rond de kwantisatie-as. Dit lijkt bizar, maar bedenk wel dat de rotaties gedefinieerd zijn in de plaatsruimte waar de golf functies weldegelijk enkelvoudig zijn (omdat m_ℓ geheeltallig is). In de spinruimte

werkt een rotatie indirect via de kwantisatie-as en vereist derhalve een fase-definitie. Voor verwachtingswaarden heeft een fasefactor echter geen gevolgen omdat de spinvectoren kwadratisch voorkomen. (Voor later: rotaties in de spinruimte worden beschreven door elementen van de groep SU(2), die een projectieve representatie vormen van de rotatiegroep SO(3). Deze representatie is tweewaardig als de spin half-tallig is).

Bovenstaande tekenomklap van de spinvectoren voor half-tallige spin is echter weldegelijk meetbaar met behulp van kwantuminterferentie. Hiertoe volstaat het om in een interferometrie-experiment met spin-1/2 neutronen (zie § 1.5) een klein deel van één van de twee bundeltrajecten bloot te stellen aan een constant magneteveld \vec{B} , zodat er spinprecessie op zal treden (zie opgave 9 van het werkcollege). Vervolgens vindt er kwantummechanische interferentie plaats als de bundels weer worden samengevoegd. Door de aanwezigheid van het magneteveld ontstaat er een expliciet faseverschil tussen de bundeltrajecten:

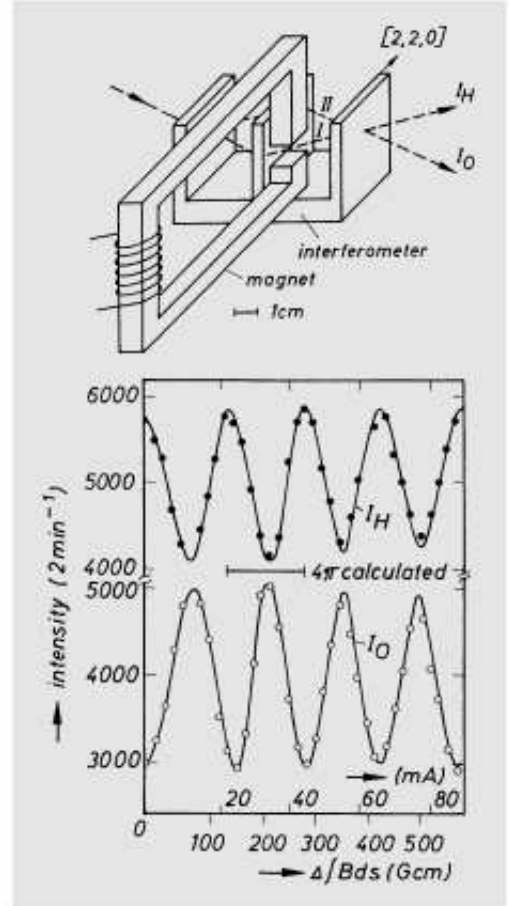
$$\Delta\varphi = \pm \frac{\gamma_n}{\hbar} |\vec{B}| T \approx \pm \frac{|e|\ell g_n}{4p} |\vec{B}|,$$

waarbij $|e|$ de eenheidslading is en $\ell M_n/p \approx T$ de tijdsduur die de neutronen met impuls p en massa M_n nodig hebben om de padlengte ℓ af te leggen waarover het magneteveld werkzaam is. Verder is gebruikt dat $\gamma_n = |e|\hbar g_n/(4M_n)$ met $g_n \approx 3.83$. Het teken \pm slaat op de twee mogelijke spincomponenten van de spin-1/2 neutronen bij kwantisatie langs het magneteveld. Door nu het magneteveld te variëren ontstaat er een interferentiepatroon met magnetische periode $8\pi p/(|e|\ell g_n)$, hetgeen in 1975 experimenteel werd bevestigd door H. Rauch et al. en S.A. Werner et al..

Het bovenstaande verband tussen rotaties en impulsmoment kan gegeneraliseerd worden voor een N -deeltjessysteem met spin. In dat geval geldt

$$\hat{U}_n(\alpha) = \prod_{k=1}^N \exp(-i\alpha \vec{e}_n \cdot \hat{L}_k/\hbar) \exp(-i\alpha \vec{e}_n \cdot \hat{S}_k/\hbar) = \exp(-i\alpha \vec{e}_n \cdot \hat{J}/\hbar). \quad (112)$$

De totale-impulsmomentoperator $\hat{J} = \sum_{k=1}^N (\hat{L}_k + \hat{S}_k)$ is de generator van infinitesimale rotaties van een veeldeeltjessysteem. Hierbij is gebruik gemaakt van het feit dat operato-



ren behorende bij verschillende deeltjes onderling commuteren en dat spinoperatoren automatisch commuteren met baanimpulsmomentoperatoren. Deze impulsmomentoperatoren genereren de werking van infinitesimale rotaties op de afzonderlijke (onderling orthogonale) plaats- en spinruimten van elk deeltje. Zo werkt \hat{L}_k op de plaatsruimte van deeltje k en \hat{S}_k op de bijbehorende spinruimte.

Symmetrie voor continue rotaties: voor een geïsoleerd systeem zonder voorkeursrichting is de ruimte isotrop, oftewel alle richtingen zijn equivalent. Denk hierbij bijvoorbeeld aan een systeem dat onder invloed staat van een centrale potentiaal $\hat{V} = V(\hat{r})$. In dat geval is de fysica behorende bij het systeem invariant onder rotaties van het systeem en is er dus sprake van rotatiesymmetrie. Zoals we in § 1.6.2 hebben gezien is dit equivalent met de eis

$$\boxed{\text{er is rotatiesymmetrie rond willekeurige richtingen} \Leftrightarrow [\hat{J}, \hat{H}] = 0} \quad (113)$$

Dan is \hat{J} een bewegingsconstante en geldt $d\langle \hat{J} \rangle / dt = 0$. In zulke situaties commuteren de operatoren \hat{H} , \hat{J}^2 en \hat{J}_z met elkaar en kunnen de eigenfuncties van \hat{H} worden gezocht tussen de gemeenschappelijke eigenfuncties van \hat{J}^2 en \hat{J}_z . Dit kan tot een substantiële vereenvoudiging van het probleem leiden: zo zal in § 1.6.5 worden getoond hoe symmetrie-argumenten kunnen worden gebruikt om storingscorrecties te vereenvoudigen. Omdat het systeem geen voorkeursrichting heeft voor de kwantisatie-as zullen de energie-eigenwaarden bovendien niet afhangen van het magnetisch kwantumgetal m_j . Dit laatste is een rechtstreeks gevolg van het feit dat ook de raising- en lowering-operatoren \hat{J}_{\pm} uit (D.5) commuteren met zowel \hat{H} als \hat{J}^2 .

In situaties met een expliciete voorkeursrichting \vec{e}_n , bijvoorbeeld ten gevolge van een constant elektrisch of magnetisch veld (zie opgaven 9 en 10 van het werkcollege), blijft alleen rotatiesymmetrie over voor rotaties rond de voorkeursrichting:

$$\boxed{\text{er is rotatiesymmetrie rond de } \vec{e}_n\text{-richting} \Leftrightarrow [\vec{e}_n \cdot \hat{J}, \hat{H}] = 0} \quad (114)$$

In dat geval is \hat{J}^2 in het algemeen geen bewegingsconstante meer, maar $\vec{e}_n \cdot \hat{J}$ is dat wel!

Kort samengevat: behoud van het totale impulsmoment van een geïsoleerd systeem in de \vec{e}_n -richting is het gevolg van de invariantie van de bijbehorende Hamilton-operator onder rotaties rond die richting. De generator van infinitesimale rotaties van een veeldeeltjes-systeem is de totale-impulsmomentoperator $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$, waarbij \hat{L} de werking genereert in de plaatsruimte en \hat{S} de overeenkomstige werking in de spinruimte.

Discrete rotatiesymmetrie: er zijn ook voorbeelden van geïsoleerde systemen die uitsluitend symmetrisch zijn onder discrete rotaties. Denk hierbij aan symmetrische kristallen dan wel

moleculen (zoals benzeen en homonucleaire twee-atomige moleculen). In zulke gevallen verwachten we een splitsing van de energieniveaus als bij een gediscretiseerde energieband (zie de opmerking over ringvormigheid in § 1.6.2). Het voorbeeld van het homonucleaire twee-atomige H₂-molecuul zal nog in hoofdstukken 2 en 4 worden besproken. De discrete rotatiesymmetrie is in dat geval wat flauw en kan net zo goed worden gezien als een symmetrie onder spiegeling in het zwaartepunt van het molecuul (zie volgende paragraaf).

1.6.4 Ruimtespiegeling en behoud van pariteit

Als laatste coördinatentransformatie beschouwen we ruimtespiegeling, dat wil zeggen spiegeling in de oorsprong van het coördinatenstelsel. Deze discrete coördinatentransformatie wordt ook wel de pariteitstransformatie genoemd:

$$\vec{r} \xrightarrow{\text{pariteit}} \vec{r}' = -\vec{r}. \quad (115)$$

In analogie met § 1.6.2 kan uit deze basisovergang de bijbehorende unitaire operator

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\text{pariteit}} |\psi'\rangle \equiv \hat{\mathcal{P}}|\psi\rangle \quad \text{met} \quad \hat{\mathcal{P}}|\vec{r}\rangle \equiv |\vec{r}'\rangle = |-\vec{r}\rangle \quad (116)$$

worden afgeleid. Voor een systeem bestaande uit één deeltje zonder spin leidt dit tot

$$\forall_{\psi} \langle \vec{r}' | \hat{\mathcal{P}} | \psi \rangle = \psi'(\vec{r}') \stackrel{\text{zie § 1.6.2}}{=} \psi(\vec{r}) = \psi(-\vec{r}'). \quad (117)$$

De pariteitsoperator $\hat{\mathcal{P}}$ is hermitisch, want

$$\begin{aligned} \forall_{\psi_1, \psi_2} \langle \psi_1 | \hat{\mathcal{P}} | \psi_2 \rangle &\stackrel{(21)}{=} \int d\vec{r} \langle \psi_1 | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \hat{\mathcal{P}} | \psi_2 \rangle \stackrel{(117)}{=} \int d\vec{r} \psi_1^*(\vec{r}) \psi_2(-\vec{r}) \\ &\stackrel{\vec{r} = -\vec{r}'}{=} \left(\int d\vec{r}' \psi_2^*(\vec{r}') \psi_1(-\vec{r}') \right)^* \stackrel{(117)}{=} \left(\int d\vec{r}' \langle \psi_2 | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | \hat{\mathcal{P}} | \psi_1 \rangle \right)^* \stackrel{(21)}{=} \langle \psi_2 | \hat{\mathcal{P}} | \psi_1 \rangle^*. \end{aligned}$$

De pariteitsoperator $\hat{\mathcal{P}}$ is unitair, want per definitie geldt

$$\hat{\mathcal{P}}^2 = \hat{1} \quad \xrightarrow{\hat{\mathcal{P}} = \hat{\mathcal{P}}^\dagger} \quad \hat{\mathcal{P}}\hat{\mathcal{P}}^\dagger = \hat{1} \quad \text{en} \quad \hat{\mathcal{P}} \text{ heeft eigenwaarden } \pm 1. \quad (118)$$

Bij de eigenwaarde $+1/-1$ spreken we van even/oneven pariteit en de bijbehorende eigenfuncties worden dan even/oneven genoemd:

even eigenfunctie	$ \psi_+\rangle : \hat{\mathcal{P}} \psi_+\rangle = + \psi_+\rangle$	$\xrightarrow{\text{plaatsrepr.}}$	$\psi_+(-\vec{r}) = \psi_+(\vec{r}),$
oneven eigenfunctie	$ \psi_-\rangle : \hat{\mathcal{P}} \psi_-\rangle = - \psi_-\rangle$	$\xrightarrow{\text{plaatsrepr.}}$	$\psi_-(-\vec{r}) = -\psi_-(\vec{r})$

(119)

Deze eigenfuncties bij verschillende eigenwaarden van de hermitische operator $\hat{\mathcal{P}}$ zijn orthogonaal, immers $\langle \psi_+ | \psi_- \rangle \stackrel{\hat{\mathcal{P}}^\dagger \hat{\mathcal{P}} = \hat{1}}{=} \langle \psi_+ | \hat{\mathcal{P}}^\dagger \hat{\mathcal{P}} | \psi_- \rangle = \langle \psi'_+ | \psi'_- \rangle \stackrel{(119)}{=} -\langle \psi_+ | \psi_- \rangle = 0$.

De pariteitsoperator $\hat{\mathcal{P}}$ is een observable, want een willekeurige toestandsfunctie $|\psi\rangle$ kan als volgt worden ontbonden in eigenfuncties van $\hat{\mathcal{P}}$:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{2}(\hat{1} + \hat{\mathcal{P}})|\psi\rangle + \frac{1}{2}(\hat{1} - \hat{\mathcal{P}})|\psi\rangle \equiv |\psi_+\rangle + |\psi_-\rangle, \quad (120)$$

hetgeen we in de plaatsrepresentatie onmiddellijk herkennen als de bekende decompositie

$$\psi(\vec{r}) \stackrel{(117)}{=} \frac{1}{2}[\psi(\vec{r}) + \psi(-\vec{r})] + \frac{1}{2}[\psi(\vec{r}) - \psi(-\vec{r})] \equiv \psi_+(\vec{r}) + \psi_-(\vec{r}).$$

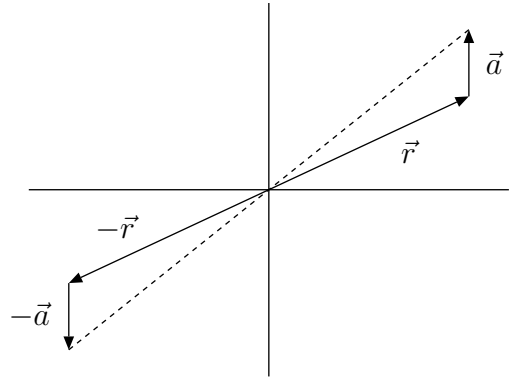
Onder pariteit transformeren de kanonieke plaats- en impulsoperatoren als volgt:

$$\boxed{\hat{r}' = \hat{\mathcal{P}} \hat{r} \hat{\mathcal{P}}^\dagger = -\hat{r}, \quad \hat{p}' = \hat{\mathcal{P}} \hat{p} \hat{\mathcal{P}}^\dagger = -\hat{p}}. \quad (121)$$

Bewijs: er geldt met behulp van de spectrale decompositie (22) dat \hat{r}' te schrijven is als

$$\hat{\mathcal{P}} \left(\int d\vec{r} \vec{r} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| \right) \hat{\mathcal{P}}^\dagger \stackrel{\hat{\mathcal{P}} = \hat{\mathcal{P}}^\dagger, (117)}{=} \int d\vec{r} \vec{r} |-\vec{r}\rangle \langle -\vec{r}| \stackrel{\vec{r} \rightarrow -\vec{r}}{=} - \int d\vec{r} \vec{r} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| \stackrel{(22)}{=} -\hat{r}.$$

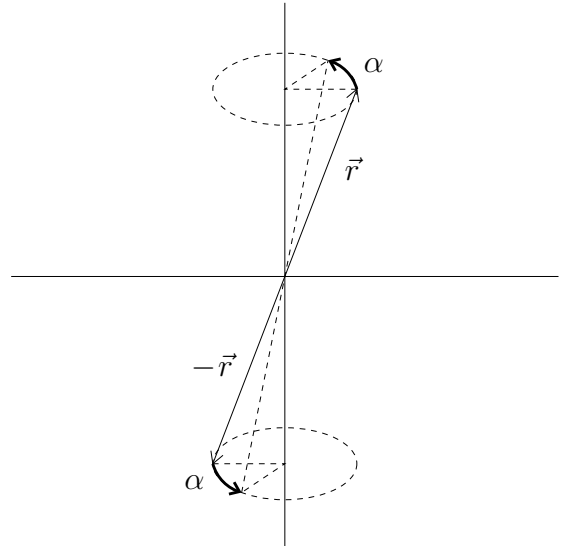
De transformatie-eigenschap van de impulsoperator volgt simpelweg uit het feit dat translatie over \vec{a} gevolgd door ruimtespiegeling hetzelfde is als ruimtespiegeling gevolgd door translatie over $-\vec{a}$. Dit houdt in dat $\hat{\mathcal{P}} \hat{U}_T(\vec{a}) = \hat{U}_T(-\vec{a}) \hat{\mathcal{P}} \stackrel{(98)}{\implies} \hat{\mathcal{P}} \hat{p} = -\hat{p} \hat{\mathcal{P}}$. Als alternatief bewijs is ook te gebruiken dat $\vec{\nabla} \rightarrow -\vec{\nabla}$ onder ruimtespiegeling.



Vervolgens wordt de spin in de beschouwing betrokken. Uit het verband tussen rotaties en de impulsmomentoperatoren kunnen we de volgende transformatie-eigenschappen afleiden:

$$\boxed{[\hat{\mathcal{P}}, \hat{J}] = 0 \stackrel{(121)}{\implies} [\hat{\mathcal{P}}, \hat{L}] = [\hat{\mathcal{P}}, \hat{S}] = 0}. \quad (122)$$

De transformatie-eigenschap van de totale impulsmomentoperator volgt rechtstreeks uit het samenspel tussen rotaties en ruimtespiegeling. Een rotatie gevolgd door ruimtespiegeling is hetzelfde als ruimtespiegeling gevolgd door dezelfde rotatie. Dit houdt automatisch in dat $\hat{\mathcal{P}} \hat{U}_n(\alpha) = \hat{U}_n(\alpha) \hat{\mathcal{P}} \stackrel{(112)}{\implies} \hat{\mathcal{P}} \hat{J} = \hat{J} \hat{\mathcal{P}}$. De afzonderlijke transformatie-eigenschap voor de baanimpulsmomentoperator volgt verder rechtstreeks uit vergelijking (121).



Even/oneven observabelen onder pariteit: bovenstaande kanonieke plaats- en impulsoperatoren zijn voorbeelden van oneven operatoren onder pariteit, terwijl de impulsmomentoperatoren voorbeelden zijn van even operatoren onder pariteit. Een observable \hat{A} heet namelijk even dan wel oneven onder pariteit als geldt

$$\hat{A}' = \hat{\mathcal{P}}\hat{A}\hat{\mathcal{P}}^\dagger = +\hat{A} \quad (\text{even}), \quad \text{dan wel} \quad \hat{A}' = \hat{\mathcal{P}}\hat{A}\hat{\mathcal{P}}^\dagger = -\hat{A} \quad (\text{oneven}). \quad (123)$$

De matricelementen van zulke observabelen ten opzichte van de pariteitseigenfuncties voldoen dan aan pariteits-selectieregels, die van groot belang zijn in de spectroscopie:

$$\boxed{\begin{aligned} \langle \psi_+ | \hat{A} | \psi_- \rangle = \langle \psi_- | \hat{A} | \psi_+ \rangle = 0 & \quad \text{als } \hat{A} \text{ even is onder pariteit,} \\ \langle \psi_+ | \hat{A} | \psi_+ \rangle = \langle \psi_- | \hat{A} | \psi_- \rangle = 0 & \quad \text{als } \hat{A} \text{ oneven is onder pariteit.} \end{aligned}} \quad (124)$$

Bewijs: $\langle \psi_+ | \hat{A} | \psi_- \rangle \stackrel{\hat{\mathcal{P}}^\dagger \hat{\mathcal{P}} = \hat{1}}{=} \langle \psi_+ | \hat{\mathcal{P}}^\dagger \hat{\mathcal{P}} \hat{A} \hat{\mathcal{P}}^\dagger \hat{\mathcal{P}} | \psi_- \rangle = \langle \psi'_+ | \hat{A}' | \psi'_- \rangle \stackrel{(119), \hat{A}' = \hat{A}}{=} -\langle \psi_+ | \hat{A} | \psi_- \rangle = 0$.
Het bewijs voor de tweede selectieregel gaat volledig analoog.

Dit alles laat zich op triviale wijze generaliseren tot een N -deeltjessysteem met of zonder spin. De conditie voor pariteitssymmetrie is dan als volgt te formuleren:

$$\boxed{\text{er is sprake van pariteitssymmetrie} \Leftrightarrow [\hat{\mathcal{P}}, \hat{H}] = 0}. \quad (125)$$

Dit is een voorbeeld van een puur discrete symmetrie, in tegenstelling tot de discrete versies van continue symmetrieën die we in § 1.6.2 en § 1.6.3 hebben gezien. Bij pariteitssymmetrie is $\hat{\mathcal{P}}$ dus een bewegingsconstante, is \hat{H} even onder pariteit en zijn \hat{H} en $\hat{\mathcal{P}}$ commensurabel. Let wel: de behouden grootheid $\langle \hat{\mathcal{P}} \rangle$ heeft geen klassiek analogon.

Kort samengevat: behoud van pariteit van een geïsoleerd systeem is het gevolg van de invariantie van de bijbehorende Hamilton-operator onder ruimtespiegeling.

Dit geldt voor de meeste atomaire/nucleaire systemen, tenzij de zogenaamde zwakke wisselwerkingen een rol spelen (zoals in het β -verval $n \rightarrow p e^- \bar{\nu}_e$). In tegenstelling tot elektromagnetische en sterke wisselwerkingen zijn de zwakke wisselwerkingen namelijk gevoelig voor het feit dat de pariteitstransformatie een rechtshandig coördinatenstelsel verandert in een linkshandig coördinatenstelsel.

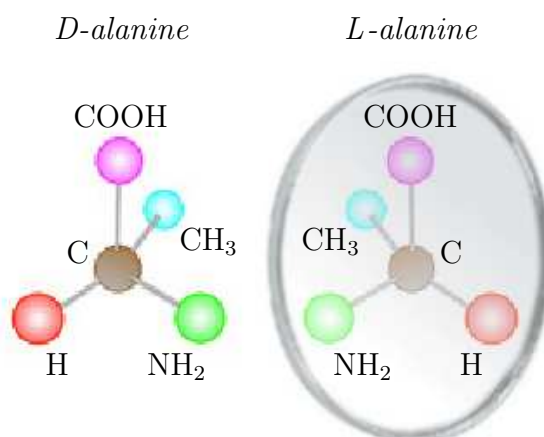
Pariteitssymmetrie en niet-ontaarde energie-eigenwaarden: beschouw een geïsoleerd systeem met pariteitssymmetrie. Als $|\psi_n\rangle$ een energie-eigenfunctie is bij de niet-ontaarde energie-eigenwaarde E_n , dan is $|\psi_n\rangle$ ook een pariteitseigenfunctie.

Bewijs: de getransformeerde eigenfunctie $\hat{\mathcal{P}}|\psi_n\rangle$ is een eigenfunctie van \hat{H} bij dezelfde eigenwaarde E_n , want $\hat{H}\hat{\mathcal{P}}|\psi_n\rangle \stackrel{(125)}{=} \hat{\mathcal{P}}\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n\hat{\mathcal{P}}|\psi_n\rangle$. Omdat de eigenwaarde E_n niet ontaard is moet dus gelden dat $\hat{\mathcal{P}}|\psi_n\rangle = \text{constante} * |\psi_n\rangle$, zodat $|\psi_n\rangle$ automatisch ook een pariteitseigenfunctie is (zie opgave 3 van het werkcollege).

Een direct gevolg hiervan is dat er pariteits-selectieregels van het type $\langle \psi_n | \hat{r}^2 | \psi_n \rangle = 0$ moeten gelden. Dit zal met name van belang zijn bij de bespreking van absorptie en emissie van straling door pariteitssymmetrische kwantummechanische systemen.

Pariteitssymmetrie en ontaarde energie-eigenwaarden: in het geval van ontaarde energie-eigenwaarden hoeft een willekeurige energie-eigenfunctie niet tegelijkertijd een pariteitseigenfunctie te zijn. Dit kan dan leiden tot het verschijnsel van symmetriebreking, waarbij de grondtoestand van een symmetrisch systeem zelf asymmetrisch is.

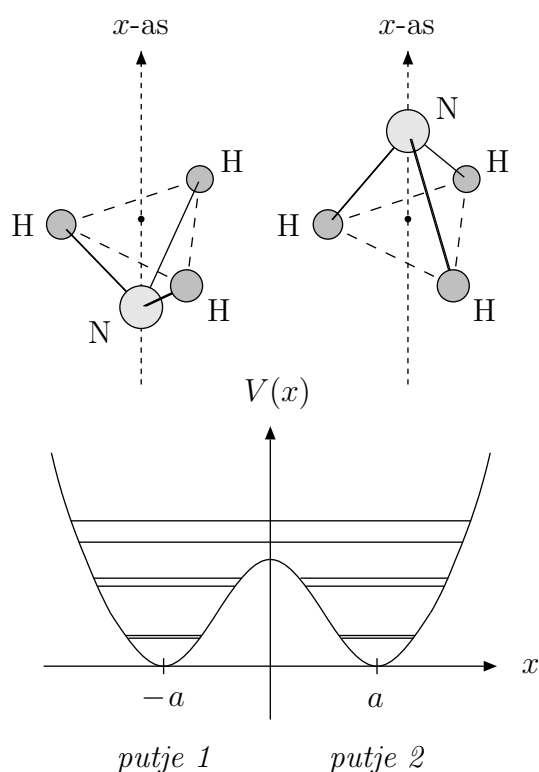
Er zijn verschillende voorbeelden hiervan in de natuur, behorende bij allerlei symmetrieën: de richting van de magnetisatie van een ferromagneet (vaste-stoffysica), het Higgs mechanisme voor massageneratie (hoge-energiefysica), de configuratie waarin chemische groepen gebonden zijn aan een asymmetrisch atoom in bepaalde optische isomeren (chemie), etc.. In het geval van de optische isomeren is de pariteitssymmetrie gebroken, waardoor de beschouwde moleculen niet gelijk zijn aan hun spiegelbeeld, zoals het aminozuur alanine in nevenstaand plaatje.



Een asymmetrisch koolstofatoom

De NH₃-maser (deel 1): implicaties van pariteitssymmetrie

Een voorbeeld van de verschillende aspecten van pariteit wordt gegeven door het NH₃-molecuul. Dit molecuul heeft een piramidevorm, met twee evenwichtsposities voor het N-atoom ten opzichte van het vlak van H-atomen. Bekijk dit systeem nu als 1-dimensionaal systeem in de positie van het N-atoom. De bijbehorende x -as loopt door het N-atoom en staat loodrecht op het vlak van de drie H-atomen. Langs de x -as heeft de potentiaal van het systeem de vorm van een symmetrische dubbele potentiaalput, zodat er sprake is van een 1-dimensionaal systeem met pariteitssymmetrie, d.w.z. $[\hat{\mathcal{P}}, \hat{H}] = 0$. Dit systeem vertoont sterke overeenkomsten met het systeem uit § 1.6.2 dat aanleiding gaf tot de banden-



structuur, met dien verstande dat er nu slechts twee potentiaalputjes zijn en de energie-eigenfuncties gezocht kunnen worden tussen de pariteitseigenfuncties. Afzonderlijk hebben de potentiaalputjes een grondtoestandsenergie E_0 die onder de eindige barrière $V(0)$ ligt. De bijbehorende genormeerde eigenfuncties worden aangegeven met $|\psi_{E_0,1}\rangle$ en $|\psi_{E_0,2}\rangle$, waarbij $\psi_{E_0,1}(x) = \psi_{E_0,2}(-x)$. We gaan nu op zoek naar de echte eigenfuncties van \hat{H} voor de laagstenergetische gebonden toestanden. Hierbij moet wederom kwantumtunneling tussen beide potentiaalputjes in rekening worden gebracht. In analogie met het bandenstructuurvoorbeeld passen we weer eerste-orde storings-theorie toe met als genormeerde ongestoorde energie-eigenfuncties de pariteitseigenfuncties

$$|\chi_{E_0,\pm}^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\mathcal{N}_{E_0,\pm}}} \left(|\psi_{E_0,1}\rangle \pm |\psi_{E_0,2}\rangle \right).$$

In deze benadering vinden we voor de verschoven laagstenergetische energie-eigenwaarden:

$$\begin{aligned} E_S &\approx \langle \chi_{E_0,+}^{(0)} | \hat{H} | \chi_{E_0,+}^{(0)} \rangle \approx E_0 - \Delta \\ E_A &\approx \langle \chi_{E_0,-}^{(0)} | \hat{H} | \chi_{E_0,-}^{(0)} \rangle \approx E_0 + \Delta \end{aligned} \quad (\Delta > 0).$$

Door kwantumtunneling is de tweevoudige ontarding van het laagste energieniveau opgeheven, zoals in het plaatje op pagina 46 is afgebeeld. De opsplitsing is echter wel relatief zwak omdat de tunnelingsparameter Δ klein is: $E_A - E_S \approx 0.0001 \text{ eV}$ (zie Hst. 3 voor meer details). De twee vlak bij elkaar gelegen energieniveaus zijn nu niet meer ontard, zodat de bijbehorende energie-eigenfuncties volgens het argument op pagina 54 een expliciete pariteit moeten hebben! Onze keuze $|\chi_{E_0,\pm}^{(0)}\rangle$ voor de ongestoorde energie-eigenfuncties was dan ook de juiste (zie § 1.6.5).

Stel nu dat het systeem op tijdstip $t = 0$ wordt beschreven door de toestandsfunctie $|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\chi_{E_0,+}^{(0)}\rangle + |\chi_{E_0,-}^{(0)}\rangle) \approx |\psi_{E_0,1}\rangle$, zodat het N-atoom effectief in potentiaalputje 1 zit. Zoals in opgave 4 van het werkcollege is aangetoond zal er dan een oscillatie gaan optreden tussen de toestanden $|\psi_{E_0,1}\rangle$ en $|\psi_{E_0,2}\rangle$ met een frequentie $\nu = (E_A - E_S)/h = 24 \text{ GHz}$ in het microgolfbereik. In 1954 gebruikte C.H. Townes dit 2-niveausysteem voor de ontwikkeling van de eerste maser (zie Hst. 4). Tevens werd het als frequentiestandaard gebruikt in atomaire klokken en radarsystemen.

Opmerking: voor $V(0) \rightarrow \infty$ verdwijnt Δ en zijn E_A en E_S ontard. Elke lineaire combinatie van $|\psi_{E_0,1}\rangle$ en $|\psi_{E_0,2}\rangle$ leidt dan tot een stationaire toestand en is derhalve stabiel. De optische isomeren op pagina 55 vallen in zeer goede benadering in deze categorie.

1.6.5 Symmetrieën en tijdsafhankelijke storingstheorie

De realiteit van de QM is dat de meeste, fysisch relevante systemen niet exact zijn op te lossen. Veelal moet dan ook de toevlucht worden genomen tot benaderingsmethoden om tot zinvolle kwantummechanische uitspraken te komen. Een tweetal voorbeelden hiervan

hebben we al gezien in het voorgaande bij de afleiding van de bandenstructuur en bij het voorbeeld van het NH_3 -molecuul. In het college Kwantummechanica 1 is de zogenaamde tijdsonafhankelijke storingstheorie behandeld voor geïsoleerde systemen. Met deze benaderingsmethode kan worden onderzocht hoe discrete energieniveaus (gebonden toestanden) en bijbehorende energie-eigenfuncties veranderen onder invloed van een zwakke tijdsonafhankelijke storing van het systeem. Het type systeem waarvoor deze benaderingsmethode bedoeld is heeft een Hamilton-operator van de volgende vorm:

$$\boxed{\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \equiv \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad \text{met} \quad \partial \hat{H} / \partial t = 0 \quad \text{en} \quad \lambda \in \mathbb{R} \text{ klein}}. \quad (126)$$

De operator \hat{H}_0 wordt de ongestoorde Hamilton-operator van het systeem genoemd en heeft de eigenschap dat de bijbehorende ongestoorde eigenwaardenvergelijking

$$\hat{H}_0 |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (127)$$

exact (dan wel makkelijker) is op te lossen. De oplossingen van deze ongestoorde eigenwaardenvergelijking worden logischerwijze de ongestoorde energie-eigenwaarden en ongestoorde energie-eigenfuncties genoemd. De storing $\hat{V} = \lambda \hat{H}_1$ is zodanig zwak dat een expansie kan worden uitgevoerd in machten van de interactiesterke λ .

Laat $\{|\psi_{ks}^{(0)}\rangle, s = 1, \dots, \alpha_k\}$ een orthonormale basis zijn van eigenfuncties bij de discrete (en mogelijkkerwijze deels continue) ongestoorde energie-eigenwaarden $E_k^{(0)}$ met α_k -voudige ontaarding. We zijn nu geïnteresseerd in een discreet energieniveau $E_n^{(0)}$, waarvan de bijbehorende α_n -dimensionale eigenruimte wordt opgespannen door de orthonormale basis $\{|\psi_{nr}^{(0)}\rangle, r = 1, \dots, \alpha_n\}$. De oplossingen van de echte eigenwaardenvergelijking

$$\hat{H} |\psi_{nr}\rangle = E_{nr} |\psi_{nr}\rangle \quad (128)$$

kunnen dan worden geschreven als een storingsreeks, d.w.z. een machtreeks in λ . Hierbij wordt gebruikt dat voor λ -waarden die klein genoeg zijn E_{nr} dichter bij $E_n^{(0)}$ komt te liggen dan bij enig ander ongestoord energieniveau $E_{k \neq n}^{(0)}$, oftewel

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} E_{nr} = E_n^{(0)}. \quad (129)$$

Vandaar dat de methode alleen werkt voor discrete energieniveaus. De benadering bestaat er vervolgens uit dat de storingsreeks al na een paar termen wordt afgekapt. Dit is natuurlijk slechts zinvol als de storingsreeks al na een paar termen een goede benadering oplevert. Bovendien zullen ook de energie-eigenfuncties moeten convergeren naar de desbetreffende ongestoorde energie-eigenfuncties in de limiet $\lambda \rightarrow 0$. Dit kan inhouden dat er voor een ontaard ongestoord energieniveau $E_n^{(0)}$ een nieuwe keuze nodig is voor de orthonormale basis van de bijbehorende eigenruimte waarop de storingsreeks wordt gebaseerd!

Dat dit mag volgt uit een lineaire-algebra concept: binnen de eigenruimte behorende bij een ontaarde eigenwaarde zijn alle vectoren automatisch eigenvectoren, zodat de orthonormale basis in deze eigenruimte vrij te kiezen is!

Het ontaardingsprobleem in zijn simpelste vorm: beschouw een systeem met een 2-voudig ontaard ongestoord energieniveau $E_n^{(0)}$ en een volledige Hamilton-operator die de volgende vorm heeft in de bijbehorende 2-dimensionale eigenruimte (zie het NH_3 -voorbeeld):

$$H = \begin{pmatrix} E_n^{(0)} & \lambda \\ \lambda & E_n^{(0)} \end{pmatrix}.$$

Voor alle waarden van λ worden de energie-eigenvectoren bij de energie-eigenwaarden $E_n^{(0)} \pm \lambda$ gegeven door $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix}$, zodat er geen convergentie kan plaatsvinden naar andere ongestoorde eigenvectoren zoals de voor de hand liggende basisvectoren $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ en $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$.

Resumerend moet het volgende worden gedaan om tijdsafhankelijke storingstheorie toe te kunnen passen op een ongestoord discreet energieniveau $E_n^{(0)}$ met α_n -voudige ontaarding:

- diagonaliseer de $\alpha_n \times \alpha_n$ storingsmatrix $\langle \psi_{ns}^{(0)} | \hat{V} | \psi_{nr}^{(0)} \rangle \equiv V_{ns, nr}$;
- de orthonormale set eigenvectoren $\{ |\chi_{nr}^{(0)}\rangle, r = 1, \dots, \alpha_n \}$ van deze matrix moeten worden gebruikt als correct startpunt voor storingstheorie, terwijl de bijbehorende eigenwaarden $\{ \langle \chi_{nr}^{(0)} | \hat{V} | \chi_{nr}^{(0)} \rangle, r = 1, \dots, \alpha_n \}$ de eerste-orde storingsbijdragen tot de energie representeren;

- dit geeft:
$$E_{nr} = E_n^{(0)} + \langle \chi_{nr}^{(0)} | \hat{V} | \chi_{nr}^{(0)} \rangle + \sum_{k \neq n} \sum_{s=1}^{\alpha_k} \frac{|\langle \psi_{ks}^{(0)} | \hat{V} | \chi_{nr}^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \dots$$

$$\equiv E_n^{(0)} + \Delta E_{nr}^{(1)} + \Delta E_{nr}^{(2)} + \dots, \quad (130)$$

$$|\psi_{nr}\rangle = |\chi_{nr}^{(0)}\rangle + \sum_{k \neq n} \sum_{s=1}^{\alpha_k} \frac{\langle \psi_{ks}^{(0)} | \hat{V} | \chi_{nr}^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\psi_{ks}^{(0)}\rangle + \dots. \quad (131)$$

Uit deze storingsreeksen zijn een aantal eigenschappen onmiddellijk af te lezen:

- De storing \hat{V} mengt de ongestoorde eigenfuncties, aangezien aan $|\chi_{nr}^{(0)}\rangle$ expliciete componenten langs $|\psi_{k \neq n, s}^{(0)}\rangle$ worden toegevoegd.
- De eerste-orde storingsbijdragen tot de energie worden gegeven in termen van specifieke verwachtingswaarden van de storing \hat{V} .
- Iedere tweede-orde storingsbijdrage tot de energie is op te vatten als twee successieve eerste-orde transitie, waarbij het systeem $|\chi_{nr}^{(0)}\rangle$ verlaat, onder invloed van \hat{V} in de

intermediaire toestand $|\psi_{k \neq n, s}^{(0)}\rangle$ terecht komt en uiteindelijk weer terugvalt in $|\chi_{nr}^{(0)}\rangle$. De overgang naar de intermediaire toestand $|\psi_{k \neq n, s}^{(0)}\rangle$ gaat gepaard met een gewicht $|\langle \psi_{ks}^{(0)} | \hat{V} | \chi_{nr}^{(0)} \rangle| / (E_n^{(0)} - E_k^{(0)})$ dat klein moet zijn wil storingstheorie zinvol zijn.

- Als $E_n^{(0)} < E_k^{(0)}$, dan is de tweede-orde energiecorrectie t.g.v. $|\psi_{k \neq n, s}^{(0)}\rangle$ negatief.
- Als $E_n^{(0)} > E_k^{(0)}$, dan is de tweede-orde energiecorrectie t.g.v. $|\psi_{k \neq n, s}^{(0)}\rangle$ positief.

Dit heeft tot gevolg dat de energieniveaus $E_n^{(0)}$ en $E_{k \neq n}^{(0)}$ de neiging hebben elkaar af te stoten. Verder zien we dat $\underline{\Delta E_{nr}^{(2)}}$ negatief is voor de grondtoestand van het systeem. Zoals in hoofdstuk 4 zal worden aangetoond, leidt dit laatste fenomeen er bijvoorbeeld toe dat de Van der Waals-kracht attractief is.

Opmerking: de bovenstaande procedure werkt mits \hat{V} de α_n -voudige ontaarding volledig opheft, zodat $\Delta E_{ns}^{(1)} \neq \Delta E_{nr}^{(1)}$ als $s \neq r$. Als dat niet het geval is, dan is het mogelijk dat het diagonalisatieprocédé op tweede orde zal moeten worden herhaald. Gelukkig is er ook een manier om dit soort diagonalisatiecomplicaties zoveel mogelijk te omzeilen.

Goede kwantumgetallen: als vanaf het begin geldt dat $\langle \psi_{ks}^{(0)} | \hat{V} | \psi_{nr}^{(0)} \rangle = 0$ als $s \neq r$, dan speelt de ontaarding ten gevolge van het kwantumgetal r geen enkele rol, ongeacht of \hat{V} de ontaarding opheft of niet. We spreken in dat geval van een goed kwantumgetal en we zeggen dat de toestanden $|\psi_{k, s \neq r}^{(0)}\rangle$ en $|\psi_{nr}^{(0)}\rangle$ niet door de storing worden gemengd. Deze situatie treedt op als de ongestoorde energie-eigenfuncties tevens simultane eigenfuncties zijn van een complete set observabelen die zowel met \hat{H}_0 als \hat{V} commuteren.

Bewijs: beschouw voor het gemak het geval waarbij er één observabele \hat{A} is die zowel met \hat{H}_0 als \hat{V} commuteert. Verder geldt dat de ongestoorde energie-eigenfuncties $\{|\psi_{ks}^{(0)}\rangle\}$ simultane eigenfuncties zijn van \hat{H}_0 en \hat{A} , zodanig dat $\hat{A}|\psi_{ks}^{(0)}\rangle = s|\psi_{ks}^{(0)}\rangle$. De observabele \hat{A} legt de ontaarding van de ongestoorde energie-eigenwaarden $E_k^{(0)}$ dus volledig vast. De ongestoorde eigenfuncties bij het ongestoorde discrete energieniveau $E_n^{(0)}$ worden dan niet meer door de storing gemengd (zie opgave 3 van het werkcollege), aangezien

$$0 = \langle \psi_{ks}^{(0)} | [\hat{V}, \hat{A}] | \psi_{nr}^{(0)} \rangle = \langle \psi_{ks}^{(0)} | (\hat{V}\hat{A} - \hat{A}\hat{V}) | \psi_{nr}^{(0)} \rangle = (r - s) \langle \psi_{ks}^{(0)} | \hat{V} | \psi_{nr}^{(0)} \rangle$$

$$\Rightarrow \langle \psi_{ks}^{(0)} | \hat{V} | \psi_{nr}^{(0)} \rangle = 0 \quad \text{als } s \neq r.$$

Hiermee is de storingsmatrix automatisch diagonaal geworden en kan er zelfs op hogere orde in storingstheorie geen menging optreden via een overgang naar een intermediaire toestand $|\psi_{k \neq n, s}^{(0)}\rangle$, omdat nog steeds geldt dat $\langle \psi_{nt}^{(0)} | \hat{V} | \psi_{k \neq n, s}^{(0)} \rangle \langle \psi_{k \neq n, s}^{(0)} | \hat{V} | \psi_{nr}^{(0)} \rangle = 0$ als $t \neq r$.

Goede kwantumgetallen spelen een belangrijke rol bij het vereenvoudigen van storingsreeksen voor atomaire systemen, die over het algemeen een grote mate van ontaarding hebben. Zulke systemen hebben ook een grote mate van symmetrie, zodat de bijbehorende operatoren kunnen worden gebruikt om een geschikte simultane basis te vinden. We hebben in

feite al gebruik gemaakt van deze methode toen we de ongestoorde eigenfuncties uitkozen bij de afleiding van de bandenstructuur (Bloch-golven, gebaseerd op roostertranslatiesymmetrie) en bij het voorbeeld van het NH_3 -molecuul (pariteitseigenfuncties, gebaseerd op pariteitssymmetrie). Natuurlijk laat niet elk storingsprobleem zich zo makkelijk diagonaliseren. Symmetrieën kunnen een storingsprobleem meestal wel reduceren tot de diagonalisatie van een simpele matrix, aangezien in deze matrix alleen die ontarding relevant is die het gevolg is van de (slechte) kwantumgetallen behorende bij niet met \hat{V} commuterende observabelen.

1.6.6 Een tweetal storingsvoorbeelden voor 1-elektron atomen

Als voorbeeld van het gebruik van symmetrieën ter vereenvoudiging van storingsberekeningen beschouwen we een ongestoord 1-elektron atoom. Een 1-elektron atoom bestaat uit een kern met massa M en ladingsgetal Z , hetgeen gelijk is aan het aantal protonen met lading $+|e|$ in de kern. Het atoom bevat verder één elektron met een massa $m_e \ll M$ en lading $-|e|$. Omdat de kern zoveel zwaarder is dan het elektron zal het zwaartepunt van het systeem nagenoeg samenvallen met de positie van de kern. In de beweging van dit zwaartepunt zijn we hier niet geïnteresseerd. We zijn wel geïnteresseerd in gebonden toestanden en de daarmee samenhangende relatieve coördinaat \vec{r} . Zoals bekend uit de klassieke mechanica hoort bij de relatieve coördinaat de zogenaamde gereduceerde massa

$$\mu = \frac{m_e M}{m_e + M} \approx m_e, \quad (132)$$

zodat de beweging van de relatieve coördinaat nagenoeg identiek is aan de beweging van een elektron onder invloed van een krachtcentrum in de oorsprong. De ongestoorde Hamilton-operator waarmee we gaan werken wordt dan gegeven door

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V_0(\hat{r}), \quad \text{met} \quad V_0(r) = -\frac{Z\alpha\hbar c}{r} \equiv -\frac{Z\alpha\hbar c}{|\vec{r}|}. \quad (133)$$

De operator \hat{p} is de impulsoperator van het elektron. De centrale potentiaal $V_0(r)$ is de Coulomb-potentiaal ten gevolge van de ladingen van de kern en het elektron. De constante

$$\alpha \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx 1/137 \quad (134)$$

wordt de fijnstructuurconstante genoemd en c staat voor de lichtsnelheid in vacuüm.

Deze ongestoorde Hamilton-operator is symmetrisch onder pariteit, onder rotaties van de relatieve coördinaat en ook afzonderlijk onder rotaties in de spinruimte van het elektron. Translatiesymmetrie is niet zo interessant hier omdat het moet gelden voor het volledige systeem inclusief het zwaartepunt, hetgeen leidt tot de alombekende uitspraak dat de totale impuls van het zwaartepunt behouden is. De pariteitssymmetrie volgt uit de transformatieregels (121) voor de impuls- en plaatsoperatoren, omdat $\hat{p}'^2 = (-\hat{p})^2 = \hat{p}^2$ en $\hat{r}' = \hat{r}$.

De rotatiesymmetrie in de spinruimte van het elektron is triviaal, aangezien \hat{H}_0 niet op de spinruimte werkt en dus commuteert met de elektron-spinoperator \hat{S} die de rotaties genereert in de spinruimte. De rotatiesymmetrie in de plaatsruimte volgt uit het feit dat de bijbehorende generator \hat{L} commuteert met \hat{r} , op grond van vergelijking (D.8), en met de kinetische-energie operator $\propto \hat{p}^2$.

Bewijs voor de laatste bewering:
$$[\hat{p}^2, \hat{L}_z] \stackrel{(D.6)}{=} [\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2, \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x] \stackrel{(33),(36)}{=} [\hat{p}_x^2, \hat{x}] \hat{p}_y - [\hat{p}_y^2, \hat{y}] \hat{p}_x \stackrel{(33),(36)}{=} -2i\hbar \hat{p}_x \hat{p}_y + 2i\hbar \hat{p}_y \hat{p}_x = 0.$$

De bewijzen voor \hat{L}_x en \hat{L}_y gaan volledig analoog.

We weten nu dus dat voor de ongestoorde energie-eigenfuncties de simultane eigenfuncties van de (complete set) commensurabele operatoren \hat{H}_0 , \hat{L}^2 , $\hat{\mathcal{P}}$, \hat{L}_z , \hat{S}^2 en \hat{S}_z gebruikt kunnen worden. Voor discrete (gebonden) toestanden worden deze simultane ongestoorde eigenfuncties door de zogenaamde spin-baan functies $\{|\psi_{nlm_\ell m_s}^{(0)}\rangle\}$ gegeven:

$$\begin{aligned} \text{golffunctie :} \quad \psi_{nlm_\ell m_s}^{(0)}(\vec{r}, \sigma) &\equiv \psi_{nlm_\ell}(\vec{r}) \chi_{\frac{1}{2}, m_s}, & (135) \\ \text{eigenwaarden :} \quad \hat{H}_0 &\rightarrow E_n^{(0)} = -\frac{1}{2} m_e c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} & (n = 1, 2, \dots), \\ \hat{L}^2 &\rightarrow \ell(\ell + 1)\hbar^2 \quad \text{en} \quad \hat{\mathcal{P}} &\rightarrow (-1)^\ell & (\ell = 0, 1, \dots, n-1), \\ \hat{L}_z &\rightarrow m_\ell \hbar & (m_\ell = -\ell, \dots, \ell), \\ \hat{S}^2 &\rightarrow 3\hbar^2/4 \quad \text{en} \quad \hat{S}_z &\rightarrow m_s \hbar & (m_s = \pm 1/2). \end{aligned}$$

De ongestoorde discrete energieniveaus $E_n^{(0)}$ zijn $2n^2$ -voudig ontaard, waarbij de ontaarding volledig wordt vastgelegd door de kwantumgetallen ℓ , m_ℓ en m_s .

Storingscorrectie 1: de spin-baan koppeling. De eerste storing die we gaan bekijken is het gevolg van een relativistische beschrijving van het elektron. Aan bovenstaande niet-relativistische Hamilton-operator moeten dan een aantal relativistische correcties worden toegevoegd (zie het college Kwantummechanica 3). Voor niet-relativistische snelheden \vec{v} van het elektron kan een expansie worden uitgevoerd in machten van $\vec{v}^2/c^2 \ll 1$. Op eerste orde in deze expansie is de zogenaamde spin-baan koppeling

$$\boxed{\hat{V}_{so} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \mathcal{V}(\hat{r}) \hat{L} \cdot \hat{S}, \quad \text{met} \quad \mathcal{V}(r) = \frac{1}{r} \frac{dV_0(r)}{dr} = \frac{Z\alpha\hbar c}{r^3}} \quad (136)$$

het meest markant. Deze spin-baan koppeling beschrijft de interactie tussen het intrinsiek magnetisch dipoolmoment van het elektron (t.g.v. de spin) en het interne magneetveld van het atoom (t.g.v. het baanimpulsmoment van het elektron). Deze interactie werkt op de spinruimte van het elektron, zodat \hat{V}_{so} niet meer commuteert met \hat{L}_z en \hat{S}_z afzonderlijk. Wel commuteert \hat{V}_{so} nog steeds met \hat{L}^2 , $\hat{\mathcal{P}}$ en \hat{S}^2 , zodat spin-baan functies met

verschillende ℓ -waarden niet door de storing worden gemengd. De storingsmatrix moet nu dus in principe worden gediagonaliseerd binnen de $2(2\ell+1)$ -dimensionale deelruimte opgespannen door de spin-baan functies met vaste waarden voor n en ℓ . Dit klinkt erger dan het is, want we kunnen gebruik maken van het feit dat de storing wel symmetrisch is onder rotaties. Immers

$$\hat{L} \cdot \hat{S} = \frac{1}{2} ([\hat{L} + \hat{S}]^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) = \frac{1}{2} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) \quad (137)$$

commuteert met de componenten van de totale-impulsmomentoperator $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$. De diagonalisatie van de storingsmatrix is op triviale wijze te verwezenlijken door de spin-baan functies te vervangen door de nieuwe (correcte) set simultane eigenfuncties $\{|\psi_{n\ell jm_j}^{(0)}\rangle\}$ van \hat{H}_0 , \hat{L}^2 , \hat{P} , \hat{S}^2 , \hat{J}^2 en \hat{J}_z bij de eigenwaarden $E_n^{(0)}$, $\ell(\ell+1)\hbar^2$, $(-1)^\ell$, $3\hbar^2/4$, $j(j+1)\hbar^2$ en $m_j\hbar$. Het bereik van de kwantumgetallen wordt gegeven door (135) alsmede

$$j \stackrel{(D.27)}{=} \begin{cases} 1/2 & \text{als } \ell = 0 \\ \ell \pm 1/2 & \text{als } \ell \neq 0 \end{cases} \quad \text{en} \quad m_j = -j, \dots, j. \quad (138)$$

Omdat de nieuwe storingsmatrix diagonaal is worden de eerste-orde storingsbijdragen tot de energie gegeven door

$$\begin{aligned} \Delta E_{n\ell j}^{SO} &= \frac{1}{4m_e^2 c^2} \langle \psi_{n\ell jm_j}^{(0)} | \mathcal{V}(\hat{r}) (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) | \psi_{n\ell jm_j}^{(0)} \rangle \\ &= \frac{Z\alpha\hbar^3}{4m_e^2 c} [j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4] \langle \hat{r}^{-3} \rangle_{n\ell jm_j}, \end{aligned}$$

waarbij

$$\langle \hat{r}^{-k} \rangle_{n\ell jm_j} \equiv \langle \psi_{n\ell jm_j}^{(0)} | \hat{r}^{-k} | \psi_{n\ell jm_j}^{(0)} \rangle.$$

Na wat rekenwerk wordt als eindresultaat verkregen dat

$$\Delta E_{n\ell j}^{SO} = -E_n^{(0)} \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left[\frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4}{\ell(\ell+1)} \frac{n}{2\ell+1} (1 - \delta_{\ell 0}) \right], \quad (139)$$

zie bijvoorbeeld formule [6.64] in “Introduction to Quantum Mechanics” van D.J. Griffiths.

Opmerking: spin-baan koppelingen komen ook voor in de kernfysica, waar ze een centrale rol spelen in het schillenmodel voor atoomkernen. De effecten zijn daar echter wel een stuk ingrijpender dan de correcties die we hier hebben gevonden.

Storingscorrectie 2: het anomale Zeeman-effect. Plaats het 1-elektron atoom vervolgens in een zwak homogeen magneetveld $\vec{B} = B\vec{e}_z$. Dit geeft aanleiding tot een additionele tijdsafhankelijke interactie $-\hat{M} \cdot \vec{B}$ ten gevolge van het totale magnetische dipoolmoment \hat{M} van het elektron (zie Hst. 7). De uiteindelijke totale storing wordt dan

$$\hat{V} = \hat{V}_{SO} + \hat{V}_Z, \quad \text{met} \quad \hat{V}_Z = -B\hat{M}_z = \frac{|e|\mathcal{B}}{2m_e} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) \equiv \frac{\mu_B \mathcal{B}}{\hbar} (\hat{J}_z + \hat{S}_z), \quad (140)$$

waarbij $\mu_B \approx 5.79 \times 10^{-5} \text{ eV}/T$ het Bohr-magneton wordt genoemd. Als ongestoorde energie-eigenfuncties gebruiken we wederom $\{|\psi_{nljm_j}^{(0)}\rangle\}$. Vanwege de expliciete voorkeursrichting (z -richting), geïntroduceerd door het externe magneetveld, is de storing \hat{V} niet meer invariant onder willekeurige rotaties. Zoals in §1.6.3 is aangegeven blijft slechts rotatiesymmetrie over voor rotaties rond de voorkeursrichting. De storing commuteert nu met \hat{L}^2 , \hat{P} , \hat{S}^2 en \hat{J}_z , maar niet meer met \hat{J}^2 omdat $[\hat{J}^2, \hat{S}_z] \neq 0$. De volledige storingsmatrix is dus niet diagonaal in de deelruimte opgespannen door de ongestoorde energie-eigenfuncties met vaste waarden van n , ℓ en m_j . Binnen deze deelruimte, gelabeld door het kwantumgetal j , moet de storingsmatrix dus worden gediagonaliseerd. Omdat j maximaal twee waarden kan aannemen, namelijk $|\ell - 1/2|$ en $\ell + 1/2$, moeten we in het meest ongunstige geval slechts een 2×2 matrix diagonaliseren van de vorm

$$V \equiv \begin{pmatrix} \langle \psi_{n\ell, \ell+1/2, m_j}^{(0)} | \hat{V} | \psi_{n\ell, \ell+1/2, m_j}^{(0)} \rangle & \langle \psi_{n\ell, \ell+1/2, m_j}^{(0)} | \hat{V}_z | \psi_{n\ell, \ell-1/2, m_j}^{(0)} \rangle \\ \langle \psi_{n\ell, \ell-1/2, m_j}^{(0)} | \hat{V}_z | \psi_{n\ell, \ell+1/2, m_j}^{(0)} \rangle & \langle \psi_{n\ell, \ell-1/2, m_j}^{(0)} | \hat{V} | \psi_{n\ell, \ell-1/2, m_j}^{(0)} \rangle \end{pmatrix}, \quad (141)$$

waarbij de spin–baan koppeling in verband met rotatiesymmetrie alleen bijdraagt tot de diagonaaltermen (zie storingscorrectie 1).

Neem vervolgens aan dat het magneetveld zodanig zwak is dat de magnetische storingsterm veel zwakker is dan de relativistische effecten. Voor de meeste magneetvelden in de natuur geldt inderdaad dat \mathcal{B} veel zwakker is dan het interne magneetveld van het atoom ten gevolge van het baanimpulsmoment van het elektron, hetgeen in het Tesla-bereik ligt (zie Hst. 7). We kunnen nu storingstheorie uitvoeren met $\hat{H}_0 + \hat{V}_{SO}$ als ongestoorde Hamilton-operator en $E_n^{(0)} + \Delta E_{nlj}^{SO}$ als ongestoorde energieniveaus. Deze energieniveaus zijn dan niet meer ontaard ten gevolge van het kwantumgetal j , zodat op eerste orde in de storing $\hat{V}_z \propto \mu_B \mathcal{B}$ de energiecorrecties simpelweg worden gegeven door de diagonaaltermen van bovenstaande matrix. De niet-diagonaaltermen dragen pas bij op tweede orde in storingstheorie, d.w.z. op $\mathcal{O}(\mu_B^2 \mathcal{B}^2)$, omdat ze overgangen induceren naar andere ongestoorde eigenruimten. De diagonaaltermen leiden dan tot de volgende eerste-orde correcties op de spin–baan energieniveaus:

$$\Delta E_{nljm_j}^{AZ} = g \mu_B \mathcal{B} m_j, \quad \text{met} \quad g = \begin{cases} 1 + \frac{1}{2\ell + 1} & \text{als } j = \ell + 1/2 \\ 1 - \frac{1}{2\ell + 1} & \text{als } j = \ell - 1/2 \end{cases}, \quad (142)$$

zoals afgeleid in het college Kwantummechanica 1. Deze verschuiving/opsplitsing van de energieniveaus ten gevolge van een zeer zwak homogeen magneetveld staat bekend als het anomale Zeeman-effect. De factor g wordt de Landé g-factor genoemd. Deze factor kan worden uitgedrukt in termen van ℓ , $s = \frac{1}{2}$ en j :

$$\boxed{g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)}}. \quad (143)$$

De kleine magnetische correctie op de spin–baan energieniveaus ziet er dus effectief uit als de eerste-orde storingscorrectie afkomstig van een interactie van de vorm

$$\boxed{\hat{V}_{\text{perm}} = -\hat{\mathcal{M}}_{\text{perm}} \cdot \vec{\mathcal{B}} \quad , \quad \hat{\mathcal{M}}_{\text{perm}} = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{\mathcal{J}}} . \quad (144)$$

De effectieve operator $\hat{\mathcal{M}}_{\text{perm}}$ beschrijft het permanent magnetisch dipoolmoment van het 1-elektron atoom. Het bestaan van dit permanent magnetisch dipoolmoment geeft bijvoorbeeld aanleiding tot puur kwantummechanische verschijnselen zoals paramagnetisme en paramagnetische resonantie (zie Hst. 7).

Toepassing: het Stern–Gerlach experiment (geen tentamenstof).

In 1922 voerden Otto Stern en Walther Gerlach een belangrijk experiment uit dat heeft geleid tot de invoering van het begrip spin in de QM. We gaan nu de essentie van dit experiment bekijken op basis van de kennis die we tot nu toe hebben opgedaan. Het oorspronkelijke experiment had tot doel metingen te verrichten aan het permanent magnetisch dipoolmoment van zilveratomen. Dit permanent magnetisch dipoolmoment is proportioneel met het impulsmoment van de atomaire elektronen, aangezien de kern te zwaar is om relevant bij te dragen (zie Hst. 7). De verwachtingswaarde van het magnetisch dipoolmoment zal onder invloed van een homogeen magneetveld een constante precessie ondergaan rond de richting van dat magneetveld (zie opgave 9 van het werkcollege). Als het magneetveld echter niet homogeen is en dus een ruimtelijke variatie kent, dan zal er klassiek gezien een netto kracht $\vec{F} = \vec{\nabla}(\vec{\mathcal{M}}_{\text{perm}} \cdot \vec{\mathcal{B}})$ op een magnetische dipool gaan werken. Deze kracht is afhankelijk van de oriëntatie en sterkte van het dipoolmoment, zodat het dipoolmoment meetbaar is. Na deze klassieke inleiding gaan we nu de QM van het experiment bekijken.

De bundel: zilver wordt in een hoge-temperatuuroven verdampt en ontsnapt met hoge snelheid (~ 500 m/s) door een gat uit de oven. Vervolgens wordt met behulp van een collimatiespleet een platte stroom (bundel) zilveratomen geprepareerd. In deze bundel zal de oriëntatie van de dipoolmomenten van de atomen volledig random verdeeld zijn, zodat we niet kunnen spreken van één unieke toestand waarin een bundelatoom zich bevindt. Zoals in het college Kwantummechanica 3 zal worden aangetoond bestaat zo'n bundel uit een statistisch mengsel (gemengd ensemble) van pure kwantumtoestanden. Hoe dat precies in zijn werk gaat is hier niet echt belangrijk omdat elke pure kwantumtoestand uit het mengsel zich hetzelfde zal gedragen. We zullen ons dan ook beperken tot één representatieve toestand voor de zilveratomen om de kwantumfysica van het experiment te beschrijven. Het feit dat een bundel atomen wordt gebruikt in het experiment zorgt er verder voor dat aan de kwantummechanische eis van een herhaalde meting is voldaan.

De trajecten van de atomen: het “plaats = tijd” concept. Vanaf de collimator gaan de zilveratomen (in vacuüm) via een gebied met een inhomogeen magneetveld naar een glazen meetplaat om daarop neer te slaan. De interessante kwantumfysica vindt plaats in

het xz -vlak dat loodrecht staat op de centrale as van de inkomende bundel (y -as). De karakteristieke lengteschalen in het xz -vlak zijn $\mathcal{O}(10^{-4} - 10^{-2} \text{ m})$, afkomstig van de collimatiepleet, de magnetische veldvariati es en het patroon op de meetplaat. Voor onzekerheden $\Delta v_{\perp} = \mathcal{O}(1 \text{ m/s})$ in de snelheid van de atomen in het xz -vlak is de bijbehorende kwantummechanische plaatsonzekerheid $\mathcal{O}(\hbar/\Delta p_{\perp}) = \mathcal{O}(\hbar/m\Delta v_{\perp})$ van de orde 10^{-9} m voor zilveratomen ($m_{\text{Ag}} = 1.8 \times 10^{-25} \text{ kg}$) en 10^{-4} m voor elektronen ($m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$). In een Stern–Gerlach experiment met elektronen zullen kwantuminterferentie-effecten dan ook een versturende invloed hebben op de meetresultaten. Tevens moet dan een elektrisch veld worden gebruikt om de drift van de geladen elektronen ten gevolge van de Lorentzkracht te compenseren. Zilveratomen hebben van beide effecten geen last, aangezien ze neutraal zijn en aanleiding geven tot semi-klassieke trajecten. Immers, de zilveratomen hebben een $\mathcal{O}(\hbar/\Delta p_{\perp})$ kwantummechanische onzekerheid die veel kleiner is dan de lengteschaal waarop het magneetveld wezenlijk verandert. Op die manier tast zo'n zilveratoom het magneetveld langs het traject lokaal af. De zilveratomen zijn dus als quasi-puntvormige golfpakketjes te beschouwen, waarbij de positie van het deeltje op het traject equivalent is met de tijd die is verstreken.

De magnetische dipoolinteractie: in analogie met het anomale Zeeman-effect kan de magnetische dipoolinteractie van een zilveratoom worden geschreven als

$$\hat{V}_{\text{Ag}} = -\hat{\mathcal{M}}_{\text{Ag}} \cdot \vec{\mathcal{B}} = C \hat{S} \cdot \vec{\mathcal{B}} \quad (C > 0),$$

waarbij \hat{S} de spinoperator is behorende bij een spin-1/2 deeltje. Hierbij is gebruikt dat voor een zich in de grondtoestand bevindend zilveratoom geldt dat het totale impulsmoment van de elektronen wordt vastgelegd door het ongepaarde elektron in de buitenste atoomschil. Dit elektron heeft $\ell = 0$ en $s = 1/2$. Zoals gezegd is de positie van een zilveratoom equivalent met de verstreken tijd. Derhalve is het handig om een referentiekader te gebruiken dat eenparig met het oorspronkelijke inkomende golfpakketje meebeweegt, zodanig dat de tijdstippen $t = 0$ en $t = T$ de momenten aangeven waarop het beschouwde deeltje het inhomogene magneetveld binnengaat en weer verlaat. Omdat de magnetische dipoolinteractie verder alleen op de spinruimte werkt kan de toestandsfunctie van het systeem in het gebruikte referentiekader effectief worden geschreven als

$$\psi(\vec{r}, \sigma, t) = \psi(\vec{r})\chi(t),$$

waarbij $\psi(\vec{r})$ een (gemiddeld gezien) stilstaand deeltje beschrijft. Beschouw nu een inkomend deeltje waarvoor $\psi(\vec{r})$ ruimtelijk scherp bepaald is in de buurt van de bundelas. De dipoolinteractie wordt effectief tijdsafhankelijk en heeft de vorm

$$\hat{H}(t) = \begin{cases} 0 & \text{voor } t < 0 \vee t > T \\ C(\mathcal{B}_0 + z\mathcal{B}')\hat{S}_z - Cx\mathcal{B}'\hat{S}_x & \text{voor } 0 \leq t \leq T \end{cases}.$$

Hier is \mathcal{B}_0 de homogene component van het magneetveld in de z -richting en $(z\vec{e}_z - x\vec{e}_x)\mathcal{B}'$ een lichte afwijking ten gevolge van de inhomogeniteit, beschreven ten opzichte van de bundelas. Neem aan dat de genormeerde spinvector op tijdstip $t = 0$ wordt gegeven door

$$\chi(t=0) \equiv a\chi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}} + b\chi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}},$$

met $\chi_{\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2}}$ de gebruikelijke basisvectoren voor spinkwantisatie langs de z -as. Onder invloed van het gebied met het inhomogene magneetveld evolueert de spinvector tot

$$\chi(t=T) = a \exp(-iCT[\mathcal{B}_0 + z\mathcal{B}']/2) \chi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}} + b \exp(iCT[\mathcal{B}_0 + z\mathcal{B}']/2) \chi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}.$$

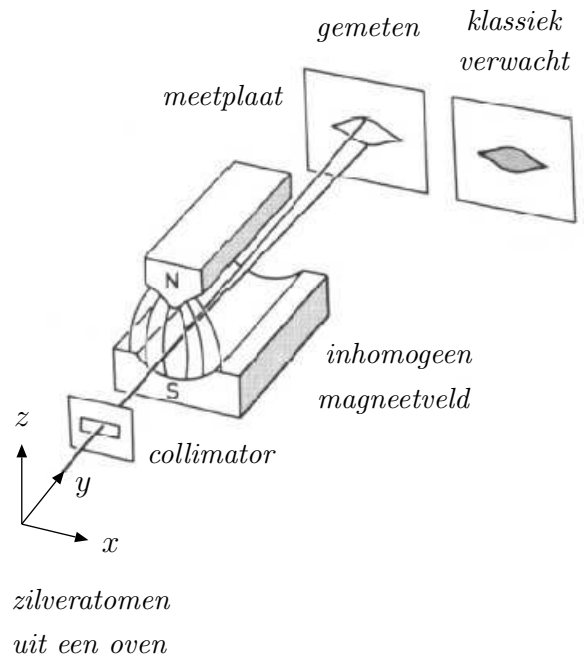
Hierbij is de x -component van het magneetveld verwaarloosd. Het magnetisch dipoolmoment in die richting middelt namelijk uit tot nul ten gevolge van de snelle spinprecessie rond de z -as met frequentie $2\mu_B\mathcal{B}_0/h = \mathcal{O}(10^9 \text{ s}^{-1})$ voor $\mathcal{B}_0 = 400$ Gauss. De impulsverwachtingswaarde van het deeltje verandert dan bij benadering in

$$\langle \hat{p} \rangle_{t>T} - \langle \hat{p} \rangle_{t<0} = (|b|^2 - |a|^2) \frac{\hbar}{2} CT \mathcal{B}' \vec{e}_z,$$

onafhankelijk van de precieze vorm van $\psi(\vec{r})$. Immers, $\psi(\vec{r})$ draagt niet bij tot de impulsverwachtingswaarde, aangezien het een (gemiddeld gezien) stilstaand deeltje beschrijft, en

$$\begin{aligned} \hat{p} \chi(t=T) &\xrightarrow{\text{plaatsrepr.}} -a \frac{\hbar}{2} CT \mathcal{B}' \vec{e}_z \exp(-iCT[\mathcal{B}_0 + z\mathcal{B}']/2) \chi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}} \\ &+ b \frac{\hbar}{2} CT \mathcal{B}' \vec{e}_z \exp(iCT[\mathcal{B}_0 + z\mathcal{B}']/2) \chi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}. \end{aligned}$$

In tegenstelling tot de klassiek verwachte continue verdeling voor random geöriënteerde dipoolmomenten splitst de bundel in twee afzonderlijke deeltjesstromen, één met een afbuiging in de positieve z -richting en één met een afbuiging in de negatieve z -richting (zie plaatje). Het volstaat echter niet om het ruimtelijke deel van de toestandsfunctie volledig te kennen om deze waarneming te kunnen voorspellen. De ruimtelijke kwantumgetallen \vec{r} zijn dus niet voldoende om de zilveratomen van het Stern–Gerlach experiment adequaat kwantummechanisch te beschrijven! De precieze deeltjesstroom waarin één zo'n zilveratoom terecht komt is een additionele onafhankelijke meetwaarde, zodat naast de ruimtelijke kwantumgetallen \vec{r} ook de twee mogelijke tegengestelde eigenwaarden van de spinoperator \hat{S} in de richting van het magneetveld tegelijkertijd gemeten kunnen worden!



Het Stern–Gerlach experiment

Deze zogenaamde ruimtelijke kwantisatie was in feite het eerste directe bewijs van kwantisatie en spin in de QM. Tevens is het Stern–Gerlach experiment bij uitstek geschikt om de implicaties van de collapse van de toestandfunctie bij een meting te bestuderen en staat het model voor de preparatie van een kwantumtoestand door middel van een filter. Je hoeft immers slechts één van beide bundels door te laten om gegarandeerd een pure spintoestand te verkrijgen! Door verschillende Stern–Gerlach filters achter elkaar te zetten kan verder worden aangetoond dat de componenten van de spinoperator \hat{S} voldoen aan de commutatierelaties behorende bij een impulsmomentoperator.

2 Veeldeeltjessystemen

In dit hoofdstuk zal worden kennisgemaakt met de zeer speciale kwantummechanische eigenschappen van systemen bestaande uit identieke deeltjes. Dit soort systemen vereisen namelijk een aparte aanpak bij het opzetten van de QM.

Overeenkomstig materiaal is te vinden in Griffiths (Hst. 5, 7), Merzbacher (Hst. 17, 20), Bransden & Joachain (Hst. 8, 10) en Sakurai (Hst. 5, 6).

2.1 Systemen bestaande uit onderscheidbare deeltjes

De meeste kwantummechanische systemen bestaan uit meer dan één deeltje. In dat geval gebruiken we de generieke term veeldeeltjessysteem. Zulke veeldeeltjessystemen moeten in de QM zorgvuldig worden behandeld in verband met de “identiteit” van de deeltjes. We beginnen met systemen bestaande uit N onderscheidbare deeltjes, d.w.z. deeltjes die van elkaar kunnen worden onderscheiden omdat ze verschillende intrinsieke eigenschappen hebben (zoals spin, lading, massa, \dots) of omdat ze gelocaliseerd zijn. In het laatste geval zijn de deeltjes d.m.v. de plaatscoördinaat uit elkaar te houden, zoals atomen in een rooster. De maximale hoeveelheid informatie die voor deeltje j door middel van een gelijktijdige meting verkregen kan worden wordt in de QM gegeven door de eigenwaarden (coördinaten) q_j behorende bij een complete set commensurabele observabelen \hat{q}_j . Een voorbeeld hiervan zijn de coördinaten $q_j = (\vec{r}_j, \sigma_j = m_{s_j}, \dots)$ behorende bij de observabelen $\hat{q}_j = (\hat{r}_j, \hat{S}_{jz}/\hbar, \dots)$, waarbij de stippels mogelijke andere interne (intrinsieke) vrijheidsgraden van het deeltje aangegeven. We weten dat operatoren behorende bij verschillende deeltjes commuteren in de QM. Derhalve is $\hat{q}_1, \dots, \hat{q}_N$ een complete set commensurabele observabelen van het N -deeltjessysteem. Let wel: de afzonderlijke sets \hat{q}_j kunnen verschillend zijn voor verschillende deeltjes (bijvoorbeeld bij ongelijke spins).

De toestandsfunctie van zo'n N -deeltjessysteem wordt dan in de q -representatie gegeven door $\psi(q_1, \dots, q_N, t) = \langle q_1, q_2, \dots, q_N | \psi(t) \rangle$, waarbij $|q_1, q_2, \dots, q_N\rangle$ de simultane eigenfuncties zijn van de complete set commensurabele observabelen $\hat{q}_1, \dots, \hat{q}_N$. Deze toestandsfunctie in de q -representatie voldoet aan de Schrödinger-vergelijking

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(q_1, \dots, q_N, t) = \hat{H} \psi(q_1, \dots, q_N, t), \quad \text{met} \quad \hat{H} = \sum_{j=1}^N \frac{\hat{p}_j^2}{2m_j} + \hat{V}(t). \quad (145)$$

De eerste term van deze Hamilton-operator is de kinetische-energie operator. Het reële potentiaalveld V beschrijft de tijdsafhankelijke onderlinge interacties tussen de deeltjes alsmede de mogelijke tijdsafhankelijke interacties met externe velden. Dit potentiaalveld kan op een gecompliceerde manier afhangen van de dynamische variabelen van de deeltjes.

In de rest van dit hoofdstuk beschouwen we alleen systemen die onder invloed staan van tijdsafhankelijke externe velden. Dan geldt dat $\partial \hat{V} / \partial t = \partial \hat{H} / \partial t = 0$, zodat we te

maken hebben met geïsoleerde systemen. In dat geval is er sprake van behoud van totale energie en kan de toestandsfunctie van het systeem uitgedrukt worden in termen van de stationaire toestanden

$$\begin{aligned}\psi_E(q_1, \dots, q_N, t) &= \exp(-iEt/\hbar) \psi_E(q_1, \dots, q_N), \\ \text{met } \hat{H} \psi_E(q_1, \dots, q_N) &= E \psi_E(q_1, \dots, q_N).\end{aligned}\quad (146)$$

Voor homogene (d.w.z. ruimtelijk constante) externe velden is de ruimte op een voorkeursrichting na isotroop. Op grond van de behoudswetten in hoofdstuk 1 weten we dan dat de component van het totale impulsmoment langs de voorkeursrichting behouden is, aangezien de Hamilton-operator invariant is onder rotaties rond de voorkeursrichting. In de afwezigheid van externe velden (d.w.z. voor vrije systemen) is de ruimte volledig isotroop. In dat geval is de Hamilton-operator invariant onder ruimtetranslaties alsmede willekeurige rotaties, en zijn de totale impuls en het totale impulsmoment behouden. De beweging van het zwaartepunt (CM) van het systeem komt in afwezigheid van externe velden overeen met de beweging van een vrij deeltje met massa $M = \sum_j m_j$ en is dus in feite niet echt interessant. Deze beweging ontkoppelt van de relatieve bewegingen van de deeltjes ten gevolge van de onderlinge interacties, hetgeen we al vaker gebruikt hebben in het voorgaande hoofdstuk (zie bijvoorbeeld de beschrijving van 1-elektron atomen in § 1.6.6).

Voorbeeld: beschouw een vrij N -deeltjessysteem bestaande uit spin-0 deeltjes met verschillende massa's. Voor de coördinaten q_j kunnen we de plaatscoördinaten \vec{r}_j gebruiken. In deze plaatsrepresentatie geldt

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{CM}} + \hat{H}_{\text{rel}}, \quad \text{met} \quad \hat{H}_{\text{CM}} \stackrel{\text{plaatsrepr.}}{=} -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2, \quad (147)$$

waarbij

$$M = \sum_{j=1}^N m_j \quad \text{en} \quad \vec{R} = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^N m_j \vec{r}_j \quad (148)$$

de massa en plaatscoördinaat van het zwaartepunt voorstellen. De Hamilton-operator \hat{H}_{rel} is onafhankelijk van \vec{R} en beschrijft de (interessante) relatieve bewegingen van het systeem. We kunnen dan scheiding van variabelen gebruiken om deze relatieve bewegingen te ontkoppelen van de beweging van het zwaartepunt:

$$\psi_E(\vec{R}, \dots) \equiv \exp(i\vec{P} \cdot \vec{R}/\hbar) \psi_{\text{rel}}(\dots), \quad (149)$$

$$\hat{H}_{\text{CM}} \exp(i\vec{P} \cdot \vec{R}/\hbar) = \frac{\vec{P}^2}{2M} \exp(i\vec{P} \cdot \vec{R}/\hbar) \quad \text{en} \quad \hat{H}_{\text{rel}} \psi_{\text{rel}}(\dots) = E_{\text{rel}} \psi_{\text{rel}}(\dots),$$

waarbij \vec{P} de totale impuls van het N -deeltjessysteem is en met de stippels de relatieve coördinaten zijn bedoeld. De totale energie-eigenwaarde is dan $E = E_{\text{rel}} + \vec{P}^2/2M$.

Het geval $N = 2$: de relatieve beweging wordt beschreven aan de hand van de relatieve coördinaat $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ met bijbehorende gereduceerde massa $\mu = m_1 m_2 / M$ (zie wederom de beschrijving van 1-elektron atomen in § 1.6.6):

$$\hat{H}_{\text{rel}} \stackrel{\text{plaatsrepr.}}{=} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) . \quad (150)$$

Het geval $N = 3$: de relatieve bewegingen zijn bijvoorbeeld te beschrijven aan de hand van de relatieve coördinaten $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ en $\vec{\rho} = \vec{r}_3 - \vec{R}_{12}$, met bijbehorende gereduceerde massa's $\mu = m_1 m_2 / M_{12}$ en $\mu' = m_3 M_{12} / M$:

$$\hat{H}_{\text{rel}} \stackrel{\text{plaatsrepr.}}{=} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu'} \nabla_{\vec{\rho}}^2 + V(\vec{r}, \vec{\rho}) . \quad (151)$$

Hier zijn M_{12} en \vec{R}_{12} de massa en plaatscoördinaat van het zwaartepunt behorende bij deeltjes 1 en 2. Dit soort relatieve coördinaten, die verkregen worden door telkens paren van “deeltjes” te combineren, worden Jacobi-coördinaten genoemd.

Het geval $N > 3$: het aangegeven procédé om de relatieve bewegingen te beschrijven laat zich stapsgewijs voortzetten voor grotere waarden van N . Daarbij hebben we natuurlijk wel de vrijheid om te bepalen in welke volgorde de deeltjes met elkaar gecombineerd worden.

2.1.1 Niet-interagerende onderscheidbare deeltjes

Als een speciaal geval beschouwen we tenslotte onderscheidbare veeldeeltjessystemen bestaande uit zogenaamde niet-interagerende deeltjes. Dit scenario treedt op wanneer de deeltjes ver genoeg uit elkaar zitten om de onderlinge interacties te kunnen verwaarlozen (zoals bij een ideaal gas). Op zo'n systeem werken dan alleen interacties ten gevolge van een externe potentiaal. De Hamilton-operator bestaat dan uit pure 1-deeltjes Hamilton-operatoren, d.w.z. Hamilton-operatoren die uitsluitend afhangen van observabelen behorende bij één en hetzelfde deeltje. Als we de 1-deeltjes Hamilton-operator van deeltje j aangeven met \hat{H}_j , dan geldt

$$\boxed{\hat{H} = \sum_{j=1}^N \hat{H}_j , \quad \text{met } [\hat{H}_j, \hat{H}_k] = 0 \text{ voor alle } j, k = 1, \dots, N} . \quad (152)$$

De Hamilton-operatoren van de afzonderlijke deeltjes zijn nu dus commensurabel. Stel de 1-deeltjes energie-eigenwaardenvergelijking

$$\hat{H}_j \psi_{\lambda_j}(q_j) = E_{\lambda_j} \psi_{\lambda_j}(q_j) \quad (153)$$

heeft als oplossing de orthonormale set energie-eigenfuncties $\{\psi_{\lambda_j}(q_j)\}$ bij de energie-eigenwaarden E_{λ_j} die gelabeld worden door een complete set kwantumgetallen. Voorbeelden van zo'n complete set kwantumgetallen zijn $\lambda_j = n_j$ voor een lineaire harmonische

oscillator of $\lambda_j = (n_j, \ell_j, m_{\ell_j}, m_{s_j})$ voor een 1-elektron atoom. De energie-eigentoestanden van het volledige niet-interagerende veeldeeltjessysteem hebben dan de vorm van een product van afzonderlijke 1-deeltjes energie-eigentoestanden (scheiding van variabelen):

$$\psi_E(q_1, \dots, q_N) = \psi_{\lambda_1}(q_1) \psi_{\lambda_2}(q_2) \cdots \psi_{\lambda_N}(q_N), \quad \text{met} \quad E = \sum_{j=1}^N E_{\lambda_j}. \quad (154)$$

Toestandsfuncties die een product zijn van afzonderlijke 1-deeltjestoestanden worden ook wel producttoestandsfuncties genoemd. Ze beschrijven ongecorreleerde toestanden waarvoor de meting van de eigenschappen van een specifiek deeltje geheel onafhankelijk van de andere deeltjes kan worden uitgevoerd. De tegenpool van een producttoestandsfunctie is een zogenaamde “entangled” toestandsfunctie (verstrengelde toestandsfunctie). Zulke “entangled” toestandsfuncties zijn opgebouwd uit meer dan één producttoestandsfunctie, zodat niet alle eigenschappen van een specifiek deeltje onafhankelijk van de andere deeltjes kunnen worden gemeten. Immers, de collapse van de toestandsfunctie veroorzaakt door een meting aan deeltje 1 kan de metingen aan deeltje 2 beïnvloeden. Een bepaalde verschijningsvorm van dit “entanglement” fenomeen speelt een belangrijke rol in §2.2.

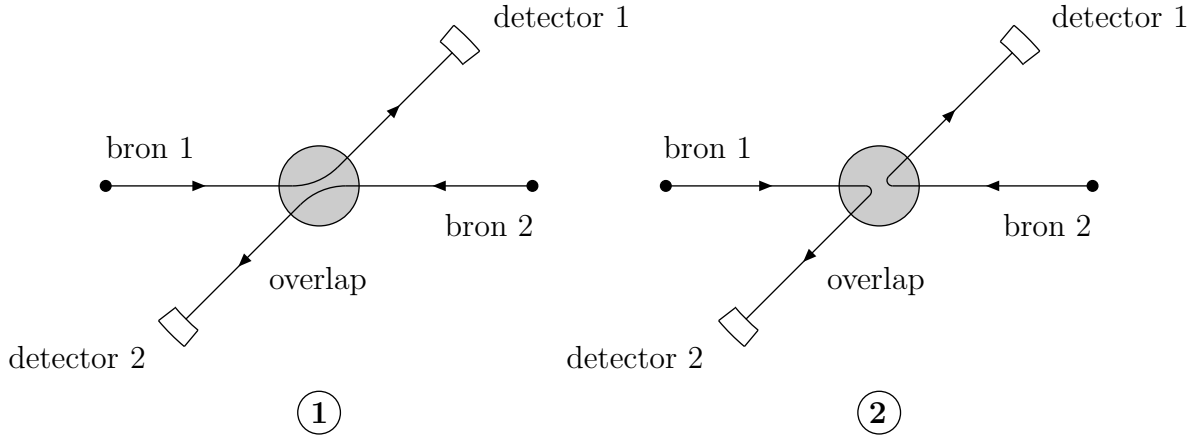
2.2 Systemen bestaande uit identieke deeltjes

Deeltjes heten identiek als ze niet van elkaar kunnen worden onderscheiden aan de hand van een intrinsieke eigenschap (zoals spin, lading, massa, \dots).

Klassiek: deeltjes zijn aan de hand van hun klassieke pad te onderscheiden in de (deterministische) klassieke mechanica. De deeltjes zijn dus effectief van een extra pad-label te voorzien die de identiteit van het deeltje vastlegt.

Kwantummechanica: in de QM is deze klassieke aanpak niet mogelijk als de golffuncties van identieke deeltjes overlappen, zodat de deeltjes gelijktijdig in een bepaald ruimtelijk gebied kunnen worden gevonden. Denk hierbij aan het interactiegebied van een verstrooiingsexperiment of een afgesloten ruimte. De deeltjes zijn dan niet van een extra label te voorzien, want een complete set commensurabele observabelen is al maximaal. Het “pad” kan nu niet meer als label worden gebruikt, aangezien paden in de (niet-deterministische) QM hun betekenis verliezen ten gevolge van de onzekerheidsrelatie van Heisenberg. De tijdsevolutie van een systeem wordt in de QM niet slechts door één pad bepaald, maar door vele paden (zie de padintegraalformulering van Feynman in §1.5). Identieke deeltjes met overlappende golffuncties zijn dus in principe ononderscheidbaar. Let wel: voor gelocaliseerde identieke deeltjes (zie §2.1) overlappen de golffuncties niet en speelt de identiteitsvraag dus geen rol. De deeltjes zijn dan (effectief) uit elkaar te houden door middel van de plaatscoördinaat. Dit zal nader worden bekeken in opgave 12 van het werkcollege.

Om het identiteitsprobleem wat duidelijker te maken bekijken we de verstrooiing van twee identieke deeltjes, schematisch weergegeven in het onderstaande plaatje.



Het is nu onmogelijk om met zekerheid te voorspellen dat de deeltjes verstrooien volgens proces 1 (links) of proces 2 (rechts). In het omcirkelde interactiegebied overlappen de golffuncties namelijk, zodat de identiteit van het deeltje in detector 1 niet te bepalen is. Kortweg, de individualiteit van een microscopisch deeltje gaat verloren zodauw het mengt met identieke soortgenoten. Het is ook niet haalbaar om de identieke deeltjes continu te blijven volgen. Op grond van de onzekerheidsrelatie moet daartoe op elk willekeurig moment een plaatsmeting worden uitgevoerd, hetgeen het systeem volledig zou verstoren.

Als er nu aan een systeem met ononderscheidbare identieke deeltjes een meting wordt verricht, dan weten we dus niet op welk identiek deeltje het meetresultaat betrekking heeft. Het feit dat ononderscheidbare identieke deeltjes niet door middel van een fysisch proces van elkaar te onderscheiden zijn heeft dan ook gevolgen voor de fysisch acceptabele kwantummechanische observabelen behorende bij zulke systemen.

Voorbeeld van een observabele voor identieke deeltjes: beschouw een multi-elektron atoom bestaande uit Z elektronen met massa m_e en een kern met ladingsgetal Z en massa M_0 . Als we de spin van de deeltjes buiten beschouwing laten wordt de golffunctie van dit systeem in de plaatsrepresentatie gegeven door $\psi(\vec{R}_0, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z, t)$. Hier zijn $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z$ de plaatscoördinaten van de elektronen en is \vec{R}_0 de plaatscoördinaat van de kern, hetgeen in zeer goede benadering samenvalt met het zwaartepunt van het systeem. Zonder spininteracties en relativistische correcties is de Hamilton-operator opgebouwd uit kinetische-energie operatoren en Coulomb-interacties:

$$\hat{H} \stackrel{\text{plaatsrepr.}}{=} -\frac{\hbar^2}{2M_0} \nabla_{\vec{R}_0}^2 + \sum_{j=1}^Z \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_j}^2 - \frac{Z\alpha\hbar c}{|\vec{r}_j - \vec{R}_0|} + \sum_{k=j+1}^Z \frac{\alpha\hbar c}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|} \right). \quad (155)$$

De eerste Coulomb-interactie beschrijft de interacties tussen de kern en de elektronen, terwijl de tweede Coulomb-interactie de interacties beschrijft tussen de elektronen onderling.

We zien hier dus dat de volledige Hamilton-operator symmetrisch is in de 1-elektron observabelen \hat{r}_j en \hat{p}_j . Dit zal een algemene eigenschap blijken te zijn van observabelen voor identieke veeldeeltjessystemen.

Verwisselingen en permutaties: om de implicaties van de ononderscheidbaarheid van identieke deeltjes op de observabelen te analyseren voeren we de zogenaamde verwisselings-operator \hat{P}_{jk} in, die de coördinaten q_j en q_k van de deeltjes j en $k \neq j$ verwisselt. Aangezien dit een basistransformatie beschrijft is \hat{P}_{jk} unitair. Verder geldt $\hat{P}_{jk}^2 = \hat{1}$, zodat de verwisselingsoperatoren hermitisch zijn en als eigenwaarden $\epsilon = \pm 1$ hebben. De bijbehorende eigenfuncties ψ_{\pm} voldoen aan

$$\begin{aligned}\hat{P}_{jk} \psi_+(\dots, q_j, \dots, q_k, \dots) &= \psi_+(\dots, q_k, \dots, q_j, \dots) = \psi_+(\dots, q_j, \dots, q_k, \dots), \\ \hat{P}_{jk} \psi_-(\dots, q_j, \dots, q_k, \dots) &= \psi_-(\dots, q_k, \dots, q_j, \dots) = -\psi_-(\dots, q_j, \dots, q_k, \dots).\end{aligned}\quad (156)$$

De eigenfuncties bij $\epsilon = +1$ zijn dus symmetrisch onder de verwisseling en de eigenfuncties bij $\epsilon = -1$ zijn antisymmetrisch. Deze definitie kunnen we uitbreiden tot willekeurige permutaties van de deeltjes. Voer hiertoe de permutatie-operatoren \hat{P} in, met

$$\hat{P} \psi(q_1, \dots, q_N, t) \equiv \psi(q_{P(1)}, \dots, q_{P(N)}, t), \quad (157)$$

waarbij $P(1), \dots, P(N)$ een permutatie is van de getallen $1, \dots, N$. Zo'n permutatie is dus opgebouwd uit een reeks successieve verwisselingen en heet even/oneven als het aantal verwisselingen even/oneven is. De permutatie-operatoren zijn unitaire operatoren:

$$\hat{P}^{-1} = \hat{P}^\dagger, \quad (158)$$

aangezien zowel in \hat{P}^{-1} als \hat{P}^\dagger de volgorde van de afzonderlijke (hermitische en unitaire) verwisselingen wordt omgedraaid. In het algemeen commuteren de $N!$ verschillende permutaties niet onderling. Bekijk hiertoe bijvoorbeeld een systeem bestaande uit drie identieke deeltjes, dan geldt voor de permutatie-operatoren \hat{P}_{12} en \hat{P}_{13}

$$\begin{aligned}\hat{P}_{12} \hat{P}_{13} \psi(q_1, q_2, q_3, t) &= \hat{P}_{12} \psi(q_3, q_2, q_1, t) = \psi(q_2, q_3, q_1, t), \\ \hat{P}_{13} \hat{P}_{12} \psi(q_1, q_2, q_3, t) &= \hat{P}_{13} \psi(q_2, q_1, q_3, t) = \psi(q_3, q_1, q_2, t).\end{aligned}$$

Dit houdt dus in dat \hat{P}_{12} en \hat{P}_{13} niet onderling commuteren en dus geen gemeenschappelijke set van eigenfuncties hebben. Feitelijk zijn $\hat{P}_{13} \hat{P}_{12}$ en $\hat{P}_{12} \hat{P}_{13}$ elkaars inverse, zoals we net hadden opgemerkt.

Observabelen voor identieke veeldeeltjessystemen: beschouw een identiek veeldeeltjessysteem beschreven door de genormeerde toestandsfunctie $|\psi\rangle$. We weten dat permutaties van de identieke deeltjes geen observabele consequenties mogen hebben, anders waren de deeltjes namelijk wel onderscheidbaar geweest. Dit houdt in dat voor alle mogelijke

permutaties \hat{P} de toestandsfuncties $|\psi\rangle$ en $|\hat{P}\psi\rangle$ exact dezelfde verwachtingswaarden moeten hebben voor willekeurige (correcte) veeldeeltjesobservabelen. Hieruit volgt dan dat zo'n observabele \hat{A} moet voldoen aan

$$\forall_{\psi, \hat{P}} \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \hat{P}\psi | \hat{A} | \hat{P}\psi \rangle = \langle \psi | \hat{P}^\dagger \hat{A} \hat{P} | \psi \rangle \xrightarrow{\text{opg. 1}} \forall_{\hat{P}} \hat{A} = \hat{P}^\dagger \hat{A} \hat{P}. \quad (159)$$

De acceptabele kwantummechanische observabelen voor identieke veeldeeltjessystemen moeten derhalve symmetrische functies zijn van de afzonderlijke 1-deeltjes observabelen, zodat $[\hat{P}, \hat{A}] = 0$ voor zo'n observabele \hat{A} . Het nummeren van de afzonderlijke 1-deeltjes observabelen van zo'n veeldeeltjessysteem heeft dus slechts een formele (wiskundige) betekenis en slaat niet op het toekennen van de operatoren aan specifieke deeltjes.

Op pagina 72 hebben we al een voorbeeld van zo'n correcte veeldeeltjesobservabele gezien in de vorm van de Hamilton-operator van een multi-elektron atoom. Andere geschikte veeldeeltjesobservabelen zijn bijvoorbeeld andere observabelen bij collectieve grootheden, zoals totale impuls of totale spin: $\vec{\hat{P}} = \vec{\hat{p}}_1 + \dots + \vec{\hat{p}}_N$ en $\vec{\hat{S}} = \vec{\hat{S}}_1 + \dots + \vec{\hat{S}}_N$, of observabelen behorende bij metingen aan niet-identificeerbare deeltjes, zoals het detecteren van een deeltje in een verstrooiingsexperiment met identieke deeltjes (zie het plaatje op p.72).

Toestandsfuncties voor identieke veeldeeltjessystemen

Het dilemma: *hoe kan de toestandsfunctie van een identiek veeldeeltjessysteem nou door een maximale meting worden vastgelegd als onder permutatie van zo'n toestandsfunctie precies dezelfde verwachtingswaarden worden gevonden?*

Wil de kwantummechanica voor identieke veeldeeltjessystemen consistent zijn met de kwantummechanische postulaten uit hoofdstuk 1, dan zullen we moeten eisen dat $|\hat{P}\psi\rangle$ en $|\psi\rangle$ op een fasefactor na aan elkaar gelijk zijn én dat tevens het superpositieprincipe geldig moet blijven. Op die manier wordt de ruimte van toegestane toestandsfuncties ingeperkt tot die toestandsfuncties die onder willekeurige permutaties nog steeds dezelfde toestand beschrijven. Kortweg, de toegestane toestandsfuncties moeten eigenfuncties zijn van alle permutatie-operatoren. Zoals in het college Kwantummechanica 3 zal worden bewezen blijven maar twee mogelijke vormen voor de toegestane toestandsfuncties over. Zo zijn er volledig symmetrische toestandsfuncties $\psi_S(q_1, \dots, q_N, t)$, met

$$\forall_{\hat{P}} \hat{P} \psi_S(q_1, \dots, q_N, t) = \psi_S(q_1, \dots, q_N, t), \quad (160)$$

en volledig antisymmetrische toestandsfuncties $\psi_A(q_1, \dots, q_N, t)$, met

$$\forall_{\hat{P}} \hat{P} \psi_A(q_1, \dots, q_N, t) = \begin{cases} + \psi_A(q_1, \dots, q_N, t) & \text{even } \hat{P} \\ - \psi_A(q_1, \dots, q_N, t) & \text{oneven } \hat{P} \end{cases} \equiv (-1)^P \psi_A(q_1, \dots, q_N, t). \quad (161)$$

Bewijs voor een identiek 2-deeltjessysteem: voor een identiek 2-deeltjessysteem is er maar één permutatie-operator die tevens een geschikte identieke 2-deeltjesobservabele is, namelijk \hat{P}_{12} . Stel de toestandsfuncties $|\psi_1\rangle$ en $|\psi_2\rangle$ beschrijven twee willekeurige verschillende toestanden van het systeem, dan beschrijft op grond van het superpositieprincipe ook $|\psi\rangle = c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle$ met $c_{1,2} \in \mathbb{C}$ een mogelijke toestand. We moeten nu dus eisen dat $|\hat{P}_{12}\psi_1\rangle \equiv \exp(i\alpha_1)|\psi_1\rangle$, $|\hat{P}_{12}\psi_2\rangle \equiv \exp(i\alpha_2)|\psi_2\rangle$ en $|\hat{P}_{12}\psi\rangle \equiv \exp(i\alpha)|\psi\rangle$, met α, α_1 en α_2 reële constanten. Hieruit volgt dan dat

$$\begin{aligned} \forall_{\psi_1, \psi_2} \quad c_1 \exp(i\alpha_1)|\psi_1\rangle + c_2 \exp(i\alpha_2)|\psi_2\rangle &= \exp(i\alpha)(c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle) \\ \Rightarrow \quad \exp(i\alpha_1) &= \exp(i\alpha_2) = \exp(i\alpha) . \end{aligned}$$

Dit houdt in dat de fasefactor universeel moet zijn, zodat

$$\forall_{\psi} \quad |\psi\rangle \xrightarrow{\hat{P}_{12}^2 = \hat{1}} |\hat{P}_{12}^2\psi\rangle = \exp(i\alpha)|\hat{P}_{12}\psi\rangle = \exp(2i\alpha)|\psi\rangle \Rightarrow \exp(i\alpha) = \pm 1 .$$

De toegestane toestandsfuncties moeten dus inderdaad symmetrisch dan wel antisymmetrisch zijn onder de deeltjesverwisseling.

Hoe de natuur precies invulling heeft gegeven aan deze “keuzevrijheid” tussen volledig symmetrische en volledig antisymmetrische toestandsfuncties laat zich in de niet-relativistische QM samenvatten in het volgende (empirische) postulaat.

Symmetrisatie-postulaat: identieke veeldeeltjessystemen worden beschreven met behulp van volledig symmetrische toestandsfuncties als de deeltjes bosonen zijn en met behulp van volledig antisymmetrische toestandsfuncties als de deeltjes fermionen zijn. Voor de niet-relativistische QM is het een empirisch feit dat een gemengde symmetrie niet voorkomt in de natuur.

Let wel: $[\hat{P}, \hat{H}] = 0 \xrightarrow{\partial\hat{P}/\partial t=0, (64)} \hat{P}$ is een bewegingsconstante. Dit houdt in dat identieke veeldeeltjessystemen die op een gegeven tijdstip worden beschreven door een volledig symmetrische/antisymmetrische toestandsfunctie, voor alle tijden door een volledig symmetrische/antisymmetrische toestandsfunctie worden beschreven.

Bosonen: deeltjes die aanleiding geven tot volledig symmetrische veeldeeltjestoestanden worden dus bosonen genoemd. Zoals we in het college Kwantummechanica 3 zullen zien voldoen zulke deeltjes aan de zogenaamde Bose–Einstein statistiek. Uit de relativistische QM volgt dat bosonen geheeltallige spin hebben.

Voorbeelden van bosonen:

- compositie deeltjes zoals de mesonen (bijvoorbeeld spin-0 pionen en kaonen, spin-1 ρ -mesonen, etc.) of de spin-0 Cooper-paren (speciale combinaties van twee geleidingslektronen die een cruciale rol spelen in de supergeleiding);

- elementaire deeltjes zoals het Higgs boson en de intermediaire vectorbosonen. Het Higgs boson is een spin-0 deeltje dat nauw verbonden is met het mechanisme dat verantwoordelijk is voor de massa's van deeltjes. De intermediaire vectorbosonen zijn spin-1 deeltjes die verantwoordelijk zijn voor het overbrengen van de fundamentele interacties in de natuur: fotonen voor de elektromagnetische interacties, W en Z bosonen voor de zwakke interacties en gluonen voor de sterke interacties.

Fermionen: deeltjes die aanleiding geven tot volledig antisymmetrische veeldeeltjestoestanden worden dus fermionen genoemd. Zoals we in het college Kwantummechanica 3 zullen zien voldoen zulke deeltjes aan de zogenaamde Fermi–Dirac statistiek. Uit de relativistische QM volgt dat fermionen halfvullige spin hebben.

Voorbeelden van fermionen:

- compositie deeltjes zoals de baryonen (bijvoorbeeld spin-1/2 protonen en neutronen, spin-3/2 Δ -baryonen, etc.);
- elementaire spin-1/2 materiedeeltjes zoals elektronen, muonen, tauonen, neutrino's en quarks.

Voor compositie deeltjes geldt de volgende regel: als het deeltje uit een even/oneven aantal fermionen bestaat is het een boson/fermion. Dit komt keurig overeen met het feit dat het optellen van een even/oneven aantal halfvullige spins aanleiding geeft tot een geheel-tallige/halfvullige spin (zie App.D.4). Een waterstofatoom is bijvoorbeeld een gebonden toestand van één spin-1/2 proton en één spin-1/2 elektron. De totale spin van het waterstofatoom is dus 0 of 1, zodat het waterstofatoom als geheel een boson is en veeldeeltjes-systemen bestaande uit waterstofatomen beschreven worden door volledig symmetrische toestandfuncties. Dit klopt netjes met het feit dat de verwisseling van twee waterstofatomen equivalent is met de gelijktijdige verwisseling van twee protonen en twee elektronen.

Op het moment dat we de componenten van een compositie deeltje afzonderlijk in rekening brengen wordt zo'n compositie deeltje zelf een veeldeeltjessysteem. Denk hierbij aan het H_2 -molecuul bestaande uit twee protonen en twee elektronen. De totale toestandfunctie van het H_2 -molecuul moet dan zowel antisymmetrisch zijn onder verwisseling van de elektroncoördinaten als onder verwisseling van de protoncoördinaten.

Opmerking: het feit dat de toestandfunctie voor een fermionisch veeldeeltjessysteem volledig antisymmetrisch moet zijn heeft betrekking op de verwisseling van alle (ruimte-, spin-, ...) coördinaten van de deeltjes. Dit houdt dus niet automatisch in dat het ruimtelijk gedeelte van de toestandfunctie antisymmetrisch moet zijn. Een volledig antisymmetrische toestandfunctie kan immers ook bestaan uit een antisymmetrisch spingedeelte en een symmetrisch ruimtelijk gedeelte, of uit een verweven spin- en ruimte-afhankelijkheid!

De constructie van ψ_S en ψ_A : we beginnen met een identiek 2-deeltjessysteem. Laat $\psi_E(q_1, q_2)$ een niet-gesymmetriseerde energie-eigenfunctie van dit systeem zijn. Op een normeringsfactor na geldt dan voor de bijbehorende bosonische en fermionische energie-eigenfuncties dat

$$\psi_S(q_1, q_2) \propto \psi_E(q_1, q_2) + \psi_E(q_2, q_1) \quad \text{en} \quad \psi_A(q_1, q_2) \propto \psi_E(q_1, q_2) - \psi_E(q_2, q_1). \quad (162)$$

Voor N identieke deeltjes wordt dit

$$\boxed{\begin{aligned} \psi_S(q_1, \dots, q_N) &\propto \sum_{\text{perm.}} \hat{P} \psi_E(q_1, \dots, q_N), \\ \psi_A(q_1, \dots, q_N) &\propto \sum_{\text{perm.}} (-1)^P \hat{P} \psi_E(q_1, \dots, q_N), \end{aligned}} \quad (163)$$

waarbij de sommatie loopt over alle $N!$ permutaties \hat{P} (inclusief de eenheidsoperator).

Bewijs: laat \hat{P}' een gegeven permutatie-operator zijn. Als \hat{P} alle mogelijke permutaties doorloopt dan doet $\hat{P}'' \equiv \hat{P}'\hat{P}$ dat ook, immers een willekeurige permutatie-operator \hat{P}_0 kan altijd worden geschreven als $\hat{P}' [(\hat{P}')^{-1}\hat{P}_0]$. Verder wordt het teken van de permutatie-operator $\hat{P}'' = \hat{P}'\hat{P}$ gegeven door $(-1)^{P'}(-1)^P \equiv (-1)^{P''}$. Dan geldt dus dat

$$\hat{P}' \sum_{\text{perm. } P} \hat{P} \psi_E(q_1, \dots, q_N) = \sum_{\text{perm. } P''} \hat{P}'' \psi_E(q_1, \dots, q_N),$$

$$\hat{P}' \sum_{\text{perm. } P} (-1)^P \hat{P} \psi_E(q_1, \dots, q_N) = (-1)^{P'} \sum_{\text{perm. } P''} (-1)^{P''} \hat{P}'' \psi_E(q_1, \dots, q_N).$$

Dus zijn ψ_S en ψ_A inderdaad volledig symmetrisch dan wel antisymmetrisch.

Pauli-uitsluitingsprincipe: een belangrijke consequentie van de antisymmetrisatie voor ψ_A is dat twee identieke fermionen niet precies dezelfde coördinaten kunnen hebben. Dit is een eerste manifestatie van het Pauli-uitsluitingsprincipe. Let wel: we hebben het hier over de volledige set coördinaten q_1, \dots, q_N en niet slechts over het ruimtelijk gedeelte.

Zoals we in het vervolg van dit hoofdstuk zullen zien representeren de symmetrisatie- en antisymmetrisatie-procedures effectief een interactie tussen de identieke deeltjes. Deze puur kwantummechanische interactie valt weg als de identieke deeltjes (ruimtelijk) gelocaliseerd zijn, waardoor de golffuncties niet meer overlappen en de identieke deeltjes praktisch gezien onderscheidbaar worden (zie opgave 12 van het werkcollege).

2.2.1 Niet-interagerende ononderscheidbare deeltjes

Als een speciaal geval beschouwen we tenslotte identieke veeldeeltjessystemen bestaande uit zogenaamde niet-interagerende ononderscheidbare deeltjes, waarbij de identieke deeltjes zich in dezelfde kwantummechanische omgeving (atoom, metaal, ...) bevinden. De

Hamilton-operator is in dat geval simpelweg de som van de pure 1-deeltjes Hamilton-operatoren [zie vergelijking (152)]. Neem verder aan dat de orthonormale set 1-deeltjes energie-eigenfuncties wordt gegeven door $\{\psi_{\lambda_j}(q_j)\}$, met energie-eigenwaarden E_{λ_j} die worden gelabeld door een complete set kwantumgetallen λ_j . Voor ononderscheidbare deeltjes hebben de kwantumgetallen λ_j voor alle deeltjes hetzelfde bereik. Let wel: dit zegt niets over hoe de 1-deeltjeskwantumtoestanden bezet zijn! De niet-gesymmetriseerde energie-eigenfuncties van het identieke veeldeeltjessysteem hebben op grond van formule (154) een productvorm:

$$\psi_E(q_1, \dots, q_N) = \psi_{\lambda_1}(q_1) \psi_{\lambda_2}(q_2) \cdots \psi_{\lambda_N}(q_N), \quad \text{met} \quad E = \sum_{j=1}^N E_{\lambda_j}. \quad (164)$$

We beginnen met een identiek 2-deeltjessysteem. In dat geval wordt de bijbehorende orthonormale set volledig (anti)symmetrische energie-eigenfuncties gegeven door

$$\psi_S(q_1, q_2) = \begin{cases} \psi_{\lambda_1}(q_1) \psi_{\lambda_1}(q_2) & \text{als } \lambda_1 = \lambda_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\lambda_1}(q_1) \psi_{\lambda_2}(q_2) + \psi_{\lambda_2}(q_1) \psi_{\lambda_1}(q_2)] & \text{als } \lambda_1 \neq \lambda_2 \end{cases},$$

$$\psi_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\lambda_1}(q_1) \psi_{\lambda_2}(q_2) - \psi_{\lambda_2}(q_1) \psi_{\lambda_1}(q_2)]. \quad (165)$$

Het verschil in de normeringsfactoren is het gevolg van de orthogonaliteit van de eigenfuncties ψ_{λ_1} en ψ_{λ_2} voor $\lambda_1 \neq \lambda_2$. Voor $\lambda_1 = \lambda_2$ is er geen fermionische 2-deeltjes energie-eigentoestand mogelijk, oftewel twee identieke fermionen kunnen niet in dezelfde 1-deeltjestoestand zitten. Voor $\lambda_1 \neq \lambda_2$ hebben de bosonische en fermionische 2-deeltjes energie-eigentoestanden geen productvorm. In dat geval is er sprake van een speciale vorm van “entanglement”, zodat de symmetrisatie- en antisymmetrisatie-procedures effectief aanleiding geven tot een interactie. Deze effectieve interactie wordt verwisselingsinteractie genoemd. De 2-deeltjes energie-eigentoestanden corresponderen met de totale energie $E = E_{\lambda_1} + E_{\lambda_2}$, maar de deeltjes 1 en 2 bevinden zich geen van beiden in een energie-eigentoestand. Ze zitten deels in de toestand gekarakteriseerd door λ_1 en deels in de toestand gekarakteriseerd door λ_2 . Een energiemeting aan één deeltje zal dan ook in 50% van de metingen E_{λ_1} opleveren en in 50% van de metingen E_{λ_2} .

Ter illustratie: stel dat λ_1 en λ_2 twee waarden kunnen aannemen, namelijk a en b . De volgende scenario's zijn dan mogelijk voor de 2-deeltjes energie-eigenfuncties:

- Onderscheidbare deeltjes (ter vergelijking): de 2-deeltjes energie-eigenfuncties bestaan uit de producten $\psi_a(q_1) \psi_a(q_2)$, $\psi_a(q_1) \psi_b(q_2)$, $\psi_b(q_1) \psi_a(q_2)$ en $\psi_b(q_1) \psi_b(q_2)$, zodat in twee van de vier gevallen de deeltjes in dezelfde 1-deeltjestoestand zitten.
- Identieke bosonen: uitsluitend de volledig symmetrische combinaties $\psi_a(q_1) \psi_a(q_2)$, $\psi_b(q_1) \psi_b(q_2)$ en $[\psi_a(q_1) \psi_b(q_2) + \psi_b(q_1) \psi_a(q_2)]/\sqrt{2}$ blijven over, zodat in twee van

de drie gevallen de deeltjes in dezelfde 1-deeltjestoestand zitten. Identieke bosonen hebben dus een verhoogde kans om in dezelfde 1-deeltjestoestand te zitten.

- Identieke fermionen: in dit scenario wordt de 2-deeltjes energie-eigenfunctie gegeven door de volledig antisymmetrische combinatie $[\psi_a(q_1)\psi_b(q_2) - \psi_b(q_1)\psi_a(q_2)]/\sqrt{2}$. Identieke fermionen kunnen juist niet in dezelfde 1-deeltjestoestand zitten.

Vervolgens beschouwen we niet-interagerende N -deeltjessystemen. Als het systeem bestaat uit N identieke bosonen, dan zijn de genormeerde energie-eigenfuncties als volgt te kiezen:

$$\boxed{\begin{aligned} \psi_S(q_1, \dots, q_N) &= \frac{1}{\mathcal{N}_S} \sum_{\text{versch.perm.}} \psi_{\lambda_1}(q_{P(1)}) \psi_{\lambda_2}(q_{P(2)}) \cdots \psi_{\lambda_N}(q_{P(N)}), \\ \text{met } \mathcal{N}_S &= \sqrt{\text{aantal verschillende permutaties van } \lambda_1, \dots, \lambda_N}. \end{aligned}} \quad (166)$$

Om dubbeltellen te voorkomen loopt de sommatie hier over alle verschillende permutaties van de kwantumgetallen $\lambda_1, \dots, \lambda_N$ en wordt de normeringsfactor bepaald door het aantal van die verschillende permutaties. Als van de kwantumgetallen $\lambda_1, \dots, \lambda_N$ er bijvoorbeeld k verschillend zijn, dan is \mathcal{N}_S gelijk aan $\sqrt{N!/(n_1! \cdots n_k!)}$, met n_1, \dots, n_k het aantal keren dat de k verschillende kwantumgetallen voorkomen. Voor drie deeltjes en twee gelijke kwantumgetallen $\lambda_2 = \lambda_1$ wordt dit bijvoorbeeld $\mathcal{N}_S = \sqrt{3!/(2! \cdot 1!)} = \sqrt{3}$, zodat

$$\begin{aligned} \psi_S(q_1, q_2, q_3) &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\psi_{\lambda_1}(q_1) \psi_{\lambda_1}(q_2) \psi_{\lambda_3}(q_3) + \psi_{\lambda_1}(q_1) \psi_{\lambda_3}(q_2) \psi_{\lambda_1}(q_3) \right. \\ &\quad \left. + \psi_{\lambda_3}(q_1) \psi_{\lambda_1}(q_2) \psi_{\lambda_1}(q_3) \right]. \end{aligned}$$

Voor een identiek N -fermionsysteem verandert dit in

$$\boxed{\begin{aligned} \psi_A(q_1, \dots, q_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\text{perm.}} (-1)^P \psi_{\lambda_1}(q_{P(1)}) \psi_{\lambda_2}(q_{P(2)}) \cdots \psi_{\lambda_N}(q_{P(N)}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\lambda_1}(q_1) & \psi_{\lambda_2}(q_1) & \cdots & \psi_{\lambda_N}(q_1) \\ \psi_{\lambda_1}(q_2) & \psi_{\lambda_2}(q_2) & \cdots & \psi_{\lambda_N}(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{\lambda_1}(q_N) & \psi_{\lambda_2}(q_N) & \cdots & \psi_{\lambda_N}(q_N) \end{vmatrix}. \end{aligned}} \quad (167)$$

Deze determinant wordt de Slater-determinant genoemd. Verwisseling van de coördinaten van twee van de fermionen komt dan overeen met het verwisselen van de desbetreffende rijen van de Slater-determinant. Als twee complete sets kwantumgetallen λ_j en λ_k gelijk zijn, dan zijn twee kolommen in de Slater-determinant aan elkaar gelijk en verdwijnt de volledig antisymmetrische eigenfunctie ψ_A . Dit staat bekend als het Pauli-uitsluitingsprincipe.

Pauli-uitsluitingsprincipe voor systemen bestaande uit identieke fermionen: slechts één fermion kan in een gegeven volledig gespecificeerde 1-deeltjeskwantumtoestand zitten.

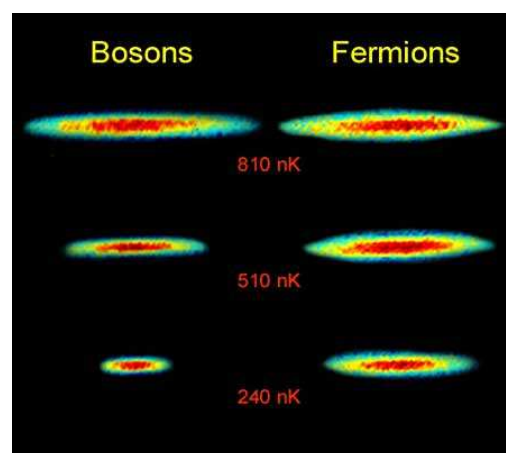
2.3 Toepassingen van symmetrisatie en antisymmetrisatie

Er zijn vele markante toepassingen van de kwantumfysica behorende bij identieke veeldeeltjessystemen. In feite is bijna alles om ons heen een manifestatie van deze aparte tak van de QM. Om een idee te krijgen gaan we nu een aantal voorbeelden bekijken waarbij je met een beetje redeneren verrassend veel kan voorspellen en begrijpen. Het zal echter slechts het topje van een grote ijsberg zijn. Er zijn nog vele andere (soms verrassende) systemen die karakteristieke eigenschappen van identieke veeldeeltjessystemen bezitten: bijvoorbeeld zware kernen, het binnenste van ingestorte sterren, supergeleiders, etc..

2.3.1 Kwantumgassen bij lage temperaturen

Het speelterrein bij uitstek om de fundamentele kwantummechanische verschillen tussen veeldeeltjessystemen te bestuderen is de lage-temperatuurfysica (zie het college Kwantummechanica 3). Zo is men tegenwoordig in staat om gassen bestaande uit een relatief grote hoeveelheid niet-interagerende deeltjes af te koelen tot temperaturen van de orde van nanokelvins (ultrakoude gassen). Bij dit soort temperaturen vlakbij het absolute nulpunt zullen onderscheidbare deeltjes bijna allemaal in de grondtoestand zitten. Identieke bosonen hebben vanwege de verwisselingsinteractie zelfs een verhoogde neiging om allemaal in de grondtoestand te zitten. Al voor eindige temperaturen kan een macroscopische fractie van de deeltjes van zo'n bosonisch gas (Bose-gas) in de grondtoestand terechtkomen. Dit wordt Bose-Einstein condensatie genoemd. Identieke fermionen kunnen vanwege het Pauli-uitsluitingsprincipe juist niet allemaal in de grondtoestand zitten. Voor temperaturen vlakbij het absolute nulpunt zullen de fermionen de energieniveaus één voor één gaan vullen in volgorde van toenemende energie. Het hoogste gevulde energieniveau wordt daarbij de Fermi-energie genoemd. Een fermionisch gas (Fermi-gas) heeft zo dus altijd een eindige kinetische energie en druk, zelfs wanneer de temperatuur nul is.

Zo bestaan ${}^6\text{Li}$ -atomen uit negen spin-1/2 deeltjes: drie protonen, drie neutronen en drie elektronen, zodat de bijbehorende totale spin half-tallig is. De ${}^6\text{Li}$ -atomen zijn dus op te vatten als fermionen. Daarentegen bestaan ${}^7\text{Li}$ -atomen uit drie protonen, vier neutronen en drie elektronen, zodat de bijbehorende totale spin geheel-tallig is. Daarmee zijn de ${}^7\text{Li}$ -atomen dus op te vatten als bosonen. Bij zeer lage temperaturen verwachten we dat een magnetisch opgesloten ${}^6\text{Li}$ -gas een grotere ruimtelijke uitgebreidheid zal hebben dan een ${}^7\text{Li}$ -gas, aangezien de gemiddelde kinetische energie in het eerste geval groter is. Dit wordt inderdaad experimenteel waargenomen, zoals in het plaatje is te zien.



2.3.2 Quarks en het kwantumgetal kleur

Quarks komen alleen in gebonden toestanden voor en niet als vrije deeltjes (confinement). Gebonden toestanden van een quark en een antiquark heten mesonen en gebonden toestanden van drie quarks heten baryonen. Aangezien quarks spin-1/2 deeltjes zijn, zijn de mesonen dus bosonen en zijn de baryonen dus fermionen. In het oorspronkelijke quarkmodel was er sprake van slechts drie soorten (smaken) van quarks: up-quarks u met lading $+\frac{2}{3}|e|$, down-quarks d met lading $-\frac{1}{3}|e|$ en strange-quarks s met lading $-\frac{1}{3}|e|$. De bijbehorende antideeltjes hebben tegengestelde lading en worden aangegeven met \bar{u} , \bar{d} en \bar{s} . Zo is de gebonden toestand uud het welbekende proton, udd het neutron, $u\bar{d}$ het positief geladen pion, etc.. Ook werd in de vorm van het Δ^{++} -baryon een gebonden toestand van drie up-quarks met totale spin 3/2 gevonden. In de grondtoestand blijkt dit deeltje een volledig symmetrische ruimtelijke golffunctie met baanimpulsmoment $L = 0$ te hebben. Nu is er echter een probleem omdat de spintoestand ook volledig symmetrisch is, hetgeen volgt uit het feit dat de totale “lowering” operator $\hat{S}_- = \hat{S}_{1-} + \hat{S}_{2-} + \hat{S}_{3-}$ symmetrisch is en dat voor $S = m_s = 3/2$ alle drie de quarks in de spintoestand $\chi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}$ zitten. Het Δ^{++} -systeem bestaat dus uit drie identieke fermionen, maar lijkt geen antisymmetrische toestandfunctie te hebben. Als we willen vasthouden aan het verband tussen spin en statistiek, dan moeten de drie up-quarks nog een intrinsiek kwantumgetal hebben, zodat de toestandfunctie geantisymmetriseerd kan worden in de bij dit kwantumgetal behorende ruimte. Als oplossing van het probleem werd derhalve het kwantumgetal kleur gepostuleerd, met in ieder geval drie verschillende waarden. De juistheid van dit ad-hoc gepostuleerde driewaardige kwantumgetal werd vervolgens experimenteel bevestigd in sterke-wisselwerkingsexperimenten.

2.3.3 Parahelium en orthohelium

Een heliumatoom bestaat uit een kern met ladingsgetal $Z = 2$ en twee elektronen. Verwaarloos nu de massa van het elektron ten opzichte van de massa van de kern en laat mogelijke spininteracties buiten beschouwing. Verwaarloos verder in eerste instantie de onderlinge Coulomb-interactie tussen de twee elektronen, die aanleiding geeft tot een effectieve afscherming van de kernlading (zie het college Structuur der Materie en het voorbeeld in App. F). Dan hebben we te maken met een systeem bestaande uit twee niet-interagerende elektronen in het Coulomb-veld van de kern. De orthonormale set ruimtelijke 1-deeltjes energie-eigenfuncties wordt dan gegeven door de ruimtelijke eigenfuncties $\{\psi_{nlm_\ell}^{(Z=2)}(\vec{r})\}$ van een 1-elektron atoom met ladingsgetal $Z = 2$. De bijbehorende 1-deeltjes energie-eigenwaarden zijn $E_{nlm_\ell}^{(Z=2)} = E_n^{(Z=2)}$. Omdat de Hamilton-operator spinonafhankelijk is kunnen we nu, zoals in opgave 12 van het werkcollege is behandeld, gaan werken met 2-elektron spintoestanden die oftewel symmetrisch zijn (spin-triplet: totale spin $S = 1$ en $m_s = 0, \pm 1$) oftewel antisymmetrisch (spin-singlet: totale spin $S = 0$ en $m_s = 0$).

Ongestoorde grondtoestand van het heliumatoom: beide elektronen bevinden zich in de grondtoestand van het 1-elektron atoom. De ruimtelijke golffunctie wordt dan gegeven door

$$\psi_{100,100}^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}^{(Z=2)}(\vec{r}_1) \psi_{100}^{(Z=2)}(\vec{r}_2), \quad (168)$$

met energie $E_{11}^{(0)} = 2E_1^{(Z=2)}$. Deze ruimtelijke golffunctie is dus symmetrisch, hetgeen automatisch inhoudt dat de spintoestandsfunctie antisymmetrisch moet zijn om de gehele toestandsfunctie antisymmetrisch onder de verwisseling van de twee elektronen te maken. Dus in de grondtoestand van het heliumatoom hebben de twee elektronen tegengestelde m_s -waarden en bevinden ze zich in een spin-singlet toestand in de spinruimte!

Ongestoorde eerste aangeslagen toestand van het heliumatoom: één van de elektronen bevindt zich in een eerste aangeslagen toestand van het 1-elektron atoom. De mogelijke ruimtelijke energie-eigenfuncties bij de eigenwaarde $E_{12}^{(0)} = E_1^{(Z=2)} + E_2^{(Z=2)}$ worden dan

$$\psi_{100,2\ell m_\ell}^{(0), \pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_{100}^{(Z=2)}(\vec{r}_1) \psi_{2\ell m_\ell}^{(Z=2)}(\vec{r}_2) \pm \psi_{2\ell m_\ell}^{(Z=2)}(\vec{r}_1) \psi_{100}^{(Z=2)}(\vec{r}_2) \right], \quad (169)$$

waarbij het bovenste (onderste) teken bedoeld is voor de spin-singlet (triplet) toestanden.

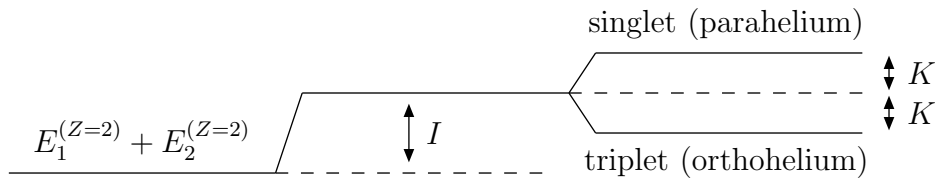
Aan de hand van deze ongestoorde ruimtelijke golffuncties kan de Coulomb-interactie tussen de elektronen, $\hat{V} = \alpha\hbar c/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, als een (zeer ruwe) storing in rekening worden gebracht. Omdat \hat{H}_0 en \hat{V} spinonafhankelijk zijn kan de spintoestandsfunctie buiten beschouwing worden gelaten in de bepaling van de eerste-orde storingsbijdrage tot de energie. Echter, in de aangeslagen toestanden oefent de spintoestandsfunctie een indirecte werking uit via de symmetrisatie/antisymmetrisatie van de ruimtelijke golffunctie. Wel blijft de storingsmatrix netjes diagonaal in het kwantumgetal S , zodat voor de aangeslagen toestanden de eerste-orde storingsbijdrage tot de energie wordt gegeven door

$$\Delta E_{\pm}^{(1)} = I \pm K, \quad (170)$$

in termen van de “direct integral” I en “exchange integral” K :

$$I = \alpha\hbar c \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 |\psi_{100}^{(Z=2)}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{2\ell m_\ell}^{(Z=2)}(\vec{r}_2)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} > 0, \\ K = \alpha\hbar c \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 [\psi_{100}^{(Z=2)}(\vec{r}_1) \psi_{2\ell m_\ell}^{(Z=2)}(\vec{r}_2)]^* \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_{100}^{(Z=2)}(\vec{r}_2) \psi_{2\ell m_\ell}^{(Z=2)}(\vec{r}_1) > 0. \quad (171)$$

De bijdrage $\pm K$ is het gevolg van de symmetrisatie/antisymmetrisatie van de ruimtelijke golffunctie. De spin-singlet toestand (parahelium genaamd) heeft dus een hogere energie dan de spin-triplet toestanden (orthohelium genaamd). De ontarding met betrekking tot de totale spin van de twee elektronen is hier dus opgeheven door de verwisselingsinteractie ten gevolge van de antisymmetrisatie van de toestandsfunctie. Deze opsplitsing is een geometrische consequentie van de antisymmetrisatieconditie en heeft plaatsgevonden zonder dat de Hamilton-operator een spinafhankelijke interactie bevat!



De fysische interpretatie van dit fenomeen is relatief simpel:

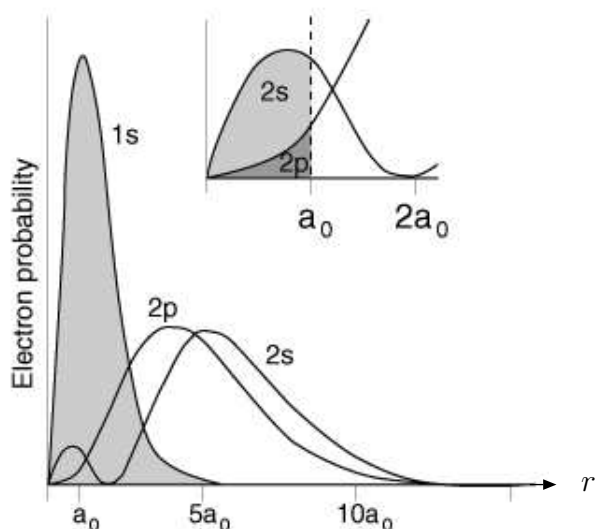
- Parahelium: de ruimtelijke golffunctie is symmetrisch, dus de elektronen hebben de neiging dichter bij elkaar te zitten (zie opgave 12 van het werkcollege). Daardoor is er een belangrijkere bijdrage van de elektrostatische repulsie tussen de elektronen, zodat de energie hoger komt te liggen.
- Orthohelium: de ruimtelijke golffunctie is antisymmetrisch, dus de elektronen hebben de neiging elkaar te ontwijken (zie opgave 12 van het werkcollege). Daardoor is er een minder belangrijke bijdrage van de elektrostatische repulsie tussen de elektronen, zodat de energie lager komt te liggen.

Feitelijk staat hier een manifestatie van “Hund’s first rule” (zie § 2.3.4).

2.3.4 Pauli-uitsluitingsprincipe en de periodieke tabel

Ondanks de aanwezigheid van onderlinge Coulomb-interacties kunnen de elektronen van een multi-elektron atoom toch bij benadering worden beschouwd als niet-interagerende deeltjes bewegend onder invloed van een gemodificeerde (afgeschermd) centrale potentiaal (zie het heliumvoorbeeld dat in App. F met behulp van de variatiemethode is uitgewerkt). De bijbehorende 1-elektron energie-eigenfuncties (spin-baan functies) zijn derhalve te karakteriseren door vier kwantumgetallen: het atoomschil-kwantumgetal $n = 1, 2, 3, \dots$ dat soms door de symbolen K, L, M, \dots wordt weergegeven, het onderschil-kwantumgetal $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$ dat meestal door de bijbehorende symbolen s, p, d, f, \dots wordt weergegeven, en de magnetische kwantumgetallen $m_\ell = -\ell, \dots, \ell$ en $m_s = \pm 1/2$. Stel dat de elektronen bosonen waren geweest. Voor een atoom in de grondtoestand zouden de elektronen dan allemaal in de 1-deeltjesgrondtoestand met $(n, \ell, m_\ell) = (1, 0, 0)$ komen te zitten. De atomen zouden dan totaal geen schilstructuur-diversiteit hebben gehad met alle gevolgen van dien voor de chemie. Echter, de elektronen zijn fermionen. Op grond van het Pauli-uitsluitingsprincipe kunnen geen twee elektronen in dezelfde 1-deeltjeskwantumtoestand van hetzelfde atoom zitten. Iedere ruimtelijke toestand gespecificeerd door de kwantumgetallen (n, ℓ, m_ℓ) kan hooguit door twee elektronen met $m_s = \pm 1/2$ worden bezet en iedere onderschil gespecificeerd door (n, ℓ) kan hooguit $2(2\ell+1)$ elektronen bevatten. Dus, een s -onderschil bevat maximaal twee elektronen, een p -onderschil zes elektronen, een d -onderschil tien elektronen, etc..

Het vullen van de energieniveaus: voor een atoom in de grondtoestand zullen de elektronen de energieniveaus één voor één gaan vullen in volgorde van toenemende energie. Voor specifieke atomen betekent dit dat waterstof (H) één $1s$ -elektron heeft, helium (He) twee $1s$ -elektronen, lithium (Li) twee $1s$ -elektronen en één $2s$ -elektron, etc.. Dat een $2s$ -elektron een lagere energie heeft dan een $2p$ -elektron hangt samen met het feit dat een elektron in een $2s$ -toestand met even pariteit een hogere waarschijnlijkheid



heeft om zich in de buurt van de kern te bevinden dan een elektron in een $2p$ -toestand met oneven pariteit (zie plaatje), zodat een $2p$ -elektron een kernlading voelt die meer is afgeschermd door de twee $1s$ -elektronen in de binnenste schil. Om dit procédé voort te kunnen zetten voor gecompliceerdere atomen moet dus worden bekeken hoe de energiehierarchie er precies uitziet in termen van de 1-elektron toestanden. Daarbij moet de gemodificeerde centrale potentiaal worden bepaald, met inachtneming van het feit dat de potentiaal zal afhangen van de ladingsdistributie van de elektronen en dus van de multi-elektron toestand zelf. Voor zoiets ingewikkelds wordt meestal de toevlucht genomen tot variatietechnieken. In de Hartree-Fock methode, bijvoorbeeld, worden als multi-elektron testfuncties energie-eigenfuncties voor niet-interagerende elektronen van het type (167) gebruikt. De 1-deeltjestoestanden die in deze multi-elektron testfuncties worden gebruikt zijn spin-baan functies behorende bij een bepaalde centrale potentiaal. Vervolgens wordt met behulp van de variatiemethode de basisset van spin-baan functies (iteratief) geoptimaliseerd en daarmee de gemodificeerde centrale potentiaal benaderd. Als het nog nauwkeuriger moet, dan kunnen additionele kleine effecten zoals spin-baan koppelingen met behulp van storings-theorie worden toegevoegd. Uiteindelijk wordt de volgende vuistregel gevonden voor de volgorde waarin de kwantumniveaus worden gevuld:

$$1s \mid 2s, 2p \mid 3s, 3p \mid (4s, 3d), 4p \mid (5s, 4d), 5p \mid (6s, 4f, 5d), 6p \mid (7s, 5f, 6d), 7p .$$

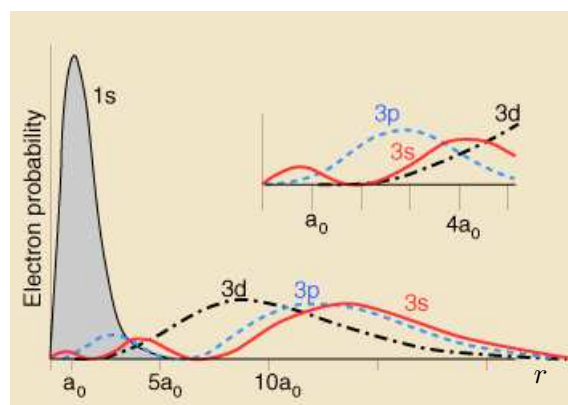
Bedenk hierbij wel dat we te maken hebben met volledige atomen. De vermelde volgorde geeft aan wat de ruimtelijke kwantumgetallen zullen zijn van het extra elektron behorende bij het eerstvolgende atoom in de periodieke tabel. Dit atoom zal echter een andere kernlading hebben en daarmee ook een andere ruimtelijke uitgebreidheid en ladingsdistributie van de elektronen, zodat de effectieve centrale potentiaal waarop de kwantumgetallen zijn gebaseerd van atoom tot atoom zal veranderen! Zo geldt voor de kwantumgetalcombinaties binnen de haakjes dat tijdens het vullen van een bepaalde onderschil ineens de situatie kan ontstaan dat het voor het eerstvolgende atoom energetisch gunstiger is om met de

vuistregel te breken en een elektron in een andere onderschil onder te brengen. Hierbij kunnen geometrische effecten en spineffecten een rol spelen. Het symbool “|” geeft aan waar de grootste energiesprongen zich bevinden om nog een elektron toe te voegen.

Hund’s first rule: twee elektronen die met tegengestelde m_s -waarde in dezelfde ruimtelijke kwantumtoestand zitten (gepaarde elektronen) bevinden zich vanwege de ruimtelijke symmetrie in een antisymmetrische spin-singlet toestand. Volle onderschillen hebben dus een totale elektronspin $S = 0$. Ongepaarde elektronen zitten bij voorkeur in een spintoestand met maximale totale spin. Maximalisatie van de symmetrie in de spinruimte leidt namelijk tot maximalisatie van ruimtelijke antisymmetrie en dus minimalisatie van de elektronrepulsie. Deze eigenschap van ongepaarde elektronen staat bekend als Hund’s first rule.

Chemische eigenschappen van atomen:

dit alles leidt tot een rijke diversiteit aan schillenpatronen en chemische reacties. De chemische eigenschappen van een atoom worden namelijk bepaald door de elektronen in de buitenste schil (valentie-elektronen) en de daarmee samenhangende ionisatie-energie die nodig is om zo’n elektron uit het atoom te stoten. Binnen de buitenste schil zal de ionisatie-energie toenemen naarmate er meer elektronen in die schil zitten, aangezien dat overeenkomt met een hogere kernlading. De meest markante klassen van atomen zijn:



- Edelgassen: helium, neon, argon, krypton, xenon ($Z = 2, 10, 18, 36, 54$).

Met uitzondering van helium hebben deze atomen een volle np -onderschil. Ze hebben allemaal een hoge ionisatie-energie. Het is daarmee moeilijk een elektron aan een edelgasatoom te onttrekken. Tevens is er een grote energiesprong naar de volgende ns -onderschil, zodat een edelgasatoom ook niet graag een extra (zwak gebonden) elektron invangt. Chemisch gezien zijn edelgassen dan ook te kenschetsen als inert.

- Alkalimetalen: lithium, natrium, kalium, rubidium, cesium ($Z = 3, 11, 19, 37, 55$).

Deze atomen hebben één valentie-elektron extra in de volgende ns -onderschil en dus een lage ionisatie-energie. Het is dus makkelijk een elektron aan zo’n atoom te onttrekken. Chemisch gezien zijn alkalimetalen dan ook te kenschetsen als zeer reactief.

- Halogenen: fluor, chloor, broom, jood ($Z = 9, 17, 35, 53$).

Deze atomen hebben één elektron nodig om een np -onderschil vol te krijgen en willen dus graag een extra (sterk gebonden) elektron invangen. Chemisch gezien zijn halogenen dan ook te kenschetsen als zeer reactief.

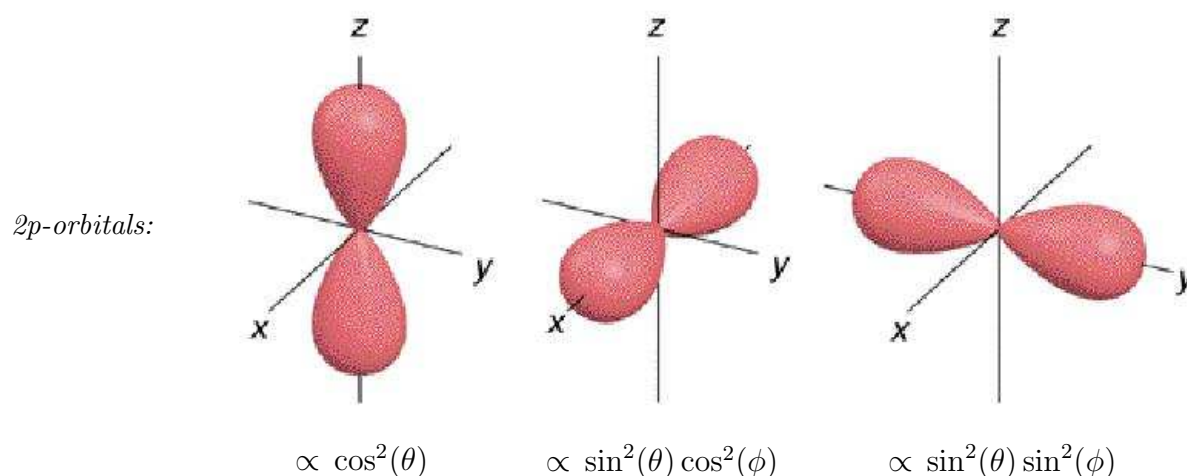
2.3.5 Hoeken van 90° in moleculaire bindingen

Zoals in opgave 13 van het werkcollege zal worden beargumenteerd voor het H₂-molecuul, kunnen atomen aan elkaar binden tot moleculen door middel van het delen van (meestal paren van) elektronen. Zo'n binding wordt een covalente binding genoemd. Afhankelijk van de atomen die deelnemen aan de moleculaire bindingen kunnen er verschillende hoeken ontstaan binnen het molecuul. Beschouw bijvoorbeeld de reeks atomen zuurstof, zwavel, selenium en telluur ($Z = 8, 16, 34, 52$), die allemaal vier np -elektronen hebben. Om de elektrostatische repulsie tussen deze elektronen te minimaliseren zullen de eerste drie elektronen in verschillende np -toestanden gaan zitten die zo ver mogelijk uit elkaar zitten. Voor de bolfuncties met $\ell = 1$ geldt nu het volgende:

$$|Y_{1,0}(\theta, \phi)|^2 \propto \cos^2(\theta) \quad , \quad |Y_{1,1}(\theta, \phi) - Y_{1,-1}(\theta, \phi)|^2 \propto \sin^2(\theta) \cos^2(\phi)$$

$$\text{en} \quad |Y_{1,1}(\theta, \phi) + Y_{1,-1}(\theta, \phi)|^2 \propto \sin^2(\theta) \sin^2(\phi) .$$

Deze combinaties hebben een expliciete voorkeur voor één van de drie orthogonale ruimtelijke richtingen (zie plaatje).



Voor de eerste drie elektronen is het derhalve energetisch gunstiger om de drie orthogonale ruimtelijke configuraties eerst te bezetten. Het vierde elektron gaat tenslotte met tegengesteld spinkwantumgetal in een bepaalde ruimtelijke np -toestand zitten. In een H₂O-molecuul delen de waterstofatomen hun elektron met het zuurstofatoom, waarbij het zuurstofatoom een sterkere neiging heeft het elektron naar zich toe te trekken (hogere elektronegativiteit) vanwege de bijna volle p -schil. De bijbehorende twee elektronen gaan dus bij voorkeur de resterende twee orthogonale ruimtelijke np -toestanden vullen. Het gevolg is dat de beide O–H bindingen de neiging hebben een 90° hoek te maken. We verwachten echter dat de hoek groter zal zijn dan 90° omdat de positief geladen waterstofkernen elkaar

afstoten. Tevens verwachten we dat de hoek steeds meer de 90° zal benaderen wanneer we het zuurstofatoom vervangen door aanverwante atomen met een grotere ruimtelijke uitgebreidheid, aangezien de waterstofkernen dan sowieso al verder uit elkaar zitten. Dit wordt inderdaad bevestigd door het volgende rijtje karakteristieke hoeken en lengten van de bindingen:

	bindingshoek	bindingslengte
H ₂ O	104°	99 pm
H ₂ S	92°	134 pm
H ₂ Se	91°	146 pm
H ₂ Te	90°	169 pm

Let wel: gegeven de bindingslengte van het beschouwde molecuul is de bindingshoek af te leiden uit het elektrisch dipoolmoment van het molecuul.

De NH₃-maser (deel 2): implicaties van antisymmetrisatie

Voor moleculen van de categorie NH₃ geldt een analoge redenatie. De atomen stikstof, fosfor, arseen, antimoon en bismut ($Z = 7, 15, 33, 51, 83$) hebben allemaal drie np -elektronen. Om de elektrostatistische repulsie tussen deze elektronen te minimaliseren zullen deze elektronen bovenvermelde drie orthogonale ruimtelijke configuraties bezetten. In een NH₃-molecuul delen de waterstofatomen hun elektron met het stikstofatoom dat een hogere elektronegativiteit heeft. De bijbehorende drie elektronen komen dan bij voorkeur met tegengesteld spinkwantumgetal in deze drie orthogonale ruimtelijke np -toestanden terecht. Het gevolg is dat de drie N–H bindingen de neiging hebben een 90° hoek te maken. Wederom verwachten we dat de hoek groter zal zijn dan 90° omdat de positief geladen waterstofkernen elkaar afstoten. Tevens verwachten we dat de hoek steeds meer de 90° zal benaderen wanneer we het stikstofatoom vervangen door aanverwante atomen met een grotere ruimtelijke uitgebreidheid, aangezien de waterstofkernen dan sowieso al verder uit elkaar zitten. Ook deze voorspellingen worden bevestigd door de waarnemingen:

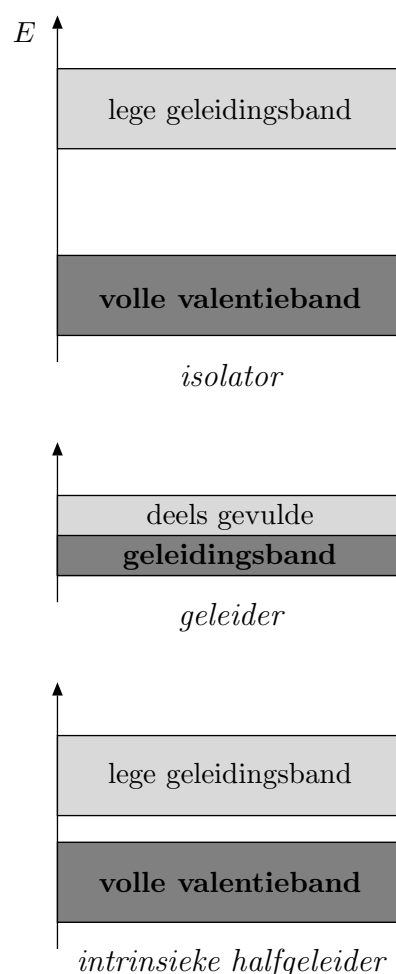
	bindingshoek	bindingslengte
NH ₃	107.8°	102 pm
PH ₃	93.5°	142 pm
AsH ₃	91.8°	152 pm
SbH ₃	91.7°	171 pm
BiH ₃	90.5°	178 pm

Hiermee begrijpen we waarom het NH₃-molecuul niet in één vlak ligt, terwijl dat voor de afstoting van de waterstofatomen eigenlijk wel de meest optimale configuratie is.

2.3.6 Atomaire ketens (deel 2): bezetting van de energiebanden

Zoals we in § 1.6.2 hebben gezien geven periodieke atomaire ketens aanleiding tot banden van toegestane 1-deeltjes energie-eigenwaarden die van elkaar worden gescheiden door verboden energiegebieden. In elke toegestane energieband bevinden zich evenveel ruimtelijke energieniveaus als atomen in de keten. Vervolgens brengen we alle atomaire elektronen in rekening. In de grondtoestand van de atomaire keten worden de energiebanden dan één voor één van onder af aan gevuld met twee elektronen per ruimtelijke kwantumtoestand. De elektronen zijn dan bij benadering onder te verdelen in twee categorieën. Het grootste deel van de elektronen zit in zeer smalle (nagenoeg atomaire) energiebanden en is effectief gebonden aan de kernen van de atomen, waarmee ze samen ionen vormen. Anderzijds zijn er de zogenaamde geleidingselektronen. In losstaande atomen zijn dit de valentie-elektronen gebonden in de buitenste atoomschil. Binnen een atomaire keten kunnen ze echter in eerste benadering vrij rondbewegen (“nearly-free electron model”) in een zwak, periodiek potentiaallandschap veroorzaakt door de gelocaliseerde ionen. Dit fenomeen treedt op wanneer de gemiddelde afstand tussen de atomen kleiner is dan de gemiddelde uitgebreidheid van de atomaire golffuncties van deze geleidingselektronen. De verstrooiing van de geleidingselektronen binnen de atomaire keten wordt onderdrukt omdat bezette 1-deeltjes energieniveaus niet toegankelijk zijn als verstrooiingseindtoestanden.

Afhankelijk van de hoeveelheid vrije geleidingselektronen per atoom (aangegeven met Z_v) is de atomaire keten een elektrische geleider of isolator. Als alle energiebanden of compleet gevuld zijn of compleet leeg, dan is er sprake van een elektrische isolator (eerste plaatje) omdat er een aanzienlijke hoeveelheid energie nodig is om een elektron naar de volgende band aan te slaan (zie ook opgave 14 van het werkcollege). Isolatoren hebben noodzakelijkerwijze een even waarde voor Z_v . Als de hoogste energieband niet volledig gevuld is, dan is er zeer weinig energie nodig om een elektron aan te slaan. Dit noemen we een geleidingsband en er is sprake van een elektrische geleider (tweede plaatje). Dit treedt op als Z_v oneven is, maar ook als Z_v even is en er tevens sprake is van overlappende energiebanden. We spreken van een intrinsieke halfgeleider als het energiegat tussen de laatste volle band en de lege geleidingsband kleiner is dan ongeveer 2 eV, zodat er elektronen thermisch naar de geleidingsband zijn aan te slaan en er in feite sprake is van een slechte isolator (derde plaatje).



3 De Wentzel–Kramers–Brillouin (WKB) benadering

In dit hoofdstuk wordt een tijdsafhankelijke semi-klassieke benaderingsmethode besproken die met name geschikt is voor het vinden van de hoger gelegen energieniveaus. De methode is complementair met de tijdsafhankelijke storingstheorie en de variatiemethode, waar zwakke interacties dan wel lager gelegen energieniveaus centraal staan.

Overeenkomstig materiaal is te vinden in Griffiths (Hst. 8), Merzbacher (Hst. 7) en Bransden & Joachain (Hst. 8).

3.1 WKB benadering en connectieformules

De WKB benadering is toepasbaar op systemen die (effectief) 1-dimensionaal zijn en waarvan de potentiaal $V(x)$ langzaam in de positie varieert. Beschouw hiertoe een spin-0 deeltje met massa m dat zich in één dimensie beweegt onder invloed van het (klassieke) potentiaalveld $V(x)$. De Hamilton-operator van dit systeem wordt gegeven door

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + V(\hat{x}) . \quad (172)$$

De energie-eigenwaardenvergelijking van dit geïsoleerde systeem wordt in de plaatsrepresentatie gegeven door

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_E(x)}{dx^2} = [E - V(x)]\psi_E(x) . \quad (173)$$

Als de potentiaal constant was geweest, zodat $V(x) = V_0 \in \mathbb{R}$, dan zouden de energie-eigenfuncties met $E > V_0$ door vlakke golven zijn gegeven:

$$\psi_E(x) = A \exp(\pm i p_0 x / \hbar) \quad , \quad p_0 = \sqrt{2m(E - V_0)} , \quad (174)$$

waarbij het plusteken een golf aangeeft die in de positieve x -richting loopt en het minteken een golf die in de negatieve x -richting loopt. Neem vervolgens aan dat $E > V(x)$ en dat $V(x)$ nauwelijks verandert over een (gegeneraliseerde) de Broglie-golflengte

$$\lambda(x) \equiv \frac{\hbar}{p(x)} \quad , \quad p(x) = \sqrt{2m[E - V(x)]} = |\text{klassieke impuls in het punt } x| . \quad (175)$$

Dit houdt in dat $V(x)$ slechts merkbaar mag veranderen over macroscopische lengteschalen (zie § 1.5.2), hetgeen een semi-klassieke situatie beschrijft. In de klassieke limiet is immers altijd aan deze eis voldaan, omdat in vergelijking met de andere karakteristieke lengteschalen van het systeem dan effectief geldt dat $\lambda \rightarrow 0$ (of slordig geformuleerd: $\hbar \rightarrow 0$). In semi-klassieke situaties verwachten we dat de vlakke-golf oplossingen bij benadering geldig blijven, maar dat de fase en amplitude van de golven een ruimtelijke modulatie zullen

ondergaan die langzaam is vergeleken met de lokaal geldende de Broglie-golflengte. Met het oog hierop nemen we als ansatz voor de energie-eigenfuncties

$$\psi_E(x) = A \exp(iS(x)/\hbar) \xrightarrow{(173)} -i\hbar \frac{d^2 S(x)}{dx^2} + \left(\frac{dS(x)}{dx} \right)^2 = 2m[E - V(x)]. \quad (176)$$

Deze differentiaalvergelijking is niet meer lineair, zodat het lijkt alsof het probleem moeilijker is geworden. Echter, we gaan $S(x)$ nu expanderen in machten van \hbar :

$$S(x) = S_0(x) + \hbar S_1(x) + \frac{\hbar^2}{2!} S_2(x) + \dots, \quad (177)$$

en nemen slechts een beperkt aantal termen mee in vergelijking (176). Orde voor orde in \hbar vinden we

$$\text{op orde } \hbar^0 : \quad S'_0(x) S'_0(x) = 2m[E - V(x)] = p^2(x),$$

$$\text{op orde } \hbar^1 : \quad 2S'_0(x) S'_1(x) - iS''_0(x) = 0,$$

$$\text{op orde } \hbar^2 : \quad S'_0(x) S'_2(x) + S'_1(x) S'_1(x) - iS''_1(x) = 0,$$

...

$$\text{met } S'_j(x) \equiv \frac{dS_j(x)}{dx} \quad \text{en} \quad S''_j(x) \equiv \frac{d^2 S_j(x)}{dx^2} \quad (j = 0, 1, \dots). \quad (178)$$

Het “klassieke” geval, $E > V(x)$: voor deze energieën is de klassieke kinetische energie positief, zodat de klassieke impuls $p(x)$ in vergelijking (175) een reële grootte is. De oplossing van (178) op orde \hbar^0 wordt dan

$$S_0(x) = \pm \int^x dy p(y) \xrightarrow{(175)} iS_0(x)/\hbar = \pm 2\pi i \int^x \frac{dy}{\lambda(y)}, \quad (179)$$

waarbij de ondergrens van de integraal vrij te kiezen is aangezien de daarbij behorende constante factor in de constante A te absorberen is. Deze 0^e-orde oplossing, ook wel de klassieke limiet van $S(x)$ genoemd, kan nu ingevuld worden in de vergelijking op orde \hbar^1 :

$$\pm 2p(x) S'_1(x) = \pm i p'(x) \quad \Rightarrow \quad S_1(x) = \frac{i}{2} \log(p(x)). \quad (180)$$

Op orde \hbar^2 vinden we uiteindelijk

$$\pm p(x) S'_2(x) - \frac{1}{4} \left(\frac{p'(x)}{p(x)} \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{d}{dx} \left(\frac{p'(x)}{p(x)} \right) = 0$$

$$\Rightarrow \pm S'_2(x) = \frac{1}{4} \frac{[p'(x)]^2}{p^3(x)} - \frac{1}{2p(x)} \frac{d}{dx} \left(\frac{p'(x)}{p(x)} \right) = -\frac{1}{2} \frac{d}{dx} \left(\frac{p'(x)}{p^2(x)} \right) - \frac{1}{4} \frac{[p'(x)]^2}{p^3(x)}$$

$$\Rightarrow S_2(x) = \mp \frac{p'(x)}{2p^2(x)} \mp \int^x dy p(y) \left(\frac{p'(y)}{2p^2(y)} \right)^2 \xrightarrow{(175)} \pm \frac{\lambda'(x)}{2h} \mp \int^x dy \frac{(\lambda'(y))^2}{4h\lambda(y)}. \quad (181)$$

Dus, als $\lambda(x)$ maar langzaam genoeg varieert in x , dan zijn $\lambda'(x)$, $\lambda''(x)$, \dots te verwaarlozen en kan de machtreeks (177) na twee termen worden afgekapt.

WKB benadering: benader de energie-eigenfuncties door de WKB golffuncties

$$\psi_{E>V}^{\text{WKB}}(x) = \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \left[A \exp\left(2\pi i \int^x \frac{dy}{\lambda(y)}\right) + B \exp\left(-2\pi i \int^x \frac{dy}{\lambda(y)}\right) \right]. \quad (182)$$

De eerste term is een golf die in de positieve x -richting loopt en de tweede term is een golf die in de negatieve x -richting loopt. Deze afzonderlijke golven hebben de eigenschap dat de kans om een deeltje ergens te vinden proportioneel is met $1/p(x)$. Dit is precies wat we op basis van klassieke intuïtie verwachten: daar waar de snelheid van het deeltje het grootst is zal het deeltje het kortst blijven rondhangen. De WKB golffuncties hebben de kenmerkende eigenschap dat ze aanleiding geven tot constante waarschijnlijkheidsstroombichtheden (kwantumfluxen), zodat de WKB methode inzetbaar is bij het zoeken naar gebonden toestanden (staande golven) en bij bundelexperimenten met constante deeltjesfluxen.

Minimale toepasbaarheidconditie: bovenstaande WKB benadering heeft alleen zin als $|\hbar S_2(x)/2| \ll 1$. Op grond van vergelijking (181) moet dus tenminste

$$\left| \frac{d\lambda(x)}{dx} \right| \ll 8\pi \quad (183)$$

gelden, zodat $\lambda(x)$ niet te veel mag veranderen over de lengteschaal van een de Broglie-golflengte. Dit houdt met name in dat de WKB benadering niet toepasbaar is vlak bij de zogenaamde klassieke omkeerpunten waarvoor geldt dat $E = V(x)$, aangezien dan $\lambda(x) \rightarrow \infty$.

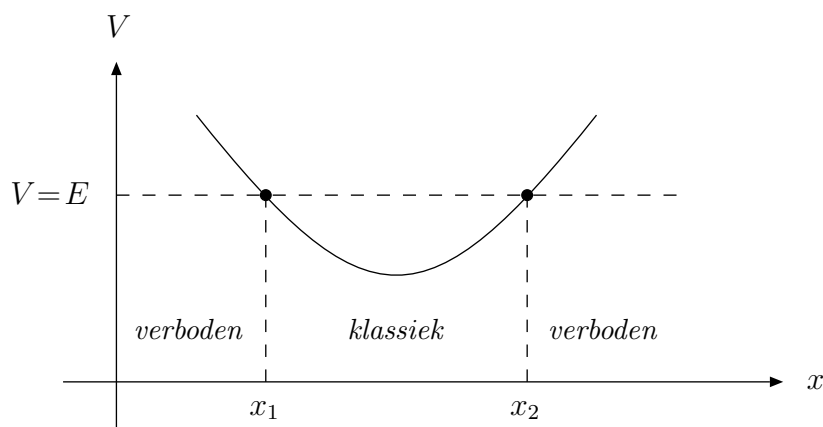
Het “klassiek verboden” geval, $E < V(x)$: voor deze energieën is de klassieke kinetische energie negatief. De impuls $p(x)$ in vergelijking (175) is nu een puur imaginaire grootheid. Dit geval is op analoge wijze aan het “klassieke” geval op te lossen mits $p(x)$ overal wordt vervangen door $\pm i|p(x)|$. Onder voorwaarde dat conditie (183) geldt kan dan wederom de WKB benadering voor de energie-eigenfuncties worden gebruikt:

$$\psi_{E<V}^{\text{WKB}}(x) = \frac{1}{\sqrt{|p(x)|}} \left[C \exp\left(-2\pi \int^x \frac{dy}{|\lambda(y)|}\right) + D \exp\left(2\pi \int^x \frac{dy}{|\lambda(y)|}\right) \right]. \quad (184)$$

Wegens de kwantummechanische onzekerheid in positie en impuls kan het deeltje het klassiek verboden gebied dus binnendringen, met $|\lambda|$ als karakteristieke penetratiediepte.

Bij de WKB benadering draait alles dus om het tellen van het aantal gegereneraliseerde de Broglie-golflengten dat het systeem heeft op de relevante ruimtelijke intervallen. Dit is in het algemeen eenvoudiger dan het oplossen van een gecompliceerde differentiaalvergelijking!

Continueringsprocedure: in feite moeten de asymptotische oplossingen in de afzonderlijke gebieden $E > V(x)$ en $E < V(x)$ tot één eigenfunctie behoren. Door middel van een gecompliceerde (analytische) continueringsprocedure zijn de asymptotische oplossingen inderdaad continu met elkaar te verbinden, zodat de coëfficiëntensets A, B en C, D aan elkaar gerelateerd zijn. Deze continueringsprocedure overbrugt het lastige gebied rond de klassieke omkeerpunten, waar de WKB benadering niet geldig is. Voor de implicaties van de continuering bekijken we de volgende potentiaal:



In de buurt van de omkeerpunten $x_{1,2}$ kunnen de volgende lineaire benaderingen worden uitgevoerd: $V(x) - E \approx V'(x_{1,2})(x - x_{1,2})$. Deze lineaire potentialen hebben energie-eigenfuncties die zijn uit te drukken in termen van zogenaamde Airy-functies. Door deze overbruggingsoplossingen continu met de asymptotische WKB oplossingen te verbinden kunnen de gezochte coëfficiëntenrelaties worden afgeleid. Een must voor masochisten: kijk voor nadere details naar § 8.3 van “Introduction to Quantum Mechanics” van D.J. Griffiths.

Linkshandige potentiaalbarrière: beschouw het gebied rond het omkeerpunt $x = x_1$. Pas in het klassieke gebied $x > x_1$ de WKB benadering (182) toe en in het klassiek verboden gebied $x < x_1$ de WKB benadering (184). Gebruik verder x_1 als de vrij te kiezen ondergrens van de y -integralen en noem de bijbehorende WKB-coëfficiënten A_1, \dots, D_1 . Dan geldt de volgende simpele connectieformule in matrixvorm:

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = \overbrace{\exp(i\pi/4) \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -i \\ -\frac{i}{2} & 1 \end{pmatrix}}^{M_{C_1/D_1 \rightarrow A_1/B_1}} \begin{pmatrix} C_1 \\ D_1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} C_1 \\ D_1 \end{pmatrix} = \overbrace{\exp(-i\pi/4) \begin{pmatrix} 1 & i \\ \frac{i}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}}^{M_{A_1/B_1 \rightarrow C_1/D_1}} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix}. \quad (185)$$

Rechtshandige potentiaalbarrière: beschouw het gebied rond het omkeerpunt $x = x_2$. Pas in het klassieke gebied $x < x_2$ de WKB benadering (182) toe en in het klassiek verboden gebied $x > x_2$ de WKB benadering (184). Gebruik verder x_2 als de vrij te kiezen ondergrens van de y -integralen en noem de bijbehorende WKB-coëfficiënten A_2, \dots, D_2 .

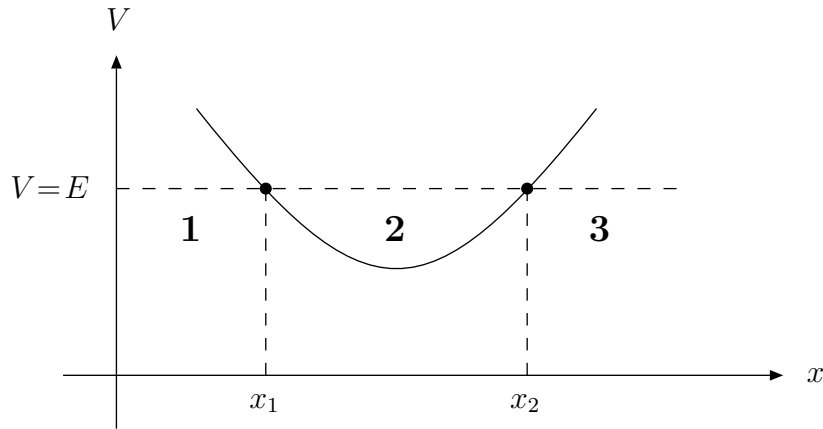
Dan geldt de volgende simpele connectieformule in matrixvorm:

$$\begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} = \overbrace{\exp(i\pi/4) \begin{pmatrix} 1 & -\frac{i}{2} \\ -i & \frac{1}{2} \end{pmatrix}}^{M_{C_2/D_2 \rightarrow A_2/B_2}} \begin{pmatrix} C_2 \\ D_2 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} C_2 \\ D_2 \end{pmatrix} = \overbrace{\exp(-i\pi/4) \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & i \\ i & 1 \end{pmatrix}}^{M_{A_2/B_2 \rightarrow C_2/D_2}} \begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix}. \quad (186)$$

Let wel: de factoren $\exp(\pm i\pi/4)$ komen hier niet uit de lucht vallen, aangezien deze factoren automatisch ontstaan bij de overgang van $\sqrt{p(x)}$ naar $\sqrt{\pm i|p(x)|}$.

3.2 Discrete energieniveaus in een enkelvoudige potentiaalput

Als eerste toepassing van de WKB benadering gaan we op zoek naar de discrete energieniveaus in een enkelvoudige potentiaalput, d.w.z. een potentiaalput waarvoor geldt dat elk discreet energieniveau twee omkeerpunten heeft (zie plaatje).



Als x_1 en x_2 een aantal de Broglie-golflengten uit elkaar liggen, dan kan de WKB benadering en bijbehorende continueringsprocedure worden toegepast [zie de toepasbaarheidscoditie (183)]. Omdat de energie-eigenfuncties behorende bij gebonden toestanden normeerbaar moeten zijn, moet in ieder geval gelden dat $\psi(x) \rightarrow 0$ als $x \rightarrow \pm \infty$. Dit betekent dat voor toenemende x -waarden in gebied 3 alleen de exponentieel afvallende WKB oplossing in aanmerking komt. Er moet dan strikt gelden dat $D_2 = 0$, zodat voor de WKB coëfficiënten in gebied 1 de volgende connectieformule geldt:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} C_1 \\ D_1 \end{pmatrix} &= \overbrace{\exp(-i\pi/4) \begin{pmatrix} 1 & i \\ i & \frac{1}{2} \end{pmatrix}}^{M_{A_1/B_1 \rightarrow C_1/D_1}} \overbrace{\begin{pmatrix} \exp(-i\theta) & 0 \\ 0 & \exp(i\theta) \end{pmatrix}}^{M_{A_2/B_2 \rightarrow A_1/B_1}} \overbrace{\exp(i\pi/4) \begin{pmatrix} 1 & -\frac{i}{2} \\ -i & \frac{1}{2} \end{pmatrix}}^{M_{C_2/D_2 \rightarrow A_2/B_2}} \begin{pmatrix} C_2 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= C_2 \begin{pmatrix} 2 \cos(\theta) \\ \sin(\theta) \end{pmatrix}, \quad \text{met} \quad \theta \equiv 2\pi \int_{x_1}^{x_2} \frac{dy}{\lambda(y)}. \end{aligned} \quad (187)$$

Hierbij is met behulp van connectieformule (186) overgegaan van C_2, D_2 naar A_2, B_2 en met behulp van connectieformule (185) van A_1, B_1 naar C_1, D_1 . Verder is gebruikt dat $A_1 = \exp(-i\theta)A_2$ en $B_1 = \exp(i\theta)B_2$. Beide sets coëfficiënten zijn namelijk gebaseerd op dezelfde WKB benadering maar verschillende ondergrenzen in de y -integralen, zodat

$$A_1 \exp\left(2\pi i \int_{x_1}^x \frac{dy}{\lambda(y)}\right) \equiv A_2 \exp\left(2\pi i \int_{x_2}^x \frac{dy}{\lambda(y)}\right) = A_2 \exp(-i\theta) \exp\left(2\pi i \int_{x_1}^x \frac{dy}{\lambda(y)}\right).$$

Tenslotte moeten we nog in rekening brengen dat ook voor afnemende x -waarden in gebied 1 alleen de exponentieel afvallende WKB oplossing in aanmerking komt, zodat strikt moet gelden dat $C_1 = 0$. Dit leidt dan tot de uiteindelijke

kwantisatieconditie voor discrete energieniveaus met twee omkeerpunten:

$$\theta = 2\pi \int_{x_1}^{x_2} \frac{dy}{\lambda(y)} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi \quad \text{en} \quad C_2 = (-1)^n D_1 \quad (n = 0, 1, 2, \dots),$$

(188)

waarbij gebruikt is dat de integraal geen negatieve waarde kan opleveren.⁷ Ook de WKB golffuncties hebben een relatief simpele vorm, namelijk

$$\begin{aligned} \psi_{\text{gebied 1}}^{\text{WKB}}(x) &= \frac{D_1}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left(-2\pi \int_x^{x_1} \frac{dy}{|\lambda(y)|}\right), \\ \psi_{\text{gebied 2}}^{\text{WKB}}(x) &= \frac{2D_1}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(2\pi \int_{x_1}^x \frac{dy}{\lambda(y)} - \frac{\pi}{4}\right) = \frac{2C_2}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(2\pi \int_x^{x_2} \frac{dy}{\lambda(y)} - \frac{\pi}{4}\right), \\ \psi_{\text{gebied 3}}^{\text{WKB}}(x) &= \frac{C_2}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left(-2\pi \int_x^{x_2} \frac{dy}{|\lambda(y)|}\right). \end{aligned} \quad (189)$$

In gebied 2 vormen de WKB golffuncties staande golven (\Rightarrow kwantumflux = 0), waarbij het kwantumgetal n het aantal knopen telt tussen de klassieke omkeerpunten x_1 en x_2 .

De verkregen kwantisatieconditie moet vervolgens worden opgelost voor de energie E waarvan de omkeerpunten $x_{1,2}$ en de Broglie-golflengte $\lambda(y)$ afhangen:

$$\int_{x_1(E)}^{x_2(E)} dy \sqrt{2m[E - V(y)]} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi\hbar \quad (n = 0, 1, 2, \dots),$$

(190)

waarbij de integraal monotoon stijgt voor $E \geq V_{\min}$. De oplossingen $E_0^{\text{WKB}} < E_1^{\text{WKB}} < \dots$ en bijbehorende WKB golffuncties $\psi_0^{\text{WKB}}(x), \psi_1^{\text{WKB}}(x), \dots$ representeren de WKB benadering voor de discrete niet-ontaarde energieniveaus in de potentiaalput en de bijbehorende energie-eigenfuncties. Voor één volledige periode van de klassieke beweging $x_1 \rightarrow x_2 \rightarrow x_1$

⁷Voor elke ondoordringbare wand moet de term $1/2$ in vergelijking (188) worden opgehoogd met $1/4$. In opgave 15 van het werkcollege zal het voorbeeld van één ondoordringbare wand worden uitgewerkt.

moet dus gelden dat $2 \int_{x_1}^{x_2} dy/\lambda(y) \stackrel{(188)}{=} n + 1/2$. Dit lijkt sterk op het oude kwantisatiepostulaat à la Sommerfeld–Wilson (1915) om de energie van periodieke systemen te kwantiseren, waarbij de actievariabele $J = \oint dy p(y)$ een veelvoud moest zijn van het werkingskwantum h . In deze voorloper van de QM werd $(n + 1/2)$ dus vervangen door n .

De kracht van de WKB methode ligt in het feit dat een gecompliceerde differentiaalvergelijking heeft plaatsgemaakt voor een paar simpele integralen.

Opmerking: x_1 en x_2 moeten een aantal de Broglie-golflengten uit elkaar liggen, oftewel

$$2\pi \int_{x_1}^{x_2} \frac{dy}{\lambda(y)} = (n + \frac{1}{2})\pi \gg 1. \quad (191)$$

De WKB benadering vereist dus dat n niet te klein is, zoals te verwachten was voor een semi-klassieke methode. In de praktijk werkt de WKB benadering echter vaak verrassend goed voor energieniveaus met kleine waarden van n (zie opgave 15 van het werkcollege).

Speciaal geval: een potentiaalput met pariteitssymmetrie.

Als de beschouwde potentiaalput voldoet aan $V(-x) = V(x)$, dan is er sprake van pariteitssymmetrie. Omdat de energieniveaus in de potentiaalput niet ontaard zijn, geldt automatisch dat de energie-eigenfuncties ook pariteitseigenfuncties moeten zijn. Deze eigenschap is ook terug te vinden in de WKB benadering voor de energie-eigenfuncties. Gebruik makende van het feit dat $\lambda(-y) = \lambda(y)$ en $x_1 = -x_2$ vinden we namelijk dat

$$\boxed{\psi_n^{\text{WKB}}(-x) \stackrel{(189)}{=} \psi_n^{\text{WKB}}(x) \Big|_{C_2 \leftrightarrow D_1} \stackrel{(188)}{=} (-1)^n \psi_n^{\text{WKB}}(x)}. \quad (192)$$

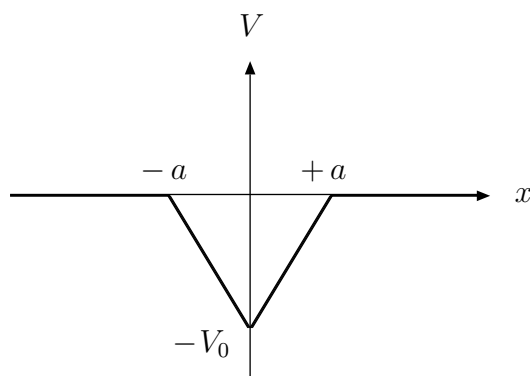
Dus de WKB energie-eigenfuncties zijn inderdaad even/oneven als n even/oneven is.

Rekenvoorbeeld: beschouw de potentiaal

$$V(x) = \begin{cases} -V_0(1 - |x|/a) & \text{als } |x| < a \\ 0 & \text{als } |x| \geq a \end{cases},$$

met $a > 0$ en $mV_0a^2 = 50\hbar^2$. Met behulp van de WKB benadering gaan we nu op zoek naar de discrete energieniveaus in dit potentiaalputje. In verband met het continue energie-eigenwaardenspectrum voor $E \geq 0$ zal voor gebonden toestanden de kwantisatieconditie (190) moeten worden opgelost onder de voorwaarde dat $E_n^{\text{WKB}} < 0$. De omkeerpunten van de gegeven potentiaal zijn

$$x_1 = -x_2 \quad \text{en} \quad -V_0(1 - x_2/a) = E \quad \Rightarrow \quad x_2 = -x_1 = a(1 + E/V_0).$$



De kwantisatieconditie (190) levert dan

$$(n + \frac{1}{2}) \pi \hbar = \int_{-x_2}^{x_1} dy \sqrt{2m[E + V_0 - V_0|y|/a]} \stackrel{\text{opg. 15}}{=} \frac{4}{3} \sqrt{2mV_0 a^2} (1 + E/V_0)^{3/2},$$

zodat de WKB energieniveaus voor $2mV_0 a^2 = 100\hbar^2$ worden gegeven door

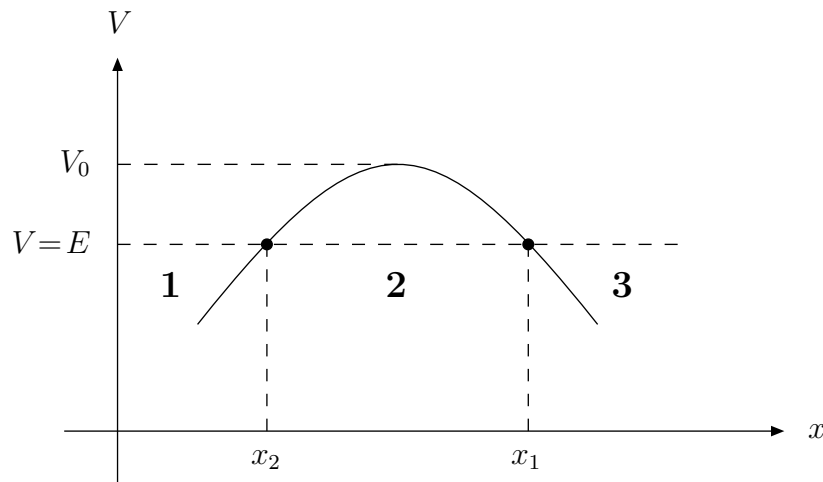
$$E_n^{\text{WKB}}/V_0 = \left(\frac{3\pi\hbar}{4\sqrt{2mV_0 a^2}} [n+1/2] \right)^{2/3} - 1 = \left(\frac{3\pi}{40} [n+1/2] \right)^{2/3} - 1 \quad (n = 0, 1, \dots).$$

Niet al deze energieniveaus zijn toegestaan. Vanwege de randvoorwaarde $E_n^{\text{WKB}} < 0$ blijven slechts vier discrete energieniveaus in het potentiaalputje over, namelijk $E_0^{\text{WKB}}, \dots, E_3^{\text{WKB}}$.

In opgave 15 van het werkcollege zal het voorbeeld van de zwaartekrachtspotentiaal worden uitgewerkt en worden toegepast op een experiment met stuitende neutronen dat in 2002 in Grenoble is uitgevoerd door een onderzoeksteam onder leiding van V.V. Nesvizhevsky.

3.3 Kwantumtunneling door een willekeurige potentiaalbarrière

Als tweede toepassing van de WKB benadering bekijken we de situatie dat een nagenoeg mono-energetische bundel deeltjes (golfpakketjes) op een hoge en brede potentiaalbarrière invalt (zie plaatje). De relevante toestandsfunctie van zo'n systeem zal opgebouwd zijn uit energie-eigenfuncties met nagenoeg dezelfde energie. Op deze energie-eigenfuncties gaan we nu de WKB benadering loslaten.



Neem aan dat de deeltjes met een energie $E < V_0$ vanuit gebied 1 invallen op de barrière. Een deel van deze deeltjes zal naar gebied 1 terugkeren (reflectie) en een deel komt in gebied 3 aan de andere kant van de barrière terecht (transmissie, kwantumtunneling). De WKB benadering en bijbehorende continueringprocedure kan hier worden toegepast omdat x_1 en x_2 voldoende ver uit elkaar liggen bij een hoge en brede barrière. Aangezien de WKB golf functie in gebied 1 uit twee componenten zal bestaan, namelijk de van links invallende golf en de gereflecteerde golf, gaan we de continuering vanuit gebied 3 uitvoeren.

In gebied 3 moet de WKB golffunctie een naar rechts bewegende golf beschrijven:

$$\psi_{\text{gebied 3}}^{\text{WKB}}(x) = \frac{A_1}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(2\pi i \int_{x_1}^x \frac{dy}{\lambda(y)}\right). \quad (193)$$

Voor de WKB coëfficiënten in gebied 1 geldt dan de volgende connectieformule:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} &= \overbrace{\exp(i\pi/4) \begin{pmatrix} 1 & -\frac{i}{2} \\ -i & \frac{1}{2} \end{pmatrix}}^{M_{C_2/D_2 \rightarrow A_2/B_2}} \overbrace{\begin{pmatrix} \exp(\Lambda) & 0 \\ 0 & \exp(-\Lambda) \end{pmatrix}}^{M_{C_1/D_1 \rightarrow C_2/D_2}} \overbrace{\exp(-i\pi/4) \begin{pmatrix} 1 & i \\ \frac{i}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}}^{M_{A_1/B_1 \rightarrow C_1/D_1}} \begin{pmatrix} A_1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= A_1 \begin{pmatrix} \exp(\Lambda) + \frac{1}{4} \exp(-\Lambda) \\ -i \exp(\Lambda) + \frac{i}{4} \exp(-\Lambda) \end{pmatrix} \approx A_1 \begin{pmatrix} \exp(\Lambda) \\ -i \exp(\Lambda) \end{pmatrix}, \quad \text{met } \Lambda \equiv 2\pi \int_{x_2}^{x_1} \frac{dy}{|\lambda(y)|}. \end{aligned} \quad (194)$$

De toepasbaarheidsconditie voor de WKB benadering zegt dat de potentiaalbarrière een aantal de Broglie-golflengten breed moet zijn, zodat Λ groot is en $\exp(\Lambda)$ zeer groot. Dientengevolge kan $\exp(-\Lambda)$ worden verwaarloosd ten opzichte van $\exp(\Lambda)$. In bovenstaande uitdrukking is met behulp van connectieformule (185) overgegaan van A_1, B_1 naar C_1, D_1 en met behulp van connectieformule (186) van C_2, D_2 naar A_2, B_2 . Verder is gebruikt dat $C_2 = \exp(\Lambda)C_1$ en $D_2 = \exp(-\Lambda)D_1$. Beide sets coëfficiënten zijn namelijk gebaseerd op dezelfde WKB benadering maar verschillende ondergrenzen in de y -integralen, zodat

$$D_2 \exp\left(2\pi \int_{x_2}^x \frac{dy}{|\lambda(y)|}\right) \equiv D_1 \exp\left(2\pi \int_{x_1}^x \frac{dy}{|\lambda(y)|}\right) = D_1 \exp(-\Lambda) \exp\left(2\pi \int_{x_2}^x \frac{dy}{|\lambda(y)|}\right).$$

De WKB golffunctie in gebied 1 heeft dus bij benadering de volgende vorm:

$$\begin{aligned} \psi_{\text{gebied 1}}^{\text{WKB}}(x) &= \exp(\Lambda) \frac{A_1}{\sqrt{p(x)}} \left\{ \exp\left(2\pi i \int_{x_2}^x \frac{dy}{\lambda(y)}\right) - i \exp\left(-2\pi i \int_{x_2}^x \frac{dy}{\lambda(y)}\right) \right\} \\ &\equiv \psi_{\text{in}}^{\text{WKB}}(x) + \psi_{\text{refl.}}^{\text{WKB}}(x). \end{aligned} \quad (195)$$

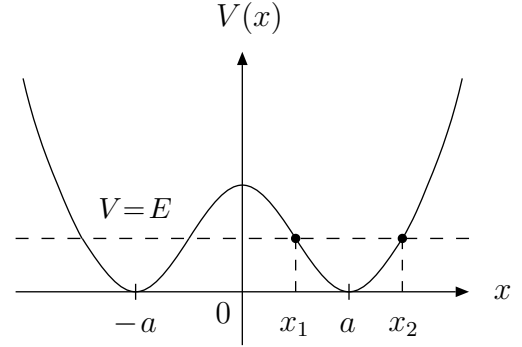
Zoals verwacht bestaat dit uit twee golven. De eerste golf beweegt naar rechts en beschrijft de invallende bundel. De tweede golf beweegt naar links en beschrijft dus de gereflecteerde bundel. De transmissiecoëfficiënt voor transmissie door de potentiaalbarrière wordt gegeven door de verhouding van de kwantumfluxen voor de doorgaande en inkomende bundels:

$$T^{\text{WKB}} = \frac{|\psi_{\text{gebied 3}}^{\text{WKB}}(x')|^2 p(x')}{|\psi_{\text{in}}^{\text{WKB}}(x)|^2 p(x)} \stackrel{(193)-(195)}{=} \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{x_2}^{x_1} dy \sqrt{2m[V(y) - E]}\right). \quad (196)$$

Op grond van de toepasbaarheidsconditie voor de WKB benadering moet gelden dat $\Lambda \gg 1$, zodat T^{WKB} zeer klein is en de reflectiecoëfficiënt $R^{\text{WKB}} \equiv 1 - T^{\text{WKB}} \approx 1$. Dit laatste is keurig in overeenstemming met het resultaat in vergelijking (195) waar de invallende en gereflecteerde golven in eerste benadering dezelfde intensiteit (normering) hebben.

De NH₃-maser (deel 3): WKB benadering voor de energieniveaus

Door de WKB methoden uit §3.2 en 3.3 te combineren kunnen we nu voor nevenstaande symmetrische dubbele potentiaalput de energieniveaus bepalen die onder de barrière liggen, d.w.z. die $E < V(0)$ hebben. De bijbehorende WKB golffuncties gaan we construeren vanuit het klassiek verboden gebied $x > x_2$, waar alleen de exponentieel afvallende WKB oplossing in aanmerking komt. Op grond van vergelijking (187) moet de WKB golffunctie de volgende vorm hebben in het klassiek verboden gebied $-x_1 < x < x_1$ onder de barrière:



$$\psi_{\text{barrière}}^{\text{WKB}}(x) = \frac{2C_2 \cos(\theta)}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left(2\pi \int_x^{x_1} \frac{dy}{|\lambda(y)|}\right) + \frac{C_2 \sin(\theta)}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left(-2\pi \int_x^{x_1} \frac{dy}{|\lambda(y)|}\right).$$

In verband met de pariteitssymmetrie van het systeem hoeven we alleen WKB golffuncties te zoeken met even pariteit, weergegeven door $\psi_+^{\text{WKB}}(x)$, dan wel oneven pariteit, weergegeven door $\psi_-^{\text{WKB}}(x)$. In het punt $x = 0$ voldoen deze functies aan de continuïteitscondities

$$\frac{d}{dx} \psi_+^{\text{WKB}}(x) \Big|_{x=0} = 0 \quad \text{dan wel} \quad \psi_-^{\text{WKB}}(0) = 0.$$

Deze continuïteitscondities laten we vervolgens los op $\psi_{\text{barrière}}^{\text{WKB}}(x)$. Gebruik makende van $V'(0) = 0 \Rightarrow p'(0) = 0$ geeft dat aanleiding tot de volgende kwantisatiecondities:

$$\sin(\theta) \exp(-\Lambda/2) = \pm 2 \cos(\theta) \exp(\Lambda/2) \Rightarrow \exp(-\Lambda) = \frac{\pm 2}{\tan(\theta)},$$

waarbij het symbool \pm slaat op de pariteit van de eigenfunctie. Verder geldt dat

$$\theta \equiv 2\pi \int_{x_1}^{x_2} \frac{dy}{\lambda(y)} > 0 \quad \text{en} \quad \Lambda \equiv 2\pi \int_{-x_1}^{x_1} \frac{dy}{|\lambda(y)|} \stackrel{\lambda(y)=\lambda(-y)}{=} 4\pi \int_0^{x_1} \frac{dy}{|\lambda(y)|}.$$

Voor een voldoende hoge en brede barrière is Λ groot en $\exp(-\Lambda)$ zeer klein. In eerste benadering vallen de energieniveaus $E_{n,\pm}^{\text{WKB}}$ van de dubbele potentiaalput dan samen met de energieniveaus $E_n^{(0)}$ van een enkele potentiaalput, die voldoen aan de kwantisatieconditie $\theta \stackrel{(188)}{=} (n + \frac{1}{2})\pi$. Schrijf derhalve

$$E_{n,\pm}^{\text{WKB}} = E_n^{(0)} + \Delta E_{n,\pm},$$

waarbij $\Delta E_{n,\pm}$ zeer klein is. Dan geldt in zeer goede benadering

$$\theta(E_{n,\pm}^{\text{WKB}}) \approx (n + \frac{1}{2})\pi + \theta'(E_n^{(0)}) \Delta E_{n,\pm} \quad \text{en} \quad \Lambda(E_{n,\pm}^{\text{WKB}}) \approx \Lambda(E_n^{(0)}) \quad (n = 0, 1, \dots).$$

Let wel: $\theta = 2\pi \int_{x_1}^{x_2} dy/\lambda(y)$ is monotoon stijgend in de energie, waarvan het afhangt via zowel de monotoon stijgende integrand $1/\lambda(y)$ als het monotoon kleiner wordende omkeerpunt x_1 en monotoon groter wordende omkeerpunt x_2 . Derhalve zijn $\theta'(E_n^{(0)})$ en $\Lambda(E_n^{(0)})$ positief. Met behulp van de identiteit $\tan(n\pi + \pi/2 + \delta) = -1/\tan(\delta)$ kan uit de kwantisatieconditie $\pm 2/\tan(\theta) = \exp(-\Lambda)$ een verband worden afgeleid tussen $\Delta E_{n,\pm}$ en de tunnelingsamplitude $\exp(-\Lambda(E_n^{(0)}))$ in overeenstemming met de afchatting in § 1.6.4:

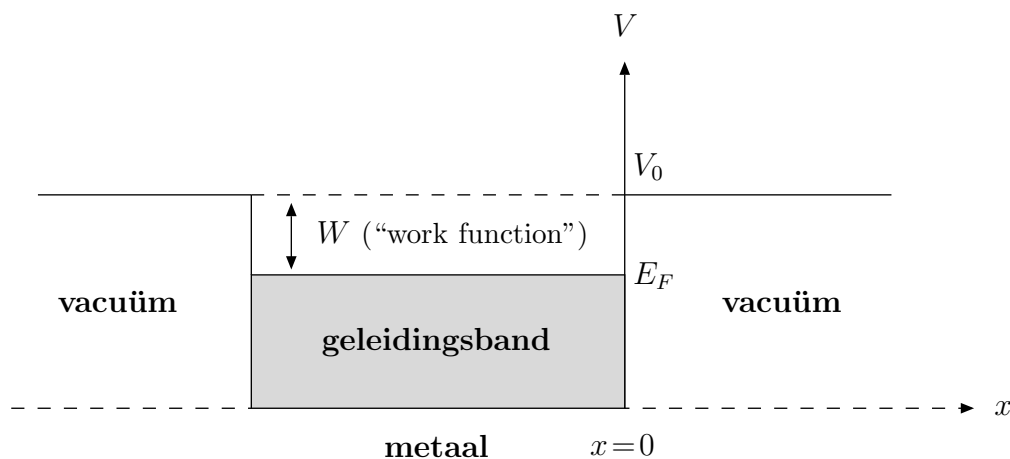
$$\Delta E_{n,\pm} \approx \mp \frac{\exp(-\Lambda(E_n^{(0)}))}{2\theta'(E_n^{(0)})}.$$

De opgesplitste energieniveaus liggen inderdaad aan weerszijden van de energieniveaus van een enkele potentiaalput, met de laagste energie voor even pariteit. De niveausplitsing wordt groter naarmate de energie groter wordt en daarmee kwantumtunneling door de barrière makkelijker. Dit beantwoordt in feite beide vragen die op p. 46 waren gesteld.

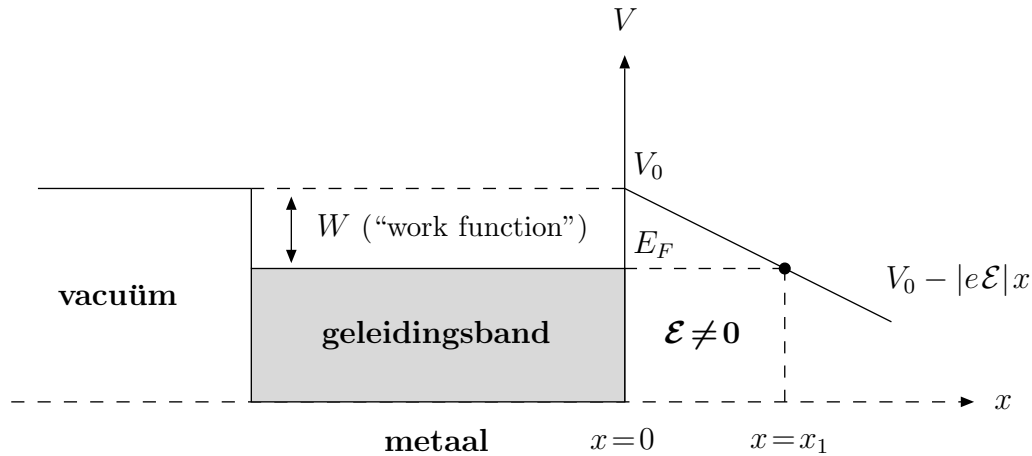
De WKB benadering voor kwantumtunneling stelt ons nu in staat om een aantal interessante fysische fenomenen te begrijpen. Ter illustratie worden in de volgende twee paragrafen twee voorbeelden uitgewerkt. Door enkele simpele aannamen worden de bijbehorende systemen gereduceerd tot effectief 1-dimensionale systemen waarop de WKB benadering voor kwantumtunneling toepasbaar is.

3.3.1 Koude (niet-thermische) emissie van elektronen door een metaal

Bij temperatuur $T = 0$ vullen de elektronen in een stuk metaal de 1-elektron energiebanden van onder af aan op (zie § 2.3.6). De energie-eigenwaarde E_F behorende bij het hoogste gevulde energieniveau bevindt zich in de nog niet volledig gevulde geleidingsband. Voor temperaturen $T > 0$ kan dan ook een fractie van de geleidingslektronen in een aangeslagen toestand boven E_F terecht komen. Echter, bij kamertemperatuur is deze fractie te verwaarlozen (zie de colleges Statistische Mechanica en Kwantummechanica 3). De bindingspotentiaal van de geleidingslektronen in een blokje metaal heeft derhalve bij benadering de volgende vorm in een richting loodrecht op het oppervlak:



Op grond van dit plaatje zien we dat er geen kwantumtunneling van elektronen uit het metaal mogelijk is. Zet vervolgens een constant elektrisch veld \mathcal{E} aan, zodat de bindingspotentiaal afneemt naarmate het elektron zich verder van het metaal verwijderd:



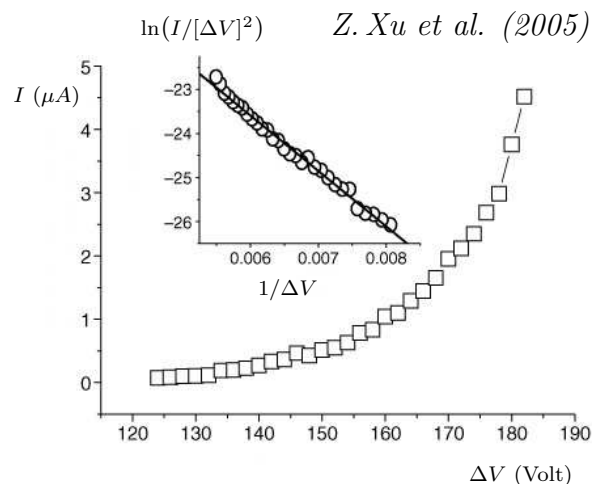
Nu is er dus wel kwantumtunneling (elektronemissie) mogelijk. Omdat de transmissiecoëfficiënt snel kleiner wordt naarmate de breedte en effectieve hoogte van de barrière toeneemt, zijn het voornamelijk de elektronen met $E \approx E_F$ die deelnemen aan dit tunnelingsfenomeen. Derhalve gaan we de WKB benadering loslaten op elektronen met energie $E = E_F = V_0 - W$ en bijbehorende omkeerpunten

$$x_2 = 0 \quad \text{en} \quad V_0 - |e\mathcal{E}|x_1 = V_0 - W \quad \Rightarrow \quad x_1 = \frac{W}{|e\mathcal{E}|}.$$

Verder geldt in het klassiek verboden gebied dat $V(y) - E = V_0 - |e\mathcal{E}|y - E_F = W - |e\mathcal{E}|y$, zodat de transmissiecoëfficiënt met behulp van vergelijking (196) wordt gegeven door

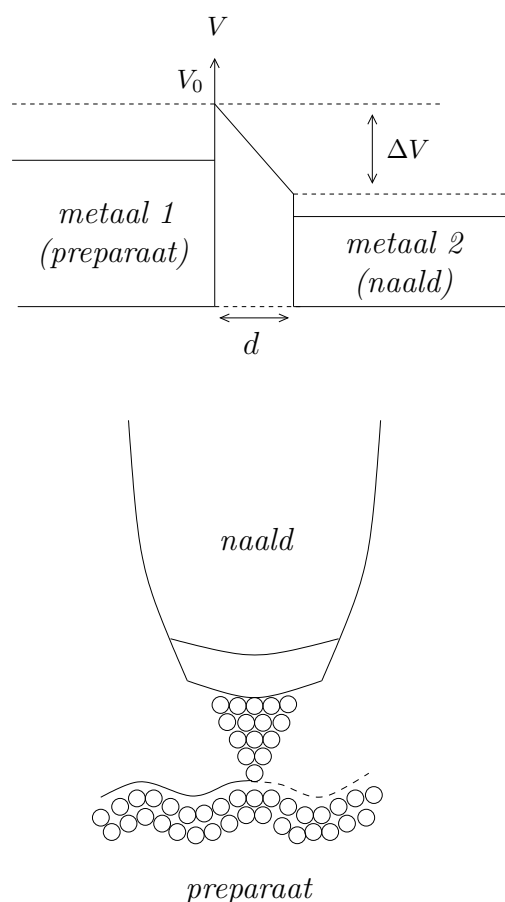
$$T^{\text{WKB}} = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_0^{W/|e\mathcal{E}|} dy \sqrt{2m(W - |e\mathcal{E}|y)}\right) = \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m}}{3\hbar|e\mathcal{E}|} W^{3/2}\right).$$

Dit is de Fowler–Nordheim formule voor de mate van koude elektronemissie van een metaal, hetgeen kwalitatief overeenstemt met het experiment. In het nevenstaande plaatje is de emissiestroom I geschetst als functie van het potentiaalverschil ΔV , alsmede $\ln(I/[\Delta V]^2)$ als functie van $1/\Delta V$. Omdat $I \propto (\Delta V)^2 T^{\text{WKB}}$ en $\Delta V \propto |e\mathcal{E}|$ verwachten we in het tweede geval een lineair verband, hetgeen ook inderdaad wordt waargenomen.



De Fowler–Nordheim formule is niet te verkrijgen binnen storingstheorie, omdat de transmissiecoëfficiënt voor zwakke elektrische velden niet als machtreeks in \mathcal{E} is weer te geven!

Expliciete toepassing: “Scanning Tunneling Microscope” (STM).



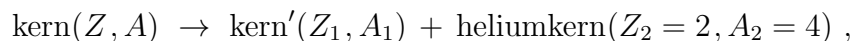
Voeg aan het voorgaande voorbeeld nog een tweede stuk metaal toe dat een vast potentiaalverschil heeft ten opzichte van het eerste stuk metaal. Dit systeem lijkt sterk op het voorgaande voorbeeld. Echter, nu is $|e\mathcal{E}|$ vervangen door $\Delta V/d$, waarbij d de afstand is tussen beide stukken metaal. De exponent van de transmissiecoëfficiënt hangt nu lineair van d af, zodat de sterkte van de stroom die van metaal 1 naar metaal 2 loopt sterk zal afhangen van de afstand tussen de twee stukken metaal.

Dit is het basisidee achter de “Scanning Tunneling Microscope” (STM), waarbij met een scherpe naald (metaal 2) de contouren van het oppervlak van een preparaat (metaal 1) zeer nauwkeurig in kaart kan worden gebracht (zie plaatje). Zo’n “contourkaart” wordt bijvoorbeeld verkregen door er tijdens de verplaatsing van de naald continu voor te zorgen dat de transmissiestroom constant blijft. Dit kan worden gerealiseerd door middel van een feedbacklus die een verandering

in de transmissiestroom compenseert door activering van piëzo-elektrische elementen in de naald, waardoor de naald vervormt en de afstand tussen naald en preparaat verandert. Met deze methode kunnen objecten met atomaire precisie worden gescand.

3.3.2 Het α -verval van zware instabiele kernen

Bij α -verval van zware instabiele kernen treedt het volgende proces op:



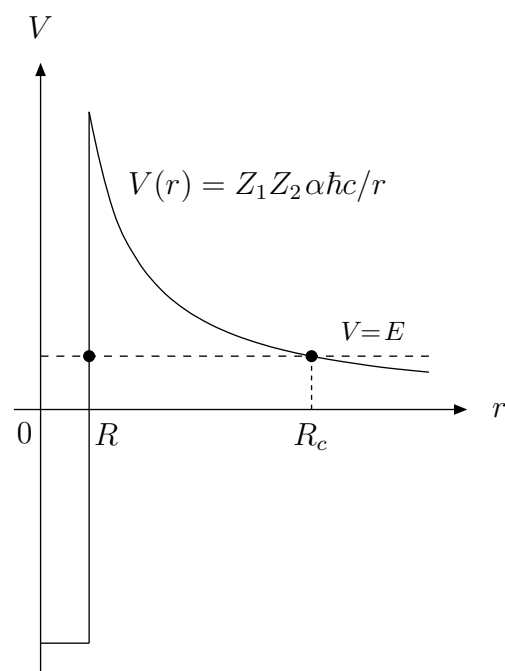
waarbij voor de ladingsgetallen (d.w.z. het aantal protonen in de kern) en massagetallen (d.w.z. het aantal protonen en neutronen samen) geldt dat $Z = Z_1 + Z_2$ respectievelijk $A = A_1 + A_2$. De vrijkomende heliumkern wordt in de kernfysica ook wel een α -deeltje genoemd. Het proces van α -verval is mogelijk omdat het α -deeltje bijzonder stabiel is, zodat de totale bindingsenergie van de vervalsproducten groter is dan de bindingsenergie van de vervallende kern alleen. Om dit proces te bestuderen kijken we naar de relatieve coördinaat \vec{r} van het 2-deeltjessysteem bestaande uit het α -deeltje en de kern met ladingsgetal Z_1 . Het α -deeltje dat vrijkomt tijdens het verval bevindt zich overwegend in een

$\ell = 0$ toestand, aangezien voor $\ell \neq 0$ de potentiaalbarrière hoger wordt vanwege de extra rotatie-energie $\hat{L}^2/(2\mu r^2)$, zoals in hoofdstuk 6 zal worden uitgelegd. Derhalve mogen we voor de golf functie van het systeem een radiële functie $\psi(r) = u(r)/r$ gebruiken. De bijbehorende energie-eigenwaardenvergelijking wordt dan in termen van de radiële coördinaat r gegeven door

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d}{dr} + \frac{2}{r} \right) \frac{d\psi(r)}{dr} = [E - V(r)] \psi(r) \xrightarrow{\psi(r) = u(r)/r} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} = [E - V(r)] u(r),$$

hetgeen de gewenste 1-dimensionale vorm heeft. De gereduceerde massa μ is hier nagenoeg gelijk aan de massa van het lichte α -deeltje.

De potentiaal van het α -deeltje voor een vervalende kern met straal R bestaat uit twee componenten. De attractieve kernkrachten vallen exponentieel af met een karakteristieke lengteschaal van ongeveer $1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$, zodat ze zich beperken tot het gebied binnen de kern. In nevenstaand plaatje worden de kernkrachten gerepresenteerd door het potentiaalputje voor $r < R$. Buiten de kern neemt de elektrostatische repulsie tussen de twee positief geladen constituenten het snel over van de kernkrachten. Als de energie van het α -deeltje positief is, d.w.z. $E > 0$, dan is er kwantumtunneling (α -verval) mogelijk met omkeerpunten



$$r_2 = R \quad \text{en} \quad \frac{Z_1 Z_2 \alpha \hbar c}{r_1} = E \quad \Rightarrow \quad r_1 = R_c = \frac{Z_1 Z_2 \alpha \hbar c}{E}. \quad (197)$$

Als het α -deeltje de barrière doorbreekt, dan zal het voor $r \rightarrow \infty$ worden waargenomen met een puur kinetische energie $E = \frac{1}{2} M_\alpha v_\alpha^2$, waarbij v_α de eindsnelheid van het α -deeltje is en M_α de massa. In de praktijk blijken kernen met α -verval aanverwante karakteristieken te hebben: ze zijn zwaar ($\Rightarrow Z_1$ groot, R verschilt weinig), de waargenomen E -waarden lopen niet zover uiteen, en de verhouding R/R_c is klein (\Rightarrow hoge potentiaalbarrière, zodat α -verval inderdaad een puur kwantummechanisch effect is).

De transmissiecoëfficiënt voor α -verval wordt op basis van vergelijking (196) gegeven door

$$T^{\text{WKB}} = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_R^{R_c} dy \sqrt{2\mu E (R_c/y - 1)}\right).$$

De integraal laat zich in termen van $z = y/R_c$ herschrijven tot

$$-\frac{2}{\hbar} R_c \sqrt{2\mu E} \int_{R/R_c}^1 dz \sqrt{1/z - 1} \stackrel{(197)}{=} -2Z_1 Z_2 \alpha c \sqrt{\frac{2\mu}{E}} \left[\sqrt{z - z^2} - \arccos(\sqrt{z}) \right]_{z=R/R_c}^{z=1}$$

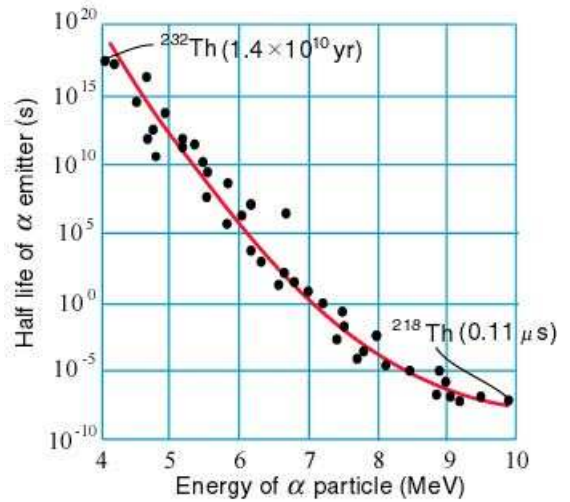
$$\xrightarrow{R \ll R_c} -Z_1 Z_2 \pi \alpha c \sqrt{\frac{2\mu}{E}} + \sqrt{Z_1 Z_2} \sqrt{\frac{32\mu \alpha c R}{\hbar}},$$

waarbij gebruikt is dat $\arccos(\sqrt{\delta}) \approx \pi/2 - \sqrt{\delta}$ en $\sqrt{\delta - \delta^2} \approx \sqrt{\delta}$ als $\delta \ll 1$. De transmissiecoëfficiënt voor α -verval wordt zo bij benadering gegeven door

$$T^{\text{WKB}} \approx \exp\left(-Z_1 Z_2 \pi \alpha c \sqrt{\frac{2\mu}{E}}\right) \exp\left(\sqrt{\frac{32Z_1 Z_2 \alpha c}{\hbar}} \mu R\right). \quad (198)$$

De tweede term in deze transmissiecoëfficiënt versterkt het α -verval, terwijl de dominante eerste term, de zogenaamde Gamow-factor, een remmende werking op het α -verval heeft.

De transmissiecoëfficiënt (198) kan worden vertaald in termen van een halfwaardetijd van de instabiele kern door middel van een (over)gesimplificeerd model. In dit model kaatst het α -deeltje met gemiddelde snelheid \bar{v} “vrij” heen en weer tussen de “kernwanden” en heeft het per botsing een waarschijnlijkheid T^{WKB} om de kernwand te doorbreken. De halfwaardetijd is dan van de orde van de tijdsduur die nodig is voor $1/T^{\text{WKB}}$ botsingen, oftewel $\tau = \mathcal{O}(2R/[\bar{v}T^{\text{WKB}}])$. De dominante energie-afhankelijkheid van deze halfwaardetijd wordt gegeven door de Gamow-factor en wordt dus gelukkig nauwelijks beïnvloed door de details van het overgesimplificeerde vervalsmodel. Dit wordt experimenteel bevestigd in het bovenstaande plaatje waar de dominante energie-afhankelijkheid van de Gamow-factor wordt vergeleken met de datapunten voor thoriumisotopen middels een fit aan een curve van het type $C \exp(B/\sqrt{E})$ met fitparameters B en C .



De transmissiecoëfficiënt (198) is ook toepasbaar op de omgekeerde situatie waarbij kernen met ladingsgetal Z_1 gebombardeerd worden met kernen met ladingsgetal Z_2 . De Gamow-factor heeft dan een remmende werking op de fusiereactie van de twee kernen. Om de remmende werking van de Gamow-factor zo klein mogelijk te maken moeten Z_1 en Z_2 zo klein mogelijk worden genomen [zie vergelijking (198)], zodat het voor thermonucleaire fusiereacties verstandig is om met lichte kernen zoals waterstofisotopen te werken.

Kernfusie vs kernverval: fysisch gezien bestaat er het volgende verschil tussen kernfusie en kernverval. Voor kleine kernen is bij toevoeging van een extra proton de toename van de attractieve bindingsenergie ten gevolge van de kernkrachten groter dan de toename van de repulsieve elektrostatische Coulomb-energie \Rightarrow kernfusie. Voor grote kernen treedt de omgekeerde situatie op in verband met de korte dracht van de kernkrachten \Rightarrow kernverval. De korte dracht van de kernkrachten zorgt er namelijk voor dat de nucleaire bindingsenergie van zware kernen bij benadering lineair toeneemt met het aantal kerndeeltjes (d.w.z. het aantal protonen en neutronen samen), aangezien de nucleonen van zware kernen slechts met een relatief klein vast aantal naaste burens interageren. Dit staat in schril contrast met de lange dracht van de Coulomb-kracht, waardoor alle paarinteracties van de geladen kerndeeltjes (d.w.z. de protonen) moeten worden meegenomen en de Coulomb-energie proportioneel is met $\frac{1}{2}Z(Z - 1)$. Het feit dat de totale bindingsenergie van een zware kern nagenoeg proportioneel is met het massagetal A wordt saturatie genoemd. In feite zijn de eerste tekenen van saturatie al merkbaar bij relatief lichte kernen met $A \geq 12$. Voor een dichtste bolstapeling van nucleonen is het aantal naaste burens inderdaad 12.

4 Gevolgen van tijdsafhankelijke invloeden

In de voorgaande beschouwingen is tot nu toe de nadruk gelegd op de tijdsafhankelijke eigenschappen (zoals energiespectra) van geïsoleerde kwantummechanische systemen. In feite is een kwantummechanisch systeem nooit echt als geïsoleerd op te vatten. Als bijvoorbeeld een experiment wordt uitgevoerd met het systeem, dan zal het een externe invloed ondervinden. Denk hierbij aan twee botsende deeltjesbundels in een verstrooiingsexperiment of de interactie met het elektromagnetische veld in een spectroscopisch experiment. Ook kan het beschouwde systeem deel uitmaken van een groter geheel waarmee het in (tijdsafhankelijk) contact staat, zoals een geleidingselektron in een metaal of een deeltje dat zich beweegt in een potentiaalput veroorzaakt door andere deeltjes. Verder is het ook mogelijk dat het beschouwde systeem een verandering ondergaat qua interne samenstelling, zoals een atoom dat kernverval ondergaat of vanuit een aangeslagen toestand naar de grondtoestand terugvalt. Dit laatste fenomeen treedt zelfs op in het vacuüm, d.w.z. in afwezigheid van een aangeboden elektromagnetisch veld (zie het college Kwantummechanica 3). In zulke situaties zal de Hamilton-operator expliciet van de tijd afhangen en is er dus in principe geen sprake van energiebehoud van het beschouwde systeem.

In de komende twee hoofdstukken gaan we proberen zulke systemen met behulp van benaderingsmethoden te analyseren. Hierbij komen we ook wat meer aan de weet over de mate waarin de energie van het systeem zal veranderen.

Overeenkomstig materiaal is te vinden in Griffiths (Hst. 9,10), Merzbacher (Hst. 18), Bransden & Joachain (Hst. 9) en Sakurai (Hst. 5).

4.1 Tijdsafhankelijke interacties

Als voorbereiding op de verschillende benaderingsmethoden beschouwen we systemen met een tijdsafhankelijke Hamilton-operator van de vorm

$$\boxed{\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t), \quad \text{met} \quad \hat{V}(t < t_0) = 0} . \quad (199)$$

De hermitische operator $\hat{V}(t)$ wordt de interactieterm genoemd. Deze extra term moet worden meegenomen over het tijdsinterval waarop een externe invloed plaatsvindt. De tijdsafhankelijke Hamilton-operator \hat{H}_0 beschrijft het geïsoleerde ongestoorde systeem voorafgaande aan (alsmede na afloop van) de op $t = t_0$ aangeschakelde interactie. Neem verder aan dat de orthonormale set ongestoorde energie-eigenfuncties $\{|\psi_k^{(0)}\rangle\}$ en bijbehorende ongestoorde energie-eigenwaarden $E_k^{(0)}$ van \hat{H}_0 bekend zijn.

Voor $t < t_0$, d.w.z. voorafgaande aan de interactie, geldt de Schrödinger-vergelijking

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_0(t)\rangle = \hat{H}_0 |\psi_0(t)\rangle \xrightarrow{(62)} |\psi_0(t)\rangle = \sum_k c_k^{(0)} \exp(-i[t-t_0]E_k^{(0)}/\hbar) |\psi_k^{(0)}\rangle .$$

Zoals gebruikelijk wordt met \sum_k impliciet bedoeld dat geïntegreerd moet worden over continue stukken van het eigenwaardenspectrum. Voor een genormeerde toestand $|\psi_0(t)\rangle$ is de tijdsafhankelijke constante $|c_k^{(0)}|^2$ dus de waarschijnlijkheid (sdichtheid) om het systeem in de ongestoorde energie-eigentoestand $|\psi_k^{(0)}\rangle$ te vinden.

Voor $t \geq t_0$ is de interactie aangeschakeld en geldt de volgende Schrödinger-vergelijking:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle . \quad (200)$$

Omdat het systeem niet meer geïsoleerd is zal de energie in principe niet meer behouden zijn. De Schrödinger-vergelijking heeft derhalve geen stationaire oplossingen meer en het zoeken naar de energie-eigenwaarden van $\hat{H}(t)$ heeft relatief weinig zin. Het systeem kan immers energie onttrekken/afgeven aan het externe veld waarmee het in contact staat en waarmee het samen een geïsoleerd systeem vormt. Dit externe veld noemen we van nu af aan het interactieveld. De aanwezigheid van dit interactievel maakt overgangen mogelijk tussen verschillende ongestoorde energie-eigentoestanden behorende tot de orthonormale basis $\{|\psi_k^{(0)}\rangle\}$, hetgeen niet mogelijk is in afwezigheid van de interactie. Derhalve kiezen we ervoor om $|\psi(t)\rangle$ uit te drukken in termen van de ongestoorde stationaire toestanden en tijdsafhankelijke coëfficiënten:

$$\boxed{|\psi(t)\rangle \equiv \sum_k c_k(t) \exp(-i[t-t_0]E_k^{(0)}/\hbar) |\psi_k^{(0)}\rangle} . \quad (201)$$

De coëfficiënten $c_k(t)$ zijn constant voor $t < t_0$, namelijk $c_k(t < t_0) = c_k(t_0) = c_k^{(0)}$. Voor een genormeerde toestand $|\psi(t)\rangle$ is $|c_k(t)|^2 = |\langle \psi_k^{(0)} | \psi(t) \rangle|^2$ dus de waarschijnlijkheid (sdichtheid) om het systeem op het tijdstip t in de ongestoorde energie-eigentoestand $|\psi_k^{(0)}\rangle$ te vinden. Deze waarschijnlijkheid heeft natuurlijk alleen betekenis als op datzelfde tijdstip t de interactie wordt uitgezet, zodat het systeem terugkeert naar de oorspronkelijke ongestoorde situatie met uitsluitend de Hamilton-operator \hat{H}_0 .

We gaan nu proberen te voorspellen wat de waarschijnlijkheid is om een systeem dat aanvankelijk in de discrete begintoestand $|\psi_a^{(0)}\rangle$ met energie $E_a^{(0)}$ zit, op een later tijdstip in een andere ongestoorde energie-eigentoestand (eindtoestand) $|\psi_b^{(0)}\rangle$ met energie $E_b^{(0)}$ te vinden. Deze energie $E_b^{(0)}$ mag in feite zowel tot het discrete als het continue bereik van het eigenwaardenspectrum $\{E_k^{(0)}\}$ behoren. Uit vergelijkingen (200) en (201) is rechtstreeks af te leiden dat

$$0 = \left[i\hbar \frac{d}{dt} - \hat{H}_0 - \hat{V}(t) \right] |\psi(t)\rangle = \sum_k \exp(-i[t-t_0]E_k^{(0)}/\hbar) \left[i\hbar \dot{c}_k(t) - \hat{V}(t) c_k(t) \right] |\psi_k^{(0)}\rangle ,$$

met

$$\dot{c}_k(t) \equiv \frac{d}{dt} c_k(t) . \quad (202)$$

Zoals verwacht valt de tijdsafhankelijkheid van $c_k(t)$ weg gedurende de intervallen waarop $\hat{V}(t) = 0$. Als we nu voor het gemak even aannemen dat het eigenwaardenspectrum $\{E_k^{(0)}\}$ volledig discreet is, dan kan door vermenigvuldiging met $\langle \psi_n^{(0)} | \exp(i[t-t_0]E_n^{(0)}/\hbar)$ worden afgeleid dat

$$i\hbar \dot{c}_n(t) = \sum_k V_{nk}(t) \exp(i\omega_{nk}[t-t_0]) c_k(t), \quad (203)$$

$$V_{nk}(t) \equiv \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V}(t) | \psi_k^{(0)} \rangle \quad \text{en} \quad \omega_{nk} \equiv (E_n^{(0)} - E_k^{(0)})/\hbar = \underline{\text{hoekfrequentie van Bohr}}.$$

We zien dat voor het bepalen van de coëfficiënten $c_n(t)$ een set van gekoppelde lineaire differentiaalvergelijkingen moet worden opgelost, die in matrixvorm wordt gegeven door

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{c}_1(t) \\ \dot{c}_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_{11}(t) & V_{12}(t) \exp(i\omega_{12}[t-t_0]) & \cdots \\ V_{21}(t) \exp(i\omega_{21}[t-t_0]) & V_{22}(t) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix}.$$

Deze set gekoppelde lineaire differentiaalvergelijkingen kan in het algemeen niet exact worden opgelost, aangezien het tot een ∞ -dimensionaal probleem kan leiden en een complexe tijdsafhankelijkheid kan bezitten. Alvorens het algemene geval met behulp van benaderingsmethoden aan te pakken, bekijken we eerst een paar situaties die wel oplosbaar zijn.

4.2 Systemen met twee energieniveaus

Systemen met (effectief) twee ongestoorde energie-eigentoestanden a (met $|\psi_a^{(0)}\rangle$ en $E_a^{(0)}$) en b (met $|\psi_b^{(0)}\rangle$ en $E_b^{(0)}$) zijn exact oplosbaar als de interactie niet te gecompliceerd is. Voorbeelden van effectief 2-dimensionale systemen zijn spin-1/2 systemen met een interactie die voornamelijk op de spinruimte werkt of moleculaire systemen met twee vlak bij elkaar gelegen energieniveaus die ver van andere energieniveaus verwijderd zijn (zie het NH_3 voorbeeld aan het eind van § 4.2.2). Zulke systemen spelen een zeer belangrijke rol in de QM gezien de vele fysische toepassingen, bijvoorbeeld als qubits in toekomstige quantumcomputers. Aan de hand van een aantal illustratieve voorbeelden voor de interactie zullen de karakteristieke eigenschappen van 2-niveausystemen worden toegelicht.

4.2.1 Absorptie–emissie cyclus

Beschouw een constante interactie die op tijdstip $t = t_0 = 0$ wordt aangeschakeld. De interactieterm heeft dan de vorm

$$\hat{V}(t) = \begin{cases} 0 & \text{voor } t < 0 \\ \hat{V} & \text{voor } t \geq 0 \end{cases}. \quad (204)$$

Geval A: $E_b^{(0)} > E_a^{(0)}$. Op grond van vergelijking (203) moet voor $t \geq 0$ gelden dat

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{c}_a(t) &= V_{aa} c_a(t) + V_{ab} \exp(-i\omega_{ba}t) c_b(t) , \\ i\hbar \dot{c}_b(t) &= V_{ba} \exp(i\omega_{ba}t) c_a(t) + V_{bb} c_b(t) . \end{aligned} \quad (205)$$

Als het systeem zich aanvankelijk in de begintoestand $|\psi_a^{(0)}\rangle$ bevindt, moeten we de gekoppelde lineaire differentiaalvergelijkingen oplossen met als beginconditie

$$c_a(t \leq 0) = 1 \quad \text{en} \quad c_b(t \leq 0) = 0 . \quad (206)$$

Schrijf vervolgens $c_b(t) = \exp(i\omega_{ba}t) \bar{c}_b(t)$ om de tijdsafhankelijkheid uit de matrix te verwijderen:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} c_a(t) \\ \bar{c}_b(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_{aa} & V_{ab} \\ V_{ba} & V_{bb} + \hbar\omega_{ba} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a(t) \\ \bar{c}_b(t) \end{pmatrix} . \quad (207)$$

Dit 2-dimensionale probleem is op te lossen door de eigenwaardenvergelijking van de matrix op te lossen, zodat de matrix ten opzichte van de bijbehorende eigenvectoren diagonaal wordt en de lineaire differentiaalvergelijkingen ontkoppelen. Een eenvoudige alternatieve methode zal in opgave 17 van het werkcollege worden uitgewerkt. De oplossing van de differentiaalvergelijkingen inclusief beginconditie wordt dan gegeven door

$$\begin{aligned} c_a(t) &= \exp(-i\alpha t) \left[\cos(\Omega t) + \frac{i\beta}{\Omega} \sin(\Omega t) \right] , \\ c_b(t) &= -\exp(i\omega_{ba}t) \frac{iV_{ba}}{\hbar\Omega} \exp(-i\alpha t) \sin(\Omega t) , \end{aligned} \quad (208)$$

met

$$\beta = \frac{E_b^{(0)} + V_{bb} - E_a^{(0)} - V_{aa}}{2\hbar} , \quad \alpha = \beta + \frac{V_{aa}}{\hbar} \quad \text{en} \quad \Omega = \sqrt{\beta^2 + |V_{ba}|^2/\hbar^2} . \quad (209)$$

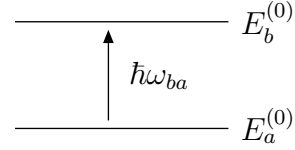
Zo vinden we dat

$$\boxed{\begin{aligned} |c_b(t)|^2 &= P_{ba}(t) = \frac{|V_{ba}|^2}{\hbar^2\Omega^2} \sin^2(\Omega t) = \frac{|V_{ba}|^2}{|V_{ba}|^2 + \hbar^2\beta^2} \sin^2(\Omega t) , \\ |c_a(t)|^2 &= P_{aa}(t) = 1 - \frac{|V_{ba}|^2}{\hbar^2\Omega^2} \sin^2(\Omega t) = 1 - P_{ba}(t) , \end{aligned}} \quad (210)$$

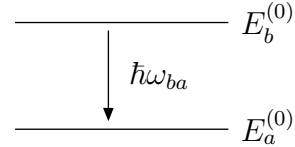
met $P_{ba}(t)$ de overgangswaarschijnlijkheid voor de overgang $a \rightarrow b$. Er is dus sprake van een oscillatie tussen beide energieniveaus met periode $T = \pi/\Omega$. Echter, als de toestanden a en b niet door \hat{V} gemengd worden, zodat $V_{ab} = V_{ba} = 0$, dan vindt er geen overgang plaats. Deze situatie kan bijvoorbeeld optreden onder invloed van een gemeenschappelijke symmetrie-eigenschap van \hat{H}_0 en \hat{V} , zoals we ook in hoofdstuk 1 hebben gezien bij tijdsafhankelijke storingstheorie. Tijdens de oscillatie wordt de toestand a niet helemaal

ontvolkt ($P_{aa} > 0$), tenzij $\beta = 0$ zodat de twee diagonaaltermen van \hat{H} hetzelfde zijn. In dat laatste geval spreken we van resonantie (zie opgave 4 van het werkcollege). In het algemeen treedt er een absorptie-emissie cyclus op met periode T :

• $t \in (0, T/2)$: het systeem onttrekt energie aan het interactieveld (absorptie), immers $|c_a(t)|^2$ daalt en $|c_b(t)|^2$ stijgt.



• $t \in (T/2, T)$: het systeem geeft deze extra energie weer af aan het interactieveld (emissie), immers $|c_a(t)|^2$ stijgt en $|c_b(t)|^2$ daalt.



Het interactieveld fungeert dus als energie-reservoir. De aanwezigheid van dit interactieveld kan zowel absorptie-overgangen $a \rightarrow b$ als emissie-overgangen $b \rightarrow a$ veroorzaken.

Geval B: $E_a^{(0)} = E_b^{(0)} \equiv E^{(0)}$, $V_{aa} = V_{bb} = 0$ en $V_{ba} > 0$.

Het verdwijnen van de diagonaaltermen kan bijvoorbeeld het gevolg zijn van een selectieregel, zoals in het voorbeeld van de NH_3 -maser aan het eind van § 4.2.2. De interactieterm wordt dan

$$\hat{V} = V_{ba} \left(|\psi_a^{(0)}\rangle\langle\psi_b^{(0)}| + |\psi_b^{(0)}\rangle\langle\psi_a^{(0)}| \right),$$

zodat het probleem rechtstreeks kan worden opgelost zonder gekoppelde lineaire differentiaalvergelijkingen. Zoals we in opgave 4 van het werkcollege hebben gezien heeft \hat{V} als eigenvectoren $|\chi_a^{(0)}\rangle = (|\psi_a^{(0)}\rangle + |\psi_b^{(0)}\rangle)/\sqrt{2}$ en $|\chi_b^{(0)}\rangle = (|\psi_a^{(0)}\rangle - |\psi_b^{(0)}\rangle)/\sqrt{2}$, behorende bij de energie-eigenwaarden $E^{(0)} + V_{ba}$ en $E^{(0)} - V_{ba}$. We nemen vervolgens weer aan dat het systeem zich op $t = 0$ in de begintoestand $|\psi_a^{(0)}\rangle = (|\chi_a^{(0)}\rangle + |\chi_b^{(0)}\rangle)/\sqrt{2}$ bevindt. Dan wordt de toestandsfunctie voor $t \geq 0$ gegeven door

$$\begin{aligned} |\psi(t \geq 0)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \exp(-i[E^{(0)} + V_{ba}]t/\hbar) |\chi_a^{(0)}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \exp(-i[E^{(0)} - V_{ba}]t/\hbar) |\chi_b^{(0)}\rangle \\ &= \exp(-iE^{(0)}t/\hbar) \left[\cos(V_{ba}t/\hbar) |\psi_a^{(0)}\rangle - i \sin(V_{ba}t/\hbar) |\psi_b^{(0)}\rangle \right]. \end{aligned} \quad (211)$$

Dit komt overeen met de oplossing (208) met $\alpha = \beta = 0$. Er treedt dus resonantie op tussen $|\psi_a^{(0)}\rangle$ en $|\psi_b^{(0)}\rangle$ met frequentie $\nu = T^{-1} = V_{ba}/(\pi\hbar)$.

Resonantie: voor tijdsafhankelijke Hamilton-operatoren kan er alleen resonantie optreden tussen toestanden die dezelfde energieverwachtingswaarde hebben (zie opgave 4 van het werkcollege). Dit volgt rechtstreeks uit het feit dat de energieverwachtingswaarde in dat geval tijdsafhankelijk is. In bovenstaande situaties houdt dit in dat resonantie tussen $|\psi_a^{(0)}\rangle$ en $|\psi_b^{(0)}\rangle$ alleen mogelijk is als $E_a^{(0)} + V_{aa} = E_b^{(0)} + V_{bb}$, oftewel $\beta = 0$.

4.2.2 Periodieke interacties: de formule van Rabi

Beschouw de volgende periodieke interactie die op tijdstip $t = t_0 = 0$ wordt aangeschakeld:

$$\boxed{\begin{aligned} t < 0 & : \hat{V}(t) = 0, \\ t \geq 0 & : V_{aa}(t) = V_{bb}(t) = 0, \quad V_{ab}(t) = V_{ba}^*(t) = \gamma \exp(i\omega t), \end{aligned}} \quad (212)$$

met $\gamma \in \mathbb{C}$ en de frequentie van de periodieke interactie $\nu = \omega/(2\pi) \in \mathbb{R}$ allebei constant. Omdat de toestanden a en b door de interactie worden gemengd zijn er overgangen mogelijk. Voor $E_b^{(0)} > E_a^{(0)}$ moet op grond van vergelijking (203) voor $t \geq 0$ gelden dat

$$i\hbar \dot{c}_a(t) = \gamma \exp(-i[\omega_{ba} - \omega]t) c_b(t) \quad \text{en} \quad i\hbar \dot{c}_b(t) = \gamma^* \exp(i[\omega_{ba} - \omega]t) c_a(t). \quad (213)$$

Deze set vergelijkingen is identiek aan formule (205), met $V_{aa} = V_{bb} = 0$, $V_{ab} = V_{ba}^* = \gamma$ en $\omega_{ba} \rightarrow \omega_{ba} - \omega$. Als het systeem zich op $t \leq 0$ weer in de begintoestand $|\psi_a^{(0)}\rangle$ bevindt, dan wordt met behulp van vergelijkingen (208)–(210) de formule van Rabi gevonden:

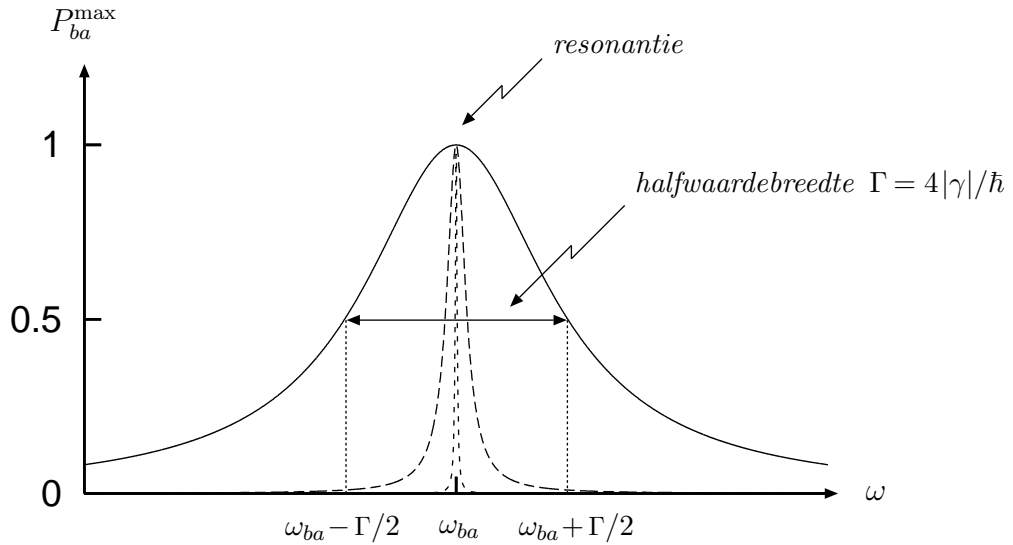
$$\boxed{\begin{aligned} P_{ba}(t) &= \frac{|\gamma|^2}{\hbar^2 \Omega^2} \sin^2(\Omega t) = 1 - P_{aa}(t), \\ \text{met } \Omega &= \frac{1}{2} \sqrt{(\omega_{ba} - \omega)^2 + 4|\gamma|^2/\hbar^2} = \text{“Rabi flopping frequency”}. \end{aligned}} \quad (214)$$

Er treedt wederom een absorptie–emissie cyclus op met periode $T = \pi/\Omega$:

- $\omega = \omega_{ba}$: dan geldt $\Omega = |\gamma|/\hbar$ en er is sprake van resonantie. Na een halve cyclus, dat wil zeggen op het tijdstip $t = \frac{1}{2}T = \frac{1}{2}\pi/\Omega$, zit het systeem in dat geval helemaal in de toestand $|\psi_b^{(0)}\rangle$. Dit kwantummechanische fenomeen heet populatie-inversie.
- $\omega \neq \omega_{ba}$: dan geldt $\Omega > |\gamma|/\hbar$ en er is geen sprake van resonantie. De amplitude van de oscillatie is in dat geval $P_{ba}^{\max} = |\gamma|^2/(\hbar^2 \Omega^2) < 1$. Dit houdt in dat naarmate de interactiesterkte $|\gamma|$ kleiner wordt de curve voor P_{ba}^{\max} als functie van ω scherper wordt (zie het plaatje op de volgende pagina voor $|\gamma|$, $|\gamma|/10$ en $|\gamma|/100$). In de limiet $|\gamma| \rightarrow 0$ is de oscillatie alleen merkbaar vlak bij het resonantiepoint $\omega = \omega_{ba}$.

Dit is in feite een manifestatie van de frequentieregel van Bohr: “alleen energiekwanta die wat betreft de frequentie bij de zwakke periodieke interactie passen kunnen aan het systeem worden onttrokken dan wel toegevoegd.” De hele spectroscopie is gebaseerd op precies dit gegeven.

- De overgangswaarschijnlijkheid wordt zeer klein als de frequentie van de periodieke interactie $\nu = \omega/(2\pi)$ ver verwijderd ligt van de overgangsfrequentie $\omega_{ba}/(2\pi)$. Een willekeurig systeem waarvan alleen de overgangsfrequentie tussen de laagste twee energieniveaus zich in de buurt van ν bevindt gedraagt zich derhalve als ware het een 2-niveausysteem.



Dit laatste voorbeeld heeft vele belangrijke toepassingen in de fysica. Het speelt een cruciale rol bij magnetische spin-resonanties (zoals kernspin-resonantie), lasers/masers, de kwantumoptica, optische pompen, atomaire klokken, etc.. Een paar voorbeelden hiervan zullen verspreid over het dictaat en het werkcollege aan bod komen.

De NH_3 -maser (deel 4): werking van de maser

Een voorbeeld van een (effectief) 2-niveausysteem met een interactie van het type (212) wordt gegeven door een NH_3 -molecuul (zie § 1.6.4) dat vanaf $t = 0$ onder invloed komt te staan van een extern elektromagnetisch veld in het microgolfbereik. Er geldt nu dat de elektromagnetische golflengte in het microgolfbereik veel groter is dan de afmeting van het NH_3 -molecuul zelf. In dat geval zal het molecuul een elektrische dipoolinteractie $\hat{V}(t) = f(t)\hat{x}$ ondervinden, waarbij $f(t) \in \mathbb{C}$ geen verdere operatoren meer bevat (zie Hst.7) en x de positie weergeeft van het stikstofatoom ten opzichte van het vlak van de drie waterstofatomen. De twee laagstgelegen energieniveaus van het molecuul worden gegeven door de pariteitseigenfuncties $|S\rangle$ en $|A\rangle$, met $(E_A - E_S)/h = 24$ GHz. Aangezien de operator \hat{x} oneven is onder pariteit moet op grond van de pariteits-selectieregels (124) automatisch gelden dat

$$V_{AA}(t) = \langle A|\hat{V}(t)|A\rangle = 0 \quad \text{en} \quad V_{SS}(t) = \langle S|\hat{V}(t)|S\rangle = 0.$$

Neem vervolgens aan dat het elektromagnetisch veld monochromatisch is en derhalve een specifieke frequentie heeft. Op grond hiervan kunnen we schrijven

$$V_{AS}(t) = \langle A|\hat{V}(t)|S\rangle = V_{SA}^*(t) \equiv \gamma \exp(i\omega t) \quad (t \geq 0),$$

met $\gamma \in \mathbb{C}$ en $\nu = \omega/(2\pi) \in \mathbb{R}$ allebei constant. De 2-dimensionale interactiematrix behorende bij de elektrische dipoolinteractie is dus precies van de vorm (212) en zal dus aanleiding geven tot een absorptie-emissie cyclus van het Rabi-type, zoals in opgave 17 van het werkcollege zal worden uitgewerkt.

Met behulp van een geschikte filter is het mogelijk een pure (nagenoeg mono-energetische) bundel NH_3 -moleculen in de toestand $|A\rangle$ te prepareren. Deze bundel kan vervolgens door een holte worden geleid waarbinnen een monochromatisch elektromagnetisch microgolfveld wordt aangeboden met een frequentie die precies overeenkomt met $(E_A - E_S)/h = 24$ GHz. Als er nu voor wordt gezorgd dat de afmeting van de holte zodanig is dat de moleculen er een tijdspanse $\frac{1}{2}\pi\hbar/|\gamma|$ voor nodig hebben om aan de andere kant te komen, dan zullen nagenoeg alle NH_3 -moleculen in de toestand $|S\rangle$ terecht komen. De vrijgekomen energie versterkt het elektromagnetisch microgolfveld, zodat we kunnen spreken van een “Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation”, hetgeen kortweg wordt aangegeven met de afkorting maser (C.H. Townes, 1954).

4.2.3 Diabatische en adiabatische processen

Beschouw wederom een situatie waarbij op tijdstip $t = t_0 = 0$ een periodieke interactie van de vorm

$$\begin{array}{l} t < 0 : \hat{V}(t) = 0, \\ t \geq 0 : V_{aa}(t) = V_{bb}(t) = 0, \quad V_{ab}(t) = V_{ba}^*(t) = \gamma \exp(i\omega t), \end{array} \quad (215)$$

wordt aangeschakeld, met $\omega > 0$ en γ reële constanten. Dit keer nemen we echter tevens aan dat $E_a^{(0)} = E_b^{(0)} = E^{(0)}$. De oplossing van de bijbehorende differentiaalvergelijkingen inclusief beginconditie wordt dan gegeven door vergelijking (208) met nu $V_{aa} = V_{bb} = 0$, $V_{ab} = V_{ba} = \gamma$ en $\omega_{ba} \rightarrow -\omega$, oftewel $\alpha = \beta = -\omega/2$ en $\Omega = \frac{1}{2}\sqrt{\omega^2 + 4\gamma^2/\hbar^2}$. Als we de omgekeerde situatie willen bekijken waarbij het systeem zich aanvankelijk in de toestand b bevindt, dan hoeven we slechts de coëfficiënten $c_a(t)$ en $c_b(t)$ te verwisselen en ω te vervangen door $-\omega$.

Voor $t \geq 0$ heeft $\hat{H}(t)$ de eigentoestanden $|\psi_{\pm}(t)\rangle = (|\psi_a^{(0)}\rangle \pm \exp(-i\omega t)|\psi_b^{(0)}\rangle)/\sqrt{2}$ en bijbehorende eigenwaarden $E_{\pm} = E^{(0)} \pm \gamma$. Vervolgens gaan we een andere beginconditie gebruiken dan in de voorgaande voorbeelden door aan te nemen dat het systeem op $t = 0$ in de begintoestand $|\chi_a^{(0)}\rangle = (|\psi_a^{(0)}\rangle + |\psi_b^{(0)}\rangle)/\sqrt{2} = |\psi_+(t=0)\rangle$ zit. Voor $t \geq 0$ wordt het systeem dan gekarakteriseerd door de coëfficiënten

$$\begin{aligned} c_a(t) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \exp(i\omega t/2) \left[\cos(\Omega t) - \frac{i\omega}{2\Omega} \sin(\Omega t) \right] - \frac{1}{\sqrt{2}} \exp(i\omega t/2) \frac{i\gamma}{\hbar\Omega} \sin(\Omega t), \quad (216) \\ c_b(t) &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \exp(-i\omega t/2) \frac{i\gamma}{\hbar\Omega} \sin(\Omega t) + \frac{1}{\sqrt{2}} \exp(-i\omega t/2) \left[\cos(\Omega t) + \frac{i\omega}{2\Omega} \sin(\Omega t) \right]. \end{aligned}$$

We hebben gekozen voor een begintoestand die zowel vóór als onmiddellijk na het aanschakelen van de interactie een eigentoestand is van de Hamilton-operator. Het doel hiervan is dat we willen gaan bekijken hoe deze eigentoestand op $t = 0$ met energie-eigenwaarde E_+

vervolgens verandert op het tijdsinterval $t \in [0, \pi/\omega]$ in twee limietsituaties voor de hoekfrequentie ω van de periodieke interactie. Deze twee gevallen zullen tot wezenlijk andere resultaten leiden met belangrijke implicaties voor experimentele toepassingen.

- Diabatische limiet: $\omega \gg |\gamma|/\hbar$. In dat geval geldt op het tijdsinterval $t \in [0, \pi/\omega]$ dat $\exp(\mp i\Omega t) \approx \exp(\mp it[\omega/2 + \gamma^2/\hbar^2\omega]) \approx \exp(\mp i\omega t/2)$, zodat Ω overall mag worden benaderd door $\omega/2$. Het systeem blijft dan in de begintoestand op het beschouwde tijdsinterval:

$$|\psi(t \geq 0)\rangle \approx \exp(-iE^{(0)}t/\hbar) (|\psi_a^{(0)}\rangle + |\psi_b^{(0)}\rangle)/\sqrt{2}.$$

Op de tijdschaal $\hbar/|E_+ - E_-| = \hbar/|2\gamma|$ van een overgang is de externe invloed van een zodanig korte duur geweest dat het kwantumsysteem geen tijd heeft gehad om zich daaraan aan te passen en een overgang te ondergaan.

In feite hebben we al een aantal keren stiekem gebruik gemaakt van dit aspect van tijdsafhankelijkheid in de QM door een interactie “op tijdstip $t = 0$ ” aan te schakelen. Let wel: op het tijdstip $t = \pi/\omega$ zit het systeem wederom in een eigentoestand van $\hat{H}(t)$, maar dan wel bij de eigenwaarde E_- .

Door de externe invloed maar snel genoeg te veranderen kan het systeem van het ene naar het andere energieniveau worden geschakeld.

- Adiabatische limiet: $\omega \ll |\gamma|/\hbar$. In dat geval geldt dat $\Omega \approx |\gamma|/\hbar$, zodat

$$|\psi(t \geq 0)\rangle \approx \underbrace{\text{fase t.g.v. energie } E_+}_{\exp(-i[E^{(0)} + \gamma]t/\hbar)} \underbrace{\text{zie § 4.4}}_{\exp(i\omega t/2)} \underbrace{\text{eigenfunctie } |\psi_+(t)\rangle \text{ van } \hat{H}(t)}_{(|\psi_a^{(0)}\rangle + \exp(-i\omega t)|\psi_b^{(0)}\rangle)/\sqrt{2}}.$$

Dit keer kende de externe invloed een zodanig langzame variatie in de tijd dat het kwantumsysteem continu in staat was om zich door middel van overgangen aan de verandering aan te passen.

Het systeem zat op tijdstip $t = 0$ in een eigentoestand van $\hat{H}(t)$ en doet dat op elk willekeurig later tijdstip nog steeds, immers $|\psi_a^{(0)}\rangle + \exp(-i\omega t)|\psi_b^{(0)}\rangle = |\psi_+(t)\rangle$ is voor alle tijden een eigentoestand van $\hat{H}(t)$ bij de eigenwaarde $E_+ = E^{(0)} + \gamma$. Let wel: op het tijdstip $t = \pi/\omega$ zit het systeem dan in een toestand die loodrecht staat op de oorspronkelijke toestand op $t = 0$.

Dit adiabatische aspect van tijdsafhankelijkheid in de QM stelt ons in staat om kwantumsystemen te manipuleren en kent dan ook vele toepassingen in de experimentele fysica. Een aantal toepassingen zullen verderop in dit dictaat nog langskomen.

Het moge duidelijk zijn dat deze mogelijkheden om enerzijds tussen kwantumtoestanden heen en weer te kunnen schakelen en anderzijds bewerkingen uit te kunnen voeren met kwantumtoestanden populaire stukken gereedschap zijn bij de hedendaagse pogingen om een kwantumcomputer te realiseren.

Op basis van bovenstaand voorbeeld gaan we nu twee benaderingsmethoden bekijken die gebaseerd zijn op de snelheid waarmee $\hat{V}(t)$ in de tijd verandert.

4.3 Abrupte veranderingen van een geïsoleerd systeem

We beginnen met situaties waarbij een tijdsafhankelijke interactie op $t = 0$ “abrupt” wordt aangeschakeld:

$$\hat{H}(t) = \begin{cases} \hat{H}_0 & \text{voor } t < 0 \\ \hat{H}_1 & \text{voor } t > 0 \end{cases}. \quad (217)$$

Met andere woorden, een geïsoleerd systeem voor $t < 0$ gaat abrupt over in een ander geïsoleerd systeem voor $t > 0$. Hoe snel abrupt in feite is zal nog gespecificeerd worden. Stel de operator \hat{H}_0 heeft weer een orthonormale set energie-eigenfuncties $\{|\psi_k^{(0)}\rangle\}$ met bijbehorende energie-eigenwaarden $E_k^{(0)}$. Stel verder dat de operator \hat{H}_1 een orthonormale set energie-eigenfuncties $\{|\phi_n^{(1)}\rangle\}$ heeft met bijbehorende energie-eigenwaarden $E_n^{(1)}$. De Schrödinger-vergelijking voor een genormeerde toestandsfunctie $|\psi(t)\rangle$ laat zich dan simpelweg oplossen in termen van stationaire toestanden:

$$|\psi(t)\rangle = \begin{cases} \sum_k c_k^{(0)} \exp(-i E_k^{(0)} t / \hbar) |\psi_k^{(0)}\rangle & \text{voor } t < 0 \\ \sum_n d_n^{(1)} \exp(-i E_n^{(1)} t / \hbar) |\phi_n^{(1)}\rangle & \text{voor } t > 0 \end{cases}. \quad (218)$$

De Schrödinger-vergelijking is een 1^e-orde differentiaalvergelijking in de tijd, derhalve moet $|\psi(t)\rangle$ een continue functie in de tijd zijn. Continuïteit voor $t = 0$ levert

$$\lim_{t \uparrow 0} |\psi(t)\rangle = \sum_k c_k^{(0)} |\psi_k^{(0)}\rangle = \lim_{t \downarrow 0} |\psi(t)\rangle = \sum_n d_n^{(1)} |\phi_n^{(1)}\rangle \Rightarrow \sum_k c_k^{(0)} \langle \phi_m^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle = d_m^{(1)}. \quad (219)$$

Neem weer aan dat het systeem aanvankelijk, d.w.z. voor $t < 0$, in de stationaire toestand $\exp(-i E_a^{(0)} t / \hbar) |\psi_a^{(0)}\rangle$ bij de discrete energie-eigenwaarde $E_a^{(0)}$ zit, zodat $c_k^{(0)} = \delta_{ka}$. Dan wordt de waarschijnlijkheidsamplitude om het systeem voor $t > 0$ in de stationaire toestand $\exp(-i E_n^{(1)} t / \hbar) |\phi_n^{(1)}\rangle$ van \hat{H}_1 te vinden gegeven door

$$d_n^{(1)} \stackrel{(219)}{=} \langle \phi_n^{(1)} | \psi_a^{(0)} \rangle. \quad (220)$$

De geschetste situatie van een zogenaamd diabatisch proces, waarbij een oneindig snelle verandering van het geïsoleerde systeem optreedt, is natuurlijk niet echt realistisch. Zoals

we in §4.2.3 hebben gezien hoeven we echter slechts te eisen dat de tijdschaal waarover de verandering plaatsvindt veel korter is dan de tijdsduur waarover een overgang plaatsvindt. Dit hangt expliciet van de onbekende transitie van \hat{H}_0 naar \hat{H}_1 af, dus wordt er meestal een algemene vuistregel gehanteerd: als de verandering optreedt in een tijdspanne $\tau \ll$ karakteristieke oscillatietijd $\hbar/|E_a^{(0)}|$ van de oorspronkelijke toestandsfunctie⁸, dan kan meestal in eerste benadering $\tau = 0$ worden genomen en formule (220) worden gebruikt voor de waarschijnlijkheidsamplitude $d_n^{(1)}$. Dit heet de sudden approximation. De bijbehorende overgangswaarschijnlijkheid noteren we als

$$\boxed{P_{na}^{\text{sud}} \equiv |d_n^{(1)}|^2 \approx |\langle \phi_n^{(1)} | \psi_a^{(0)} \rangle|^2}. \quad (221)$$

De toestandsfunctie vlak vóór en na de verandering zijn bij benadering identiek. Het systeem heeft simpelweg geen tijd om zich geleidelijk aan de verandering aan te passen, zodat de tijdsevolutie op het interval $t \in [0, \tau]$ te verwaarlozen is. Als er bij de abrupte verandering geen arbeid moet worden verricht, dan zal de energieverwachtingswaarde van het systeem bij voorkeur niet veranderen, in tegenstelling tot de potentieel zeer grote energieveranderingen die kunnen optreden bij de benadering die in §4.4 zal worden behandeld.

Toepassing van de sudden approximation: het β -verval van een tritiumatoom.

Beschouw een tritiumatoom, d.w.z. een 1-elektron atoom met een ${}^3\text{H}$ -kern bestaande uit één proton en twee neutronen. Ten gevolge van neutronverval, $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$, kan het volgende proces optreden:



Het vrijkomende elektron wordt in de kernfysica ook wel een β -deeltje genoemd. Neem aan dat het tritiumatoom in de grondtoestand zit vóór het β -verval. Er geldt nu dat de snelheid v_β van het β -deeltje meestal veel groter is dan de snelheid $v_0 = \alpha c \approx c/137$ van het atomaire elektron in de grondtoestand, aangezien $E_\beta = \mathcal{O}(\text{keV})$. In termen van de Bohr-straal $a_0 = \hbar/(\alpha m_e c)$ van het tritiumatoom in de grondtoestand geldt dus dat het β -deeltje het atoom verlaat in een tijdspanne $\tau \approx a_0/v_\beta$ die meestal veel kleiner is dan de karakteristieke oscillatietijd $\hbar/|E_1^{(0)}| \stackrel{(135)}{=} 2a_0/\alpha c = 2a_0/v_0$ van het oorspronkelijke systeem.⁹ Het atomaire elektron neemt een abrupte verandering waar van een kern met ladingsgetal $Z_0 = 1$ naar een kern met ladingsgetal $Z_1 = 2$:

$$\hat{H}(t) = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V(\hat{r}, t), \quad \text{met} \quad V(r, t) = \begin{cases} -Z_0 \alpha \hbar c / r & \text{voor } t < 0 \\ -Z_1 \alpha \hbar c / r & \text{voor } t > 0 \end{cases},$$

⁸Meestal zijn de niet onderdrukte energieveranderingen niet veel groter dan de oorspronkelijke energie.

⁹Geformuleerd in termen van snelheden voor externe veranderingen en interne bewegingen: $v_\beta \gg v_0$.

zodat voor dit systeem de sudden approximation kan worden toegepast. Hier is weer gebruikt dat de gereduceerde massa van het systeem in zeer goede benadering vervangen kan worden door de massa m_e van het elektron. Omdat de Hamilton-operator spinonafhankelijk is moeten de spinvectoren in begin- en eindtoestand identiek zijn, zodat de spin effectief buiten beschouwing kan worden gelaten in de bepaling van de overgangswaarschijnlijkheden. De begintoestand wordt dan gegeven door $|\psi_a^{(0)}\rangle = |\psi_{100}^{(Z_0=1)}\rangle$ en de mogelijke discrete eindtoestanden door $|\phi_{nlm_\ell}^{(1)}\rangle = |\psi_{nlm_\ell}^{(Z_1=2)}\rangle$, in termen van de ruimtelijke eigenfuncties $|\psi_{nlm_\ell}^{(Z)}\rangle$ van een 1-elektron atoom met ladingsgetal Z . In de plaatsrepresentatie wordt dit $\psi_{nlm_\ell}^{(Z)}(\vec{r}) = R_{nl}^{(Z)}(r) Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \phi)$, zie formule [4.74] in “Introduction to Quantum Mechanics” van D.J. Griffiths. Op grond van rotatiesymmetrie zijn alleen overgangen mogelijk tussen toestanden met dezelfde kwantumgetallen ℓ en m_ℓ . Met behulp van de orthonormaliteitsrelatie (D.11) voor de bolfuncties $Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \phi)$ vinden we dan

$$P_{nlm_\ell, 100}^{\text{sud}} \approx |\langle \psi_{nlm_\ell}^{(Z_1=2)} | \psi_{100}^{(Z_0=1)} \rangle|^2 = \delta_{\ell 0} \delta_{m_\ell 0} \left| \int_0^\infty dr r^2 [R_{n0}^{(Z_1=2)}(r)]^* R_{10}^{(Z_0=1)}(r) \right|^2.$$

Als we voor de eindtoestand de grondtoestand van het ${}^3\text{He}^+$ -ion nemen en gebruik maken van $R_{10}^{(Z)}(r) = 2(Z/a_0)^{3/2} \exp(-Zr/a_0)$, dan vinden we

$$P_{100, 100}^{\text{sud}} \approx \left[\frac{8\sqrt{2}}{a_0^3} \int_0^\infty dr r^2 \exp(-3r/a_0) \right]^2 \stackrel{(C.1)}{=} \left[\frac{8\sqrt{2}}{a_0^3} 2! \left(\frac{a_0}{3}\right)^3 \right]^2 = \frac{512}{729} \approx 0.702.$$

De waarschijnlijkheid dat het systeem in een aangeslagen of geïoniseerde toestand terecht komt door het β -verval is dus ongeveer 0.298.

4.4 Adiabatische benaderingsmethoden

In de natuur is er veelvuldig sprake van de omgekeerde situatie, waarbij de externe invloed op een gegeven kwantummechanisch systeem nou juist heel geleidelijk verandert vergeleken bij de karakteristieke tijdschaal T_{int} voor de interne veranderingen (interne bewegingen) van het systeem zelf. Dit soort processen worden adiabatische processen genoemd. Denk hierbij bijvoorbeeld aan de elektronen in een molecuul die bewegen onder invloed van de atoomkernen. In dat geval verandert de externe invloed op de elektronen heel geleidelijk. Onder invloed van de krachten binnen zo'n molecuul bewegen de zware atoomkernen namelijk zeer langzaam vergeleken met de lichte elektronen. In zo'n situatie geldt dus dat $T_{\text{int}} \ll T_{\text{ext}}$, waarbij T_{ext} de karakteristieke tijdschaal is voor een merkbare verandering van de externe parameters die het kwantummechanische systeem beïnvloeden. Soms is het handiger om deze adiabatische conditie te formuleren in termen van de karakteristieke snelheden voor de interne bewegingen (v_{int}) en de externe parameters (v_{ext}). In die formulering is er sprake van een adiabatisch proces als $v_{\text{int}} \gg v_{\text{ext}}$.

4.4.1 Adiabatische stelling

Als tweede tijdsafhankelijke benadering beschouwen we derhalve systemen met tijdsafhankelijke interacties die juist langzaam in de tijd variëren. In dit soort situaties kan er ontwikkeld worden in de tijdsafgeleide van $\hat{H}(t)$ (M. Born & V.A. Fock, 1928). Het basisidee achter deze benaderingsmethode is de zogenaamde adiabatische stelling. Om deze stelling te formuleren drukken we de oplossingen van de Schrödinger-vergelijking

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad (222)$$

uit in termen van de zogenaamde instantane energie-eigenfuncties $|\psi_k(t)\rangle$ van de tijdsafhankelijke Hamilton-operator $\hat{H}(t)$:

$$\boxed{\hat{H}(t) |\psi_k(t)\rangle = E_k(t) |\psi_k(t)\rangle}. \quad (223)$$

Formeel gezien is de instantane energie-eigenwaarde $E_k(t)$ niet als energieniveau op te vatten aangezien de energie expliciet van de tijd afhangt en dus niet behouden is. Echter, het volgende zal blijken te gelden.

Adiabatische stelling: als de Hamilton-operator $\hat{H}(t)$ zeer langzaam verandert in de tijd, dan zegt de adiabatische stelling dat een systeem dat op $t = t_0$ wordt beschreven door de instantane eigenfunctie $|\psi_a(t_0)\rangle$ met discrete niet-ontaarde energie $E_a(t_0)$ ook op een willekeurig ander tijdstip t bij benadering wordt beschreven door $|\psi_a(t)\rangle$ met discrete niet-ontaarde energie $E_a(t)$. Er is dan sprake van een pseudo-stationaire toestand.

Let wel: een thermisch geïsoleerd systeem dat aanvankelijk in de grondtoestand zit blijft zo voor alle tijden in de grondtoestand, ongeacht de energieverandering. In zo'n proces wordt dus geen entropie gegenereerd, vandaar dat we spreken van een adiabatisch proces. Opmerking: in feite zitten we niet vast aan de eis van een niet-ontaarde eigenwaarde, zolang de instantane eigenfunctie maar traceerbaar blijft tijdens de adiabatische verandering (d.w.z. er mag geen resonantie tussen instantane energie-eigentoestanden optreden). Om de zaken niet onnodig te compliceren zal hier voor het gemak worden aangenomen dat het instantane spectrum $\{E_k(t)\}$ strikt discreet is en dat deze eigenwaarden niet ontaard zijn.

Het bewijs van bovenstaande adiabatische stelling loopt als volgt. Zoals gezegd gaan we werken met de complete orthonormale set instantane eigenfuncties $\{|\psi_k(t)\rangle\}$ behorende bij de discrete niet-ontaarde eigenwaarden $E_k(t)$ van $\hat{H}(t)$. Voor deze instantane eigenfuncties gelden de volgende waarschuwingen en eigenschappen:

- Een instantane eigenfunctie is geen oplossing van de Schrödinger-vergelijking!
De tijdsafhankelijkheid van $|\psi_k(t)\rangle$ is hier simpelweg het gevolg van de tijdsafhankelijkheid van $\hat{H}(t)$.

- Er geldt op grond van de orthonormaliteitsconditie dat

$$\langle \psi_n(t) | \psi_k(t) \rangle = \delta_{nk} . \quad (224)$$

- Met behulp van de definitie

$$|\dot{\psi}_k(t)\rangle \equiv \frac{d}{dt} |\psi_k(t)\rangle \quad (225)$$

volgt uit deze orthonormaliteitsconditie dan automatisch dat het inwendig product $\langle \psi_k(t) | \dot{\psi}_k(t) \rangle$ puur imaginair moet zijn.

$$\text{Bewijs: } 2\text{Re}\langle \psi_k(t) | \dot{\psi}_k(t) \rangle = \langle \dot{\psi}_k(t) | \psi_k(t) \rangle + \langle \psi_k(t) | \dot{\psi}_k(t) \rangle = \frac{d}{dt} \langle \psi_k(t) | \psi_k(t) \rangle = 0 .$$

Omdat $\{|\psi_k(t)\rangle\}$ op elk tijdstip t een complete set vormt kan een willekeurige oplossing $|\psi(t)\rangle$ van de Schrödinger-vergelijking als volgt worden ontbonden:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k c_k(t) \exp(i\theta_k(t)) \exp(i\gamma_k(t)) |\psi_k(t)\rangle , \quad (226)$$

$$\theta_k(t) \equiv -\frac{1}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 E_k(t_1) = \underline{\text{dynamische fase}} , \quad (227)$$

$$\gamma_k(t) \equiv i \int_{t_0}^t dt_1 \langle \psi_k(t_1) | \dot{\psi}_k(t_1) \rangle = \underline{\text{geometrische fase}} . \quad (228)$$

Dit is een decompositie in termen van pseudo-stationaire toestanden. Vergeleken met de stationaire decompositie (201) zijn $E_k^{(0)}$ en $|\psi_k^{(0)}\rangle$ hier vervangen door $E_k(t)$ en $|\psi_k(t)\rangle$, en de gebruikelijke fasefactor $\exp(-iE_k^{(0)}[t-t_0]/\hbar)$ is gegeneraliseerd tot $\exp(i\theta_k(t))$. Op de geometrische fase komen we nog terug. We weten al wel dat het inwendig product $\langle \psi_k(t_1) | \dot{\psi}_k(t_1) \rangle$ puur imaginair is, zodat de geometrische fase gegarandeerd reëel is.

Invullen van deze ontbinding in de Schrödinger-vergelijking levert vervolgens

$$\left(i\hbar \frac{d}{dt} - \hat{H}(t) \right) |\psi(t)\rangle \stackrel{(223)}{=} \sum_k \exp(i\theta_k(t)) \exp(i\gamma_k(t)) \left(i\hbar \dot{c}_k(t) |\psi_k(t)\rangle + i\hbar c_k(t) |\dot{\psi}_k(t)\rangle - c_k(t) [\hbar \dot{\theta}_k(t) + \hbar \dot{\gamma}_k(t) + E_k(t)] |\psi_k(t)\rangle \right) = 0 ,$$

hetgeen bij invulling van de fasefactoren resulteert in

$$\sum_k \exp(i\theta_k(t)) \exp(i\gamma_k(t)) \left([\dot{c}_k(t) - c_k(t) \langle \psi_k(t) | \dot{\psi}_k(t) \rangle] |\psi_k(t)\rangle + c_k(t) |\dot{\psi}_k(t)\rangle \right) = 0 .$$

Door te vermenigvuldigen met $\langle \psi_b(t) | \exp(-i\theta_b(t)) \exp(-i\gamma_b(t))$ vinden we met behulp van de orthonormaliteitsconditie (224) dat

$$\dot{c}_b(t) = - \sum_{k \neq b} c_k(t) \exp(i[\theta_k(t) - \theta_b(t)]) \exp(i[\gamma_k(t) - \gamma_b(t)]) \langle \psi_b(t) | \dot{\psi}_k(t) \rangle . \quad (229)$$

Dit levert weer een set van gekoppelde lineaire differentiaalvergelijkingen op die moet worden opgelost met als beginvoorwaarde dat $c_b(t_0) = \delta_{ba}$. We weten echter op grond van de instantane eigenwaardenvergelijking (223) dat

$$\hat{H}(t) |\dot{\psi}_k(t)\rangle + \frac{d\hat{H}(t)}{dt} |\psi_k(t)\rangle = E_k(t) |\dot{\psi}_k(t)\rangle + \dot{E}_k(t) |\psi_k(t)\rangle , \quad (230)$$

zodat voor $b \neq k$ geldt dat

$$\langle \psi_{b \neq k}(t) | \dot{\psi}_k(t) \rangle = - \frac{\dot{H}_{bk}(t)}{\hbar\omega_{bk}(t)} , \quad (231)$$

met

$$\dot{H}_{bk}(t) \equiv \langle \psi_b(t) | \frac{d\hat{H}(t)}{dt} | \psi_k(t) \rangle \quad \text{en} \quad \hbar\omega_{bk}(t) \equiv E_b(t) - E_k(t) . \quad (232)$$

Omdat de energieën $E_k(t)$ niet ontaard zijn kan de factor $1/\omega_{bk}(t)$ niet opblazen als $b \neq k$. Als de energieniveaus wel ontaard waren geweest, dan hadden we ervoor moeten zorgen dat de verschillende ontaarde energieniveaus niet door de operator $d\hat{H}(t)/dt$ gemengd kunnen worden. Invullen in vergelijking (229) levert uiteindelijk

$$\dot{c}_b(t) = \sum_{k \neq b} c_k(t) \exp(i[\theta_k(t) - \theta_b(t)]) \exp(i[\gamma_k(t) - \gamma_b(t)]) \frac{\dot{H}_{bk}(t)}{\hbar\omega_{bk}(t)} . \quad (233)$$

Deze vergelijking is nog steeds volledig exact en zal als startpunt gaan fungeren voor een expansie in machten van \dot{H} .

Nu kan de adiabatische stelling worden bewezen. Ten eerste zien we dat voor een geïsoleerd systeem alle coëfficiënten automatisch constant zijn, d.w.z. $c_b(t) = c_b(t_0) = \delta_{ba}$, aangezien in dat geval geldt dat $d\hat{H}(t)/dt = 0 \Rightarrow \dot{H}_{bk}(t) = 0$. Als $d\hat{H}(t)/dt$ nou maar klein genoeg is (zie § 4.4.4), dan volstaat een laagste-orde (0^e-orde) benadering voor de pseudo-stationaire waarschijnlijkheden $|c_k(t)|^2$. Deze laagste-orde adiabatische benadering komt overeen met

$$\dot{c}_b(t) \approx 0 \xrightarrow{c_b(t_0) = \delta_{ba}} c_{b \neq a}(t) \approx 0 \quad \text{en} \quad c_a(t) \approx 1 . \quad (234)$$

In laagste-orde adiabatische benadering geldt dus de

$$\boxed{\text{adiabatische stelling : } |\psi(t)\rangle \approx \exp(i\theta_a(t)) \exp(i\gamma_a(t)) |\psi_a(t)\rangle} , \quad (235)$$

in overeenstemming met het voorbeeld dat op p. 113 is behandeld.

De energie: het systeem blijft voor willekeurige tijden bij benadering in de oorspronkelijke instantane toestand $|\psi_a(t)\rangle$ met energie $E_a(t)$, waarbij zowel de toestandsfunctie als de energie zeer langzaam in de tijd verlopen. Let wel, als de adiabatische evolutie maar lang genoeg duurt, dan kunnen de energieën $E_a(t_0)$ en $E_a(t)$ sterk van elkaar verschillen, zodat uiteindelijk een situatie kan ontstaan die ver buiten het toepassingsbereik van storingstheorie ligt! Als het adiabatisch evoluerende systeem en het externe interactieveld samen een geïsoleerd geheel vormen, zoals elektronen en atoomkernen in een molecuul, dan fungeert de instantane energie $E_a(t)$ als potentiaalterm in de Hamilton-operator voor het traag veranderende interactieveld. Een voorbeeld hiervan zal nog volgen.

De beide fasefactoren: in 0^e-orde adiabatische benadering ontstaat er hooguit een dynamisch en geometrisch faseverschil tussen de expliciete toestandsfunctie van het adiabatisch evoluerende systeem en de instantane energie-eigentoestand $|\psi_a(t)\rangle$. De dynamische fase is een generalisatie van de snelle fase-evolutie die ook plaatsvindt voor geïsoleerde systemen (voorbeeld: de eerste fasefactor van de adiabatische limiet op p. 113). De geometrische fase hangt samen met de expliciete, zwakke tijdsafhankelijkheid van de Hamilton-operator. Deze fase groeit langzaam omdat $\langle \psi_a(t) | \dot{\psi}_a(t) \rangle$ klein is, maar kan toch merkbaar groot worden als de adiabatische evolutie maar lang genoeg duurt (voorbeeld: de tweede fasefactor van de adiabatische limiet op p. 113).

De geometrische fase is een direct gevolg van het feit dat we een deel van de vrijheidsgraden (externe vrijheidsgraden) die voor het kwantummechanische systeem relevant zijn bewust buiten de beschouwing hebben gelaten. Dit vertaalt zich namelijk effectief in een mogelijke tijdsafhankelijkheid van de Hamilton-operator, terwijl de Hamilton-operator van het volledige systeem inclusief externe vrijheidsgraden netjes geïsoleerd is. Ten gevolge van dit verband tussen externe vrijheidsgraden en de geometrische fase, kan de geometrische fase leiden tot observeerbare consequenties (zie bijvoorbeeld § 4.4.3).

Verdwijnde geometrische fase voor reële instantane eigenfuncties:

$$\boxed{\text{als } \forall_{t_1} |\psi_a(t_1)\rangle \in \mathbb{R} \text{ in een bepaalde representatie, dan geldt } \gamma_a(t) = 0}. \quad (236)$$

Bewijs: als de instantane eigenfunctie $|\psi_a(t_1)\rangle$ voor alle tijden reëel is in een bepaalde representatie, dan is het representatie-onafhankelijk inwendig product $\langle \psi_a(t_1) | \dot{\psi}_a(t_1) \rangle$ automatisch ook reëel. We weten echter dat dit inwendig product puur imaginair moet zijn, zodat uit deze tegenspraak volgt dat $\forall_{t_1} \langle \psi_a(t_1) | \dot{\psi}_a(t_1) \rangle = 0 \xrightarrow{(228)} \gamma_a(t) = 0$.

4.4.2 Toepassingen van de adiabatische stelling

Langzaam in de tijd variërende parameters: de meeste adiabatische systemen zijn van een vorm waarbij de Hamilton-operator afhangt van een aantal langzaam in de tijd variërende parameters (zoals externe velden of atomaire coördinaten):

$$\hat{H} = \hat{H}(\lambda_1(t), \lambda_2(t), \dots) \equiv \hat{H}(\vec{\lambda}(t)), \quad \text{met} \quad \vec{\lambda}(t) = \begin{pmatrix} \lambda_1(t) \\ \lambda_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (237)$$

In deze vectornotatie is de instantane begintoestand van de vorm $|\psi_a(\vec{\lambda}(t))\rangle$, zodat

$$\frac{d}{dt} |\psi_a(\vec{\lambda}(t))\rangle = \left(\dot{\lambda}_1(t) \frac{\partial}{\partial \lambda_1} + \dot{\lambda}_2(t) \frac{\partial}{\partial \lambda_2} + \dots \right) |\psi_a(\vec{\lambda}(t))\rangle = \dot{\vec{\lambda}}(t) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} |\psi_a(\vec{\lambda}(t))\rangle, \quad (238)$$

waarbij $\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}$ de gradiënt in de $\vec{\lambda}$ -ruimte representeert. De geometrische fase wordt dan

$$\gamma_a(t) = i \int_{t_0}^t dt_1 \dot{\vec{\lambda}}(t_1) \cdot \langle \psi_a(\vec{\lambda}(t_1)) | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \psi_a(\vec{\lambda}(t_1)) \rangle = i \int_{\vec{\lambda}(t_0)}^{\vec{\lambda}(t)} d\vec{\lambda} \cdot \langle \psi_a(\vec{\lambda}) | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \psi_a(\vec{\lambda}) \rangle \equiv \int_{\vec{\lambda}(t_0)}^{\vec{\lambda}(t)} d\vec{\lambda} \cdot \vec{A}(\vec{\lambda}), \quad (239)$$

waarbij de vector $\vec{A}(\vec{\lambda})$ de ijkpotentiaal van Berry wordt genoemd (Berry, 1984). In tegenstelling tot de dynamische fase van de toestandfunctie, die afhangt van de snelheid waarmee de curve $\vec{\lambda}(t)$ wordt doorlopen, hangt de geometrische fase juist niet van de snelheid af zolang het proces maar adiabatisch blijft. Zoals de naam al verradt hangt de geometrische fase namelijk uitsluitend van de afgelegde curve zelf af.

Toepassing 1: het manipuleren van kwantummechanische systemen

Beschouw een deeltje met massa m dat opgesloten zit in een 3-dimensionale isotrope potentiaalput waarvan de evenwichtspositie in de tijd te variëren is. De Hamilton-operator van dit systeem wordt gegeven door

$$\hat{H}(\vec{r}_0(t)) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 (\hat{r} - \vec{r}_0(t))^2 \equiv \hat{H}_0 - m\omega^2 \hat{r} \cdot \vec{r}_0(t) + \frac{1}{2} m\omega^2 \vec{r}_0^2(t). \quad (240)$$

Systemen van dit type worden harmonische vallen genoemd. Voorbeelden van vallen zijn:

- optische vallen voor het manipuleren van microscopische objecten;
- magnetische/elektrische vallen voor het opsluiten en manipuleren van geladen deeltjes (zoals antideeltjes, geladen plasma's, etc.) en neutrale deeltjes (zoals atomen);
- magneto-optische vallen voor het koelen van ultrakoude kwantumgassen (zie § 5.3);
- halfgeleider-kwantumdots voor het opsluiten van geleidingselectronen, etc..

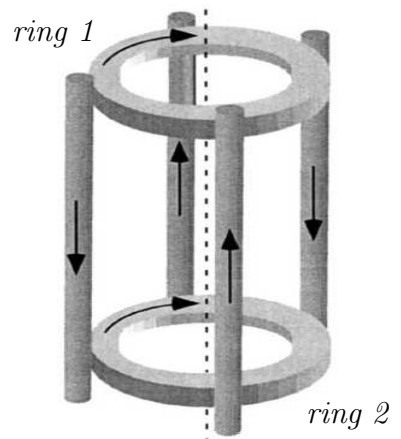
De instantane energie-eigenfuncties en energie-eigenwaarden van het beschouwde systeem worden gegeven door

$$\{|\psi_n(\vec{r}_0(t))\rangle, n = 0, 1, \dots\} \quad \text{en} \quad E_n(t) = E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{3}{2}\right).$$

In de plaatsrepresentatie geldt $\langle \vec{r} | \psi_n(\vec{r}_0(t)) \rangle = \psi_n^{(0)}(\vec{r} - \vec{r}_0(t))$ in termen van de gebruikelijke energie-eigenfuncties $\psi_n^{(0)}(\vec{r})$ van een tijdsafhankelijke isotrope harmonische oscillator bij de energie $E_n^{(0)} = \hbar\omega\left(n + \frac{3}{2}\right)$. Stel dat het deeltje zich op een bepaald moment in de instantane grondtoestand van het systeem bevindt. Als de evenwichtspositie langzaam genoeg wordt verplaatst, namelijk veel langzamer dan de karakteristieke snelheid van het deeltje in het potentiaalveld, dan blijft het deeltje voor alle tijden in de instantane grondtoestand en beweegt het deeltje dus met de evenwichtspositie mee! Op basis van de viriaalstelling op p. 23 treedt dit op als $|\dot{\vec{r}}_0(t)| \ll \langle 2\hat{T}/m \rangle^{1/2} = \sqrt{E_0/m} = \sqrt{3\hbar\omega/2m}$.

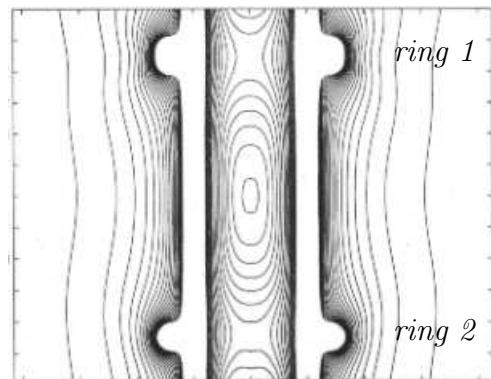
Voorbeeld: de magnetische val (“magnetic trap”).

Deeltjes met een magnetisch dipoolmoment $\hat{\vec{M}}$ ondervinden in een magneetveld \vec{B} een dipoolinteractie $-\hat{\vec{M}} \cdot \vec{B}$, waarbij $\hat{\vec{M}}$ is opgebouwd uit impulsmomentoperatoren. In een inhomogeen magneetveld ontstaat er overeenkomstig het Stern–Gerlach experiment een kracht die afhangt van de component van het dipoolmoment langs \vec{B} : dipoolmomentkwantisatie parallel (antiparallel) aan het magneetveld resulteert in een deflectie van de deeltjes in de richting van sterkere (zwakkere) magneetvelden. Dit gegeven maakt het mogelijk om neutrale deeltjes (zoals atomen) op te sluiten en te manipuleren.



“Ioffe-Pritchard trap” met stroomrichting aangegeven

Met behulp van een magneetveldput (zoals hiernaast afgebeeld voor de “Ioffe–Pritchard trap”) kunnen deeltjes met de juiste dipoolmomentkwantisatie worden ingevangen, als ze maar langzaam genoeg bewegen. Terwijl ze namelijk langzaam door het magnetisch landschap bewegen en daarbij het magneetveld lokaal aftasten ondervinden ze effectief een langzaam in de tijd veranderende interactie (zie het plaats = tijd concept op p. 64 en 65). Dit geldt onder de aanname dat het magneetveld nauwelijks verandert over een de Broglie golflengte van zo’n deeltje. Als nu de tijdschaal



Overlangs magneetveldprofiel van een “Ioffe-Pritchard trap”

$T_{\text{ext}} = \mathcal{B}(\vec{r}(t)) / \dot{\mathcal{B}}(\vec{r}(t)) = \mathcal{B}(\vec{r}(t)) / [\dot{\vec{r}}(t) \cdot \vec{\nabla} \mathcal{B}(\vec{r}(t))]$, waarop een deeltje dat beweegt langs het traject $\vec{r}(t)$ een merkbare verandering van het magneteveld waarneemt, veel groter is dan de karakteristieke tijdschaal T_{int} waarop het magnetische dipoolmoment van het deeltje rond het magneteveld draait (en waarop er magnetische overgangen plaatsvinden), dan kan de adiabatische stelling worden gebruikt. De bewegende deeltjes passen zich dan gedurende de beweging qua dipoolmomentkwantisatie aan het lokale magneteveld aan en de magneteveldput blijft dan een attractieve invloed uitoefenen. Deeltjes met de tegengestelde dipoolmomentkwantisatie worden op aanverwante wijze door de val afgestoten.

Een belangrijke restrictie op de magneteveldput is derhalve de afwezigheid van magnetische nulpunten, omdat daar de koppeling met de dipoolmomentkwantisatie wegvalt en overgangen mogelijk zijn, resulterend in een afname van het aantal ingevangen deeltjes.

Toepassing 2: de Born–Oppenheimer benadering

Een andere toepassing van de adiabatische stelling wordt gegeven door moleculaire systemen en (metaal/kristal)roosters. Als we de beweging van zo'n systeem als geheel, d.w.z. de beweging van het zwaartepunt, buiten beschouwing laten, dan blijven alleen relatieve bewegingen tussen de deeltjes over. Nu geldt dat de zware atoomkernen in een molecuul of rooster zeer langzaam bewegen vergeleken bij de beweging van de lichte elektronen, rekening houdende met het feit dat beide typen deeltjes op basis van de 3^e wet van Newton (actie = – reactie) worden blootgesteld aan krachten van dezelfde orde grootte. De resulterende snelheidsverhouding is al snel 1:100 – 1:1000. Op de elektrontoestanden kan derhalve de adiabatische stelling worden losgelaten. Gegeven een bepaalde instantane beginsituatie evolueert de energie van de elektronen zeer langzaam in de tijd ten gevolge van de onderlinge posities van de atoomkernen. Deze onderlinge posities zijn dus als externe parameters op te vatten waarvan de instantane elektronen-energie afhangt. Als de energie van het volledige systeem van elektronen en atoomkernen tezamen nu behouden is, dan kan informatie worden verkregen over de interatomaire krachten binnen het volledige systeem door de elektronen-energie te differentiëren met betrekking tot de onderlinge atomaire posities (zie onderstaand voorbeeld). Deze quasi-statische benadering staat bekend als de Born–Oppenheimer benadering. De Born–Oppenheimer benadering speelt een belangrijke rol in de chemie en molecuulfysica. Het wordt bijvoorbeeld gebruikt bij de beschrijving van vibraties en rotaties van moleculen en bij de bepaling van de binding tussen atomen (zie opgave 13 van het werkcollege). Ook in de vaste-stoffysica is deze benadering van nut om te begrijpen hoe kristallen en metalen vervormen en welke krachten daarbij optreden. Let wel: bij de vervorming mogen de relatieve atomaire verplaatsingen niet te groot worden ten opzichte van de onderlinge evenwichtsafstanden. Anders kan het gebeuren dat de atomaire snelheden zodanig groot worden dat de adiabatische stelling niet meer geldig is.

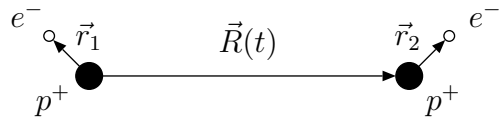
Voorbeeld: van der Waals-interactie tussen twee waterstofatomen in de grondtoestand.

Bij de relatieve bewegingen van de twee elektronen in een H–H systeem hoort bij verwaarlozing van spininteracties de volgende Hamilton-operator in de plaatsrepresentatie:

$$\hat{H}_{\text{el}}(\vec{R}(t)) \stackrel{\text{plaatsrepr.}}{=} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\nabla_{\vec{r}_1}^2 + \nabla_{\vec{r}_2}^2 \right) - \alpha\hbar c \left(\frac{1}{|\vec{r}_1|} + \frac{1}{|\vec{r}_2|} \right) + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}(t)) ,$$

$$\text{met } V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}) = \alpha\hbar c \left(\frac{1}{|\vec{R}|} + \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_2 - \vec{r}_1|} - \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_1|} - \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_2|} \right) .$$

De elektronmassa m_e is hier verwaarloosd ten opzichte van de protonmassa. Verder zijn \vec{r}_1 en \vec{r}_2 de plaatsvectoren van de twee elektronen ten opzichte van de bijbehorende waterstofkernen (protonen) en is $\vec{R}(t)$ de internucleaire plaatsvector die de twee waterstofkernen met elkaar verbindt (zie schematisch plaatje).



Deze internucleaire plaatsvector beschrijft de onderlinge bewegingen van de twee waterstofkernen. In overeenstemming met de Born–Oppenheimer benadering wordt $\vec{R}(t)$ hier behandeld als een zeer langzaam in de tijd veranderende externe parameter die de Hamilton-operator van het 2-elektron systeem beïnvloedt. Verder nemen we aan dat de internucleaire afstand $R(t) = |\vec{R}(t)|$ veel groter is dan de afstanden $|\vec{r}_1|$ en $|\vec{r}_2|$ binnen de afzonderlijke waterstofatomen. De ruimtelijke golf functies van de twee elektronen overlappen dan nagenoeg niet, zodat de twee elektronen feitelijk gelocaliseerd zijn en de antisymmetrisatieprocedure voor identieke fermionen effectief achterwege kan worden gelaten (zie opgave 12 van het werkcollege). Let wel: voor de bepaling van de korte-afstandsinteractie en de resulterende covalente binding is deze antisymmetrisatie-procedure natuurlijk wel belangrijk (zie opgave 13 van het werkcollege). Overeenkomstig deze aannamen kunnen we de interactieterm $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R})$ ontwikkelen in machten van $|\vec{r}_1|/R$ en $|\vec{r}_2|/R$. Gebruik makende van de expansie

$$\frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}|} = (\vec{R}^2 + 2\vec{R} \cdot \vec{r} + \vec{r}^2)^{-1/2} \xrightarrow{|\vec{r}| \ll R} \frac{1}{R} \left[1 - \frac{\vec{r} \cdot \vec{R}}{R^2} - \frac{\vec{r}^2}{2R^2} + \frac{3(\vec{r} \cdot \vec{R})^2}{2R^4} + \dots \right]$$

vinden we de volgende dipool–dipool benadering voor de interactieterm:

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}) \approx \frac{\alpha\hbar c}{R^3} \left[\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 - \frac{3(\vec{r}_1 \cdot \vec{R})(\vec{r}_2 \cdot \vec{R})}{R^2} \right] .$$

De interactieterm $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}(t))$ is nu dus op te vatten als een adiabatische storing op een ongestoord systeem bestaande uit twee niet-interagerende waterstofatomen. Vervolgens gaan we bepalen hoe de instantane grondtoestandsenergie $E_0(R(t))$ afhangt van de internucleaire afstand. Hiertoe passen we tijdsafhankelijke storingstheorie toe op de

ongestoorde grondtoestand. De bijbehorende ongestoorde energie-eigenwaarde en energie-eigenfunctie in de plaatsrepresentatie zijn

$$E_0^{(0)} = -m_e c^2 \alpha^2 \quad \text{en} \quad \psi_0^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\pi a_0^3} \exp(-|\vec{r}_1|/a_0) \exp(-|\vec{r}_2|/a_0) ,$$

met a_0 de Bohr-straal. De eerste-orde storingscorrectie op de grondtoestandsenergie is hier afwezig, aangezien de storing oneven is onder de transformatie $\vec{r}_1 \rightarrow -\vec{r}_1$ terwijl de ongestoorde grondtoestandsfunctie even is. Op tweede orde in storingstheorie geldt

$$\Delta E_0^{(2)}(R(t)) \stackrel{(130)}{=} \sum_{k \neq 0} \frac{|V_{k0}|^2}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}} \frac{E_{k \neq 0}^{(0)} > E_0^{(0)}}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}} - C_w/R^6(t) \quad (C_w > 0) .$$

Als de protonen in de beschouwing worden betrokken, dan is er sprake van een geïsoleerd 4-deeltjessysteem waarvoor de totale energie van de relatieve bewegingen behouden is. De laagstenergetische toestanden voor de relatieve bewegingen van het H–H systeem worden in de adiabatische benadering verkregen door het bijbehorende 4-deeltjes energie-eigenwaardenprobleem op te lossen, gegeven dat de elektronen in de instantane grondtoestand met energie $E_0(R)$ en toestandsfunctie $|\psi_0(\vec{R})\rangle$ zitten. In de plaatsrepresentatie behorende bij de internucleaire coördinaat \vec{R} zijn de laagstenergetische energie-eigentoestanden dan te schrijven als $\Psi(\vec{R}) = \chi(\vec{R})|\psi_0(\vec{R})\rangle$, met

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}) = \left(E_0(R) - \frac{\hbar^2}{M_p} \vec{\nabla}_{\vec{R}}^2 \right) \Psi(\vec{R}) = E\Psi(\vec{R}) . \quad (241)$$

Hier is M_p de massa van het proton en $M_p/2$ de gereduceerde massa van het 2-proton systeem. Vermenigvuldigen met $\langle \psi_0(\vec{R}) |$ levert dan

$$\left(-\frac{\hbar^2}{M_p} \vec{\nabla}_{\vec{R}}^2 + \frac{2\hbar^2}{M_p} i \vec{A}_0(\vec{R}) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}} + U(\vec{R}) - E \right) \chi(\vec{R}) = 0 , \quad (242)$$

waarbij

$$\vec{A}_0(\vec{R}) = i \langle \psi_0(\vec{R}) | \vec{\nabla}_{\vec{R}} \psi_0(\vec{R}) \rangle \quad \text{en} \quad U(\vec{R}) = E_0(R) - \frac{\hbar^2}{M_p} \langle \psi_0(\vec{R}) | \vec{\nabla}_{\vec{R}}^2 \psi_0(\vec{R}) \rangle . \quad (243)$$

Dit zijn de effectieve vectorpotentiaal en scalaire potentiaal die de trage protonen ondervinden ten gevolge van hun onderlinge Coulomb-repulsie en ten gevolge van de aanwezigheid van de snelle elektronen. De niet-ontaarde instantane grondtoestandsfunctie $|\psi_0(\vec{R})\rangle$ is reëel in een geschikte representatie, zodat de geometrische fase verdwijnt en daarmee ook de ijkpotentiaal $\vec{A}_0(\vec{R})$. Verder wordt in de Born–Oppenheimer benadering ook de $\langle \psi_0(\vec{R}) | \vec{\nabla}_{\vec{R}}^2 \psi_0(\vec{R}) \rangle$ -term in $U(\vec{R})$ verwaarloosd. Dit is een redelijke benadering gezien het feit dat de \vec{R} -afhankelijkheid van de instantane grondtoestandsfunctie $|\psi_0(\vec{R})\rangle$ pas op eerste orde in storingstheorie ontstaat en dus zwak is. Uiteindelijk blijft dan een

2-protonsysteem over met een effectieve potentiaal gegeven door de 2-elektron grondtoestandsenergie $E_0(R)$. De lange-afstandsinteractie tussen de waterstofatomen, beter bekend onder de naam van der Waals-interactie, is dus attractief en valt bij benadering af als $1/R^6$. De bijbehorende van der Waals-kracht tussen de waterstofatomen wordt verkregen door de 2-elektron grondtoestandsenergie te differentiëren met betrekking tot R : $F_w(R) = -\partial E_0(R)/\partial R$.

Opmerking: in situaties waarvoor de ijkpotentiaal van Berry niet te verwaarlozen is, zal de geometrische fase een observabele invloed uitoefenen op het energie-eigenwaardenprobleem behorende bij het volledige geïsoleerde systeem. De Born–Oppenheimer benadering moet dan aangevuld worden met het type interacties dat in vergelijking (242) is beschreven. Zulke interacties zijn bijvoorbeeld nodig om in rekening te brengen dat een atoom/molecuul neutraal is, zodat het volledige systeem zich anders gedraagt onder elektromagnetische interacties dan de kern(en) afzonderlijk.

4.4.3 De Berry-fase voor cyclische adiabatische processen

Beschouw een systeem waarvoor de Hamilton-operator $\hat{H}(t)$ zodanig langzaam in de tijd varieert dat de adiabatische stelling van toepassing is. Als gegeven is dat het systeem op $t = t_0$ in de instantane toestand $|\psi_a(t)\rangle$ zit met niet-ontaarde discrete energie $E_a(t)$, dan blijft het systeem in deze toestand zitten voor willekeurige tijden. De genormeerde toestandfunctie van het systeem, d.w.z. de oplossing van de Schrödinger-vergelijking, wordt dan gegeven door formule (235). Neem nu aan dat het systeem cyclisch (periodiek) is, zodat op een zeker tijdstip $t_0 + T$ geldt dat $\hat{H}(t_0 + T) = \hat{H}(t_0)$. Dan geldt ook dat $E_a(t_0 + T) = E_a(t_0)$ en $|\psi_a(t_0 + T)\rangle = |\psi_a(t_0)\rangle$. Afgezien van de onvermijdelijke dynamische fase accumuleert de toestandfunctie ook een expliciete geometrische fase tussen $t = t_0$ en $t = t_0 + T$:

$$\gamma_a(t_0 + T) \stackrel{(228)}{=} i \int_{t_0}^{t_0+T} dt_1 \langle \psi_a(t_1) | \dot{\psi}_a(t_1) \rangle \equiv \bar{\gamma}_a. \quad (244)$$

Deze fase wordt de Berry-fase genoemd. In de vectornotatie behorende bij langzaam in de tijd variërende parameters $\vec{\lambda}(t)$ komt zo'n Berry-fase overeen met een situatie waarbij $\vec{\lambda}(t)$ een gesloten curve C beschrijft op het tijdsinterval $t \in [t_0, t_0 + T]$. Zo'n parameter waarvoor geldt dat $\lambda(t_0) = \lambda(t_0 + T)$ noemen we een cyclische parameter. De geaccumuleerde Berry-fase wordt in dat geval gegeven door

$$\bar{\gamma}_a \stackrel{(239)}{=} i \oint_C d\vec{\lambda} \cdot \langle \psi_a(\vec{\lambda}) | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \psi_a(\vec{\lambda}) \rangle \stackrel{(239)}{=} \oint_C d\vec{\lambda} \cdot \vec{A}(\vec{\lambda}). \quad (245)$$

Vraag: *Is de Berry-fase een observabele grootheid?*

De Berry-fase als observabele grootheid: als we in staat zijn om de Berry-fase in de definitie van de cyclische instantane eigenfunctie te absorberen, dan is de fase niet fysisch en dus niet observabel. Vervang $|\psi_a(t)\rangle$ derhalve door $|\psi'_a(t)\rangle = \exp(i\eta(t))|\psi_a(t)\rangle$, met de cyclische eis $|\psi'_a(t_0+T)\rangle = |\psi'_a(t_0)\rangle$. Dan verandert de geaccumuleerde Berry-fase overeenkomstig

$$\bar{\gamma}'_a = i \int_{t_0}^{t_0+T} dt_1 \left[\langle \psi_a(t_1) | \dot{\psi}_a(t_1) \rangle + i\dot{\eta}(t_1) \langle \psi_a(t_1) | \psi_a(t_1) \rangle \right] \stackrel{(224)}{=} \bar{\gamma}_a + \eta(t_0) - \eta(t_0+T).$$

Er geldt echter dat zowel $|\psi_a(t)\rangle$ als $|\psi'_a(t)\rangle$ cyclisch moeten zijn. Dit houdt automatisch in dat $\exp(i\eta(t_0+T)) = \exp(i\eta(t_0))$, zodat $\eta(t_0) - \eta(t_0+T) = 2\pi n$ voor $n = 0, \pm 1, \dots$. Dit betekent dat $\exp(i\bar{\gamma}'_a) = \exp(i\bar{\gamma}_a)$ en de Berry-fase is dus niet in de definitie van de cyclische instantane eigenfunctie te absorberen. Het systeem is qua fase geëvolueerd tussen de identieke situaties op $t = t_0$ en $t = t_0 + T$. De Berry-fase is dus weldegelijk een observabele grootheid, ondanks het feit dat er geen hermitische operator in termen van systeemobservabelen bij de Berry-fase hoort. Immers, de Berry-fase is ontstaan door het weglaten van externe vrijheidsgraden.

Voorbeeld: deeltjes met spin $s \neq 0$ die worden blootgesteld aan zeer langzaam roterende magnetische velden geven bijvoorbeeld aanleiding tot zo'n Berry-fase. In opgave 19 van het werkcollege zal dit worden uitgewerkt voor een spin-1/2 systeem. Een ander voorbeeld van zo'n observabele geometrische fase wordt gegeven door het Aharonov–Bohm effect (zie het laatste werkcollege).

Speciale gevallen waarvoor de Berry-fase verdwijnt:

- Zoals we in §4.4.1 hebben gezien verdwijnt de geometrische fase en daarmee ook de Berry-fase als de instantane eigenfunctie $|\psi_a(t_1)\rangle$ voor alle tijden reëel is in een bepaalde representatie.
- Als de Hamilton-operator afhangt van slechts één langzaam in de tijd variërende parameter, dat wil zeggen $\hat{H} = \hat{H}(\lambda(t))$, dan verdwijnt de Berry-fase indien geldt dat $\lambda(t_0) = \lambda(t_0+T)$. Denk hierbij aan een cyclische verandering van de breedte van de potentiaalput in opgave 18 van het werkcollege of aan een periodieke verandering in de sterkte (en niet de richting) van een elektrisch dan wel magnetisch veld.

Bewijs: voor de geometrische fase geldt op grond van formule (239) dat

$$\gamma_a(t) = i \int_{\lambda(t_0)}^{\lambda(t)} d\lambda \langle \psi_a(\lambda) | \frac{d}{d\lambda} \psi_a(\lambda) \rangle.$$

Deze integraal verdwijnt als $\lambda(t) = \lambda(t_0)$. Er is gegeven dat $\lambda(t_0+T) = \lambda(t_0)$, dus geldt inderdaad dat $\bar{\gamma}_a = \gamma_a(t_0+T) = 0$.

4.4.4 De eerste-orde adiabatische benadering (geen tentamenstof)

Voor de volledigheid bekijken we tenslotte als eerste-orde correctie op de adiabatische stelling de mogelijkheid van overgangen naar andere instantane energie-eigentoestanden $|\psi_{b \neq a}(t)\rangle$. Hiertoe wordt de 0^e-orde adiabatische benadering $c_k(t) \approx \delta_{ka}$ in de exacte vergelijking (233) ingevuld. Op die manier wordt de eerste-orde adiabatische benadering

$$\dot{c}_{b \neq a}(t) \approx \exp(i[\theta_a(t) - \theta_b(t)]) \exp(i[\gamma_a(t) - \gamma_b(t)]) \frac{\dot{H}_{ba}(t)}{\hbar \omega_{ba}(t)} \quad (246)$$

gevonden, hetgeen met behulp van de beginvoorwaarde $c_{b \neq a}(t_0) = 0$ en vergelijking (227) kan worden uitgeïntegreerd tot

$$c_{b \neq a}(t) \approx \frac{1}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \frac{\dot{H}_{ba}(t')}{\omega_{ba}(t')} \exp\left(i \int_{t_0}^{t'} dt_1 \omega_{ba}(t_1)\right) \exp(i[\gamma_a(t') - \gamma_b(t')]) \equiv c_{b \neq a}^{\text{ad}}(t). \quad (247)$$

De eerste-orde overgangswaarschijnlijkheid voor de overgang van de instantane eigentoe-stand $|\psi_a(t)\rangle$ naar een andere instantane eigentoe-stand $|\psi_{b \neq a}(t)\rangle$ wordt dan gegeven door

$$P_{ba}^{\text{ad}}(t) \equiv |c_{b \neq a}^{\text{ad}}(t)|^2. \quad (248)$$

Deze overgangswaarschijnlijkheid blijft klein voor processen die bij benadering als adiabatisch te beschouwen zijn over het tijdsinterval waarop de externe invloed merkbaar is:

$$\boxed{\forall_{b \neq a} P_{ba}^{\text{ad}}(t) \ll 1}. \quad (249)$$

De adiabatische benadering is dan ook niet zinvol wanneer er sprake is van resonantie.

5 Tijdsafhankelijke storingstheorie

Zoals in § 4.1 is opgemerkt kan de set gekoppelde lineaire differentiaalvergelijkingen (203) in het algemeen niet exact worden opgelost. Vaak kunnen er echter wel benaderingsmethoden worden toegepast, zoals de twee benaderingsmethoden uit § 4.3 en 4.4 die waren gebaseerd op de snelheid waarmee de externe invloed in de tijd veranderde. Dit soort benaderingsmethoden zijn helaas niet altijd toepasbaar. In zulke situaties vormen systemen waarvoor de interactieterm een zwakke storing is:

$$\boxed{\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1(t) \equiv \hat{H}_0 + \hat{V}(t), \quad \text{met } \hat{V}(t < t_0) = 0 \text{ en } \lambda \in \mathbb{R} \text{ klein}}, \quad (250)$$

een veelvoorkomende alternatieve klasse van benaderbare systemen. De coëfficiënten $c_k(t)$ uit formule (201) kunnen dan namelijk in machten van \hat{V} worden ontwikkeld. Om dit op een efficiënte manier te doen is het handig om gebruik te maken van het interactiebeeld (zie § 1.4):

$$\boxed{|\psi_I(t)\rangle \stackrel{(76)}{=} \exp(i[t-t_0]\hat{H}_0/\hbar) |\psi(t)\rangle \stackrel{(201)}{=} \sum_k c_k(t) |\psi_k^{(0)}\rangle}. \quad (251)$$

Op deze manier is de tijdsevolutie ten gevolge van \hat{H}_0 uit de toestandsfuncties verwijderd en blijft alleen de tijdsevolutie ten gevolge van de interactieterm $\hat{V}(t)$ over. Deze tijdsafhankelijkheid is volledig terug te vinden in de tijdsafhankelijkheid van $c_k(t)$.

We gaan weer uit van de situatie dat het systeem voor $t \leq t_0$ in de discrete ongestoorde begintoestand $|\psi_a^{(0)}\rangle$ met ongestoorde energie $E_a^{(0)}$ zit:

$$c_k(t \leq t_0) = c_k^{(0)} = \begin{cases} \delta_{ka} & \text{voor } k \text{ discreet} \\ 0 & \text{voor } k \text{ continu} \end{cases}. \quad (252)$$

Begintoestanden uit het continue deel van het ongestoorde eigenwaardenspectrum mogen ook, maar de volledige toestandsfunctie moet wel normeerbaar zijn en dus uit een lineaire superpositie van zulke toestanden bestaan. Op $t = t_0$ wordt vervolgens de storing aangeschakeld en kunnen we de vraag stellen hoe groot op tijdstip $t > t_0$ de overgangswaarschijnlijkheid is voor de overgang naar de ongestoorde eindtoestand $|\psi_b^{(0)}\rangle$ met ongestoorde energie $E_b^{(0)}$.

Omdat de energiespectra vóór en na het aanschakelen van de storing nagenoeg aan elkaar gelijk zijn is het, in tegenstelling tot adiabatische situaties, zinvol om de tijdsafhankelijkheid van het systeem te kwantificeren aan de hand van de tijdsafhankelijke ongestoorde energie-eigentoestanden.

Voor het construeren van de storingsreeks kan nu de evolutie-operator $\hat{U}_I(t, t_0)$ in het interactiebeeld worden gebruikt:

$$|\psi_I(t)\rangle \stackrel{(76)}{=} \hat{U}_I(t, t_0) |\psi_a^{(0)}\rangle ,$$

$$\text{met } i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}_I(t, t_0) \stackrel{(78)}{=} \hat{V}_I(t) \hat{U}_I(t, t_0) \quad \text{en} \quad \hat{U}_I(t_0, t_0) = \hat{1} , \quad (253)$$

$$\text{alsmede } \hat{V}_I(t) = \exp(i[t-t_0] \hat{H}_0/\hbar) \hat{V}(t) \exp(-i[t-t_0] \hat{H}_0/\hbar) .$$

De differentiaalvergelijking voor $\hat{U}_I(t, t_0)$ kan als volgt worden opgelost:

$$\hat{U}_I(t, t_0) \stackrel{(253)}{=} \hat{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) \hat{U}_I(t_1, t_0)$$

$$\stackrel{\text{herhalen}}{=} \hat{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{V}_I(t_2) + \dots . \quad (254)$$

Deze zogenaamde Dyson-reeks is nu als storingsreeks in \hat{V} te gebruiken. De waarschijnlijkheidsamplitude voor de overgang $a \rightarrow b$ wordt dan

$$c_b(t) \stackrel{(251)}{=} \langle \psi_b^{(0)} | \psi_I(t) \rangle \stackrel{(253)}{=} \langle \psi_b^{(0)} | \hat{U}_I(t, t_0) | \psi_a^{(0)} \rangle , \quad (255)$$

hetgeen met behulp van vergelijking (254) kan worden ontwikkeld in machten van \hat{V} :

$$c_b(t) \stackrel{(21),(253)}{=} \langle \psi_b^{(0)} | \psi_a^{(0)} \rangle - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \exp(i\omega_{ba}[t_1-t_0]) V_{ba}(t_1)$$

$$+ \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \sum_n \int_{t_0}^t dt_1 \exp(i\omega_{bn}[t_1-t_0]) V_{bn}(t_1) \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \exp(i\omega_{na}[t_2-t_0]) V_{na}(t_2) + \dots , \quad (256)$$

waarbij ω_{ba} en $V_{ba}(t)$ op dezelfde manier gedefinieerd zijn als in vergelijking (203). De 0^e-orde storingsterm, die onafhankelijk is van \hat{V} , draagt hier alleen bij als de begin- en eindtoestand hetzelfde zijn. Als eerste-orde storingstheorie voldoende is wordt de overgangswaarschijnlijkheid voor de overgang $a \rightarrow b \neq a$ bij benadering gegeven door

$$\boxed{P_{ba}^{(1)}(t) = |c_{b \neq a}^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{t_0}^t dt_1 \exp(i\omega_{ba}[t_1-t_0]) V_{ba}(t_1) \right|^2}$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \exp(i\omega_{ba}t_1) V_{ba}(t_1) \Theta(t_1 - t_0) \Theta(t - t_1) \right|^2 . \quad (257)$$

De stapfuncties geven hier aan dat de interactie op tijdstip t_0 wordt aangezet en op tijdstip t wordt uitgezet.

Op eerste orde in tijdsafhankelijke storingstheorie wordt de waarschijnlijkheidsamplitude voor de overgang $a \rightarrow b \neq a$ op een constante factor na bepaald door een specifieke Fourier-component van het tijdsafhankelijke matrixelement $V_{ba}(t_1)\Theta(t_1 - t_0)\Theta(t - t_1)$, namelijk de Fourier-component die in resonantie is met de hoekfrequentie ω_{ba} van de overgang.

Dit is dus netjes in overeenstemming met de opmerkingen die op pagina 110 zijn gemaakt met betrekking tot de frequentieregel van Bohr. Zoals we in § 5.1 en 5.2 zullen gaan zien betekent dit dat storingen die lang genoeg aanstaan nagenoeg alleen overgangen kunnen induceren die qua frequentie passen bij de Fourier-componenten van het interactieveld zelf. Hoe verder ω_{ba} namelijk afwijkt van de specifieke Fourier-modes van $V_{ba}(t_1)$, des te meer destructieve interferentie zal er in bovenstaande Fourier-integraal optreden en des te sneller (in de tijd) zal storingstheorie zinvol zijn. Op basis van deze observatie kan het energie-eigenwaardenspectrum van het ongestoorde kwantummechanische systeem worden bepaald door een interactieveld met een welgedefinieerd spectrum aan te bieden. Een methode die hiervan expliciet gebruik maakt is de spectroscopie, waarbij het interactieveld een elektromagnetisch veld is.

Minimale toepasbaarheidsconditie: bovenstaande eerste-orde benadering is slechts zinvol als gedurende het tijdsinterval waarop de storing beschouwd wordt geldt dat

$$\boxed{\forall_{b \neq a} P_{ba}^{(1)}(t) \ll 1} . \quad (258)$$

Dit garandeert dat \hat{V} zodanig zwak is dat er gedurende het beschouwde tijdsinterval slechts een kleine verandering optreedt ten opzichte van de beginsituatie, oftewel $|c_{b \neq a}(t)| \ll 1$ en $|\psi_a^{(0)}\rangle$ is nagenoeg een eigenfunctie van $\hat{H}(t)$ voor alle beschouwde tijden.

Opmerking: het eerste-orde effect op de coëfficiënt $c_a(t)$ behorende bij de begintoestand $|\psi_a^{(0)}\rangle$ is slechts een verandering van de fase:

$$c_a(t) \approx 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 V_{aa}(t_1) \approx \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 V_{aa}(t_1)\right) . \quad (259)$$

Op tweede orde in storingstheorie moet er natuurlijk meer gebeuren, aangezien de waarschijnlijkheid dat het systeem in de begintoestand blijft ten gevolge van behoud van waarschijnlijkheid verbonden is met de totale overgangswaarschijnlijkheid naar de andere ongestoorde toestanden:

$$\boxed{|c_a(t)|^2 + \sum_{b \neq a} |c_b(t)|^2 = 1 \Rightarrow P_{aa}(t) = 1 - \sum_{b \neq a} P_{ba}(t)} . \quad (260)$$

Verandering van de energie van het systeem: voorafgaande aan de storing bedraagt de ongestoorde energie van het systeem $E_a^{(0)}$, terwijl de verwachtingswaarde van de energie na afloop van de storing op $t = t_f$ wordt gegeven door

$$\begin{aligned} \langle \hat{H}(t_f) \rangle &= \langle \psi(t_f) | \hat{H}_0 | \psi(t_f) \rangle \stackrel{(201)}{=} \sum_b |c_b(t_f)|^2 E_b^{(0)} \stackrel{(260)}{=} E_a^{(0)} + \sum_{b \neq a} \hbar \omega_{ba} P_{ba}(t_f) \\ \Rightarrow \quad &\boxed{\langle \hat{H}(t_f) \rangle - E_a^{(0)} = \sum_{b \neq a} \hbar \omega_{ba} P_{ba}(t_f)} . \end{aligned} \quad (261)$$

5.1 Constante storingen met een vast begintijdstip

Om de interactie tussen QM systemen en elektromagnetische straling beter te begrijpen gaan we nu, in analogie met de voorbeelden in § 4.2, twee speciale gevallen van tijdsafhankelijke storingstheorie expliciet uitwerken: constante storingen en periodieke storingen.

We beginnen met eerste-orde tijdsafhankelijke storingstheorie voor constante storingen. Beschouw hiertoe de volgende storing:

$$\boxed{\hat{V}(t) = \begin{cases} 0 & \text{voor } t < 0 \\ \hat{V} & \text{voor } t \geq 0 \end{cases}} . \quad (262)$$

Voor $t \geq 0$ wordt het eerste-orde effect op de coëfficiënt $c_a(t)$ behorende bij de begintoestand $|\psi_a^{(0)}\rangle$ op grond van vergelijking (259) gegeven door

$$c_a(t) \approx \exp(-iV_{aa}t/\hbar) \quad \Rightarrow \quad c_a(t) \exp(-iE_a^{(0)}t/\hbar) \approx \exp(-i[E_a^{(0)} + V_{aa}]t/\hbar) . \quad (263)$$

Dit is in overeenstemming met de eerste-orde benadering $E_a = E_a^{(0)} + V_{aa}$ voor de energie-eigenwaarde van het gestoorde systeem op basis van tijdsafhankelijke storingstheorie.

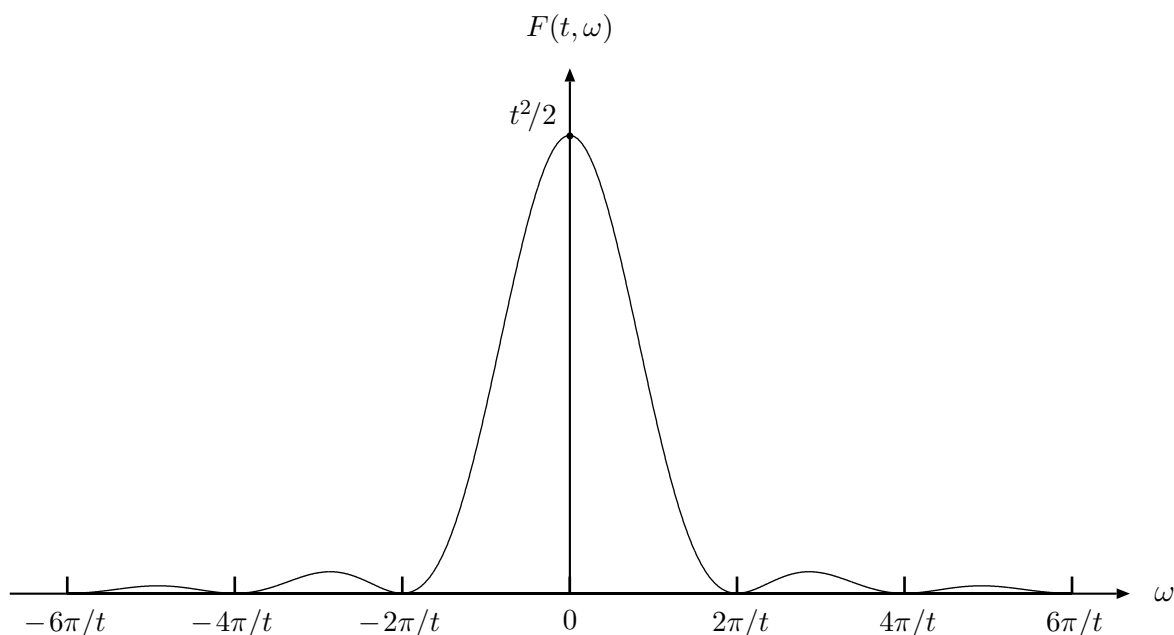
De overgangswaarschijnlijkheid voor de overgang $a \rightarrow b \neq a$ wordt bij benadering

$$\boxed{P_{ba}^{(1)}(t) \stackrel{(257)}{=} \left| \frac{V_{ba}}{\hbar} \int_0^t dt_1 \exp(i\omega_{ba}t_1) \right|^2 = \frac{|V_{ba}|^2}{\hbar^2} \frac{|\exp(i\omega_{ba}t) - 1|^2}{\omega_{ba}^2} \equiv \frac{2|V_{ba}|^2}{\hbar^2} F(t, \omega_{ba})} . \quad (264)$$

De functie $F(t, \omega)$ heeft de volgende speciale eigenschappen:

$$\boxed{\begin{aligned} F(t, \omega) &= \frac{1 - \cos(\omega t)}{\omega^2} = \frac{2}{\omega^2} \sin^2(\omega t/2) \quad \text{en} \quad \int_{-\infty}^{\infty} d\omega F(t, \omega) = \pi t , \\ \lim_{\omega \rightarrow 0} F(t, \omega) &= \frac{t^2}{2} \quad \text{en} \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{F(t, \omega)}{\pi t} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1 - \cos(\omega t)}{\pi t \omega^2} \stackrel{(A.14)}{=} \delta(\omega) . \end{aligned}} \quad (265)$$

Zoals we op pagina 130 hebben gezien wordt de overgangswaarschijnlijkheid voor de overgang $a \rightarrow b \neq a$ hier op een constante factor na bepaald door de met ω_{ba} resonante Fourier-component van de schakelfunctie $\Theta(t_1)\Theta(t - t_1)$. In de laatste identiteit van vergelijking (265) zien we verder bevestigd dat een storing die lang genoeg aanstaat alleen overgangen kan induceren die qua frequentie passen bij de Fourier-componenten van het interactieveld. Voor een constant interactieveld blijft dan inderdaad alleen $\omega_{ba} = 0$ over. Dit aspect gaan we nu in wat meer detail bekijken aan de hand van de ω -afhankelijkheid van $F(t, \omega)$, zonder daarbij de toegestane overgangen van het ongestoorde systeem specifiek te preciseren.



Als functie van ω is $F(t, \omega)$ gepiekt rond $\omega = 0$ en snel afvallend voor toenemende $|\omega|$ (zie plaatje). Op grond van vergelijking (264) zien we dat er voornamelijk transities naar eindtoestanden b binnen de eerste piek plaatsvinden, d.w.z. $|\omega_{ba}| \leq 2\pi/t$. De ongestoorde energie van de eindtoestand $E_b^{(0)}$ ligt dus voornamelijk binnen een energieband met grenzen $E_a^{(0)} \pm \Delta E$, met $\Delta E = 2\pi\hbar/t$. Dit houdt in dat de ongestoorde energie behouden is tot op $\mathcal{O}(\hbar/t)$. Als de storing gedurende een tijdsperiode Δt aanstaat, dan vinden alleen merkbare overgangen plaats als $(\Delta t)(\Delta E) \leq \mathcal{O}(\hbar)$. Dit is op te vatten als een soort tijd–energie onzekerheidsrelatie, maar dan wel een onzekerheidsrelatie zonder dat er een tijdoperator of tijdmeting in de niet-relativistische QM aan te pas is gekomen. Het volgt dan ook niet uit een commutatorrelatie, maar uit de interferentie van tijdsafhankelijke fasen. Op basis hiervan zien we het volgende:

- als Δt klein is, dan zijn er overgangen mogelijk met redelijk veel energieverlies/winst. De verwachtingswaarde van de energie zal daarbij echter weinig van $E_a^{(0)}$ verschillen, aangezien we hier met storingstheorie te maken hebben!

- als Δt groot is, dan blijft de energie tijdens de overgang effectief behouden. Er vindt nagenoeg geen energie-uitwisseling plaats met het interactieveld, zodat de informatie met betrekking tot de oorspronkelijke energie $E_a^{(0)}$ van het ongestoorde systeem niet verloren is gegaan tijdens het experiment! Dit wordt veroorzaakt door de snelle uitdemping van $P_{ba}^{(1)}(t)$ als $\omega_{ba} \neq 0$ (destructieve interferentie).

De functie $F(t, \omega)$ kan ook als functie van t worden beschouwd. In dat geval zijn er een aantal situaties te onderscheiden voor specifieke overgangen, d.w.z. specifieke waarden ω_{ba} voor de hoekfrequentie ω . De totale overgangswaarschijnlijkheid wordt tenslotte verkregen door te sommeren (integreren) over alle mogelijke overgangen.

Overgang naar een discrete eindtoestand met $E_b^{(0)} \neq E_a^{(0)}$: voor $t \geq 0$ geldt voor zo'n individuele overgang dat

$$\boxed{P_{ba}^{(1)}(t) \stackrel{(264),(265)}{=} \frac{4|V_{ba}|^2}{\hbar^2 \omega_{ba}^2} \sin^2(\omega_{ba}t/2)}, \quad (266)$$

zodat ver uit elkaar gelegen energieniveaus in het algemeen beduidend moeilijker in elkaar overgaan dan nabij gelegen energieniveaus. Dit komt netjes overeen met formule (210) voor een systeem met twee niet-ontaarde energieniveaus, waarbij $\Omega \approx |\beta| \approx \frac{1}{2}|\omega_{ba}|$. Er treedt een oscillatie op met periode $T = 2\pi/|\omega_{ba}|$ rond de gemiddelde waarde $2|V_{ba}|^2/(\hbar^2 \omega_{ba}^2)$ met maximum $4|V_{ba}|^2/(\hbar^2 \omega_{ba}^2)$. Voor $t \ll T$ hangt de overgangswaarschijnlijkheid kwadratisch van de tijd af:

$$P_{ba}^{(1)}(t) \xrightarrow{t \ll T} \frac{t^2}{\hbar^2} |V_{ba}|^2, \quad (267)$$

maar voor eindige tijden gaat dit dus over in een absorptie–emissie cyclus met een kleine amplitude. Als alleen dit soort overgangen mogelijk zijn, dan is storingstheorie zinvol onder de voorwaarde dat gedurende het tijdsinterval waarop de storing wordt beschouwd

$$P_{ba}^{(1)}(t) \ll 1 \stackrel{(266)}{\implies} \left| \frac{V_{ba}}{E_b^{(0)} - E_a^{(0)}} \right| \ll 1. \quad (268)$$

Dit garandeert dat \hat{V} zodanig zwak is dat er slechts een kleine verandering optreedt ten opzichte van de beginsituatie. Vergelijk dit met vergelijking (131) voor tijdsafhankelijke storingstheorie. Dan zien we dat de constante storing voor $t \geq 0$ inderdaad orthogonale componenten langs $|\psi_{b \neq a}^{(0)}\rangle$ toevoegt met gewicht $\propto V_{ba}/(E_b^{(0)} - E_a^{(0)})$.

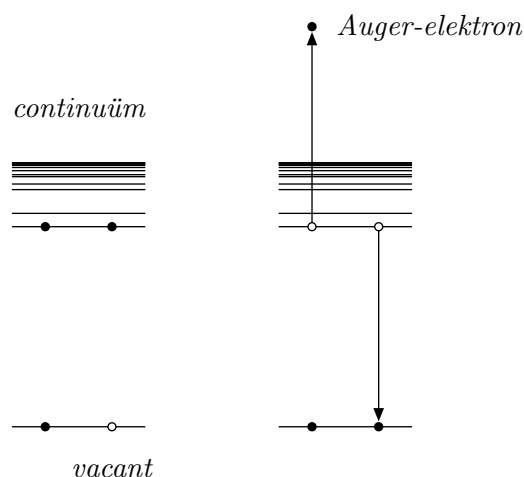
Overgang naar een discrete eindtoestand met $b \neq a$, maar $E_b^{(0)} = E_a^{(0)}$: voor $t \geq 0$ geldt voor zo'n individuele overgang dat

$$P_{ba}^{(1)}(t) \stackrel{(264),(265)}{=} \frac{|V_{ba}|^2}{\hbar^2} t^2. \quad (269)$$

Deze overgangswaarschijnlijkheid blijft groeien onder invloed van de storing en domineert al snel over alle niet-resonante overgangen van het systeem. Op den duur lijkt zelfs de onfysische waarde $P_{ba}^{(1)}(t) > 1$ te kunnen worden bereikt. Feitelijk treedt er echter resonantie

op tussen $|\psi_a^{(0)}\rangle$ en $|\psi_b^{(0)}\rangle$ (zie geval B in § 4.2.1), hetgeen niet als zodanig zichtbaar is in het storingstheorie-resultaat. In ontaarde situaties is storingstheorie alleen van toepassing op systemen die gedurende een voldoende korte tijd een storing ondergaan, namelijk voor tijden $\Delta t \ll$ karakteristieke oscillatietijd $\hbar/|V_{ba}|$ van de resonantie. Anders treedt er een te grote verandering binnen de ontaarde eigenruimte op. Uitzonderingen op deze regel zijn natuurlijk situaties waarbij $|\psi_a^{(0)}\rangle$ niet door toedoen van \hat{V} gemengd wordt met de andere ongestoorde energie-eigen toestanden binnen de ontaarde eigenruimte.

Overgangen naar eindtoestanden in het continuüm: een fysisch zeer interessant scenario treedt op wanneer $E_b^{(0)}$ tot het continue deel van het ongestoorde eigenwaardenspectrum behoort. Voor constante storingen die voldoende lang aanstaan zal de dominante storingsbijdrage in dat geval afkomstig zijn van overgangen waarbij begin- en eindtoestanden nagenoeg dezelfde energie hebben. In dit soort scenario's maakt de begintoestand vaak ook deel uit van het continue deel van het ongestoorde eigenwaardenspectrum, zoals de bundel-deeltjes in een verstrooiingsexperiment. Deze bundel-deeltjes zijn namelijk te beschrijven in termen van niet-normeerbare vlakke golven met nagenoeg dezelfde energie (zie Hst. 6). Het is echter ook mogelijk dat de begintoestand deel uitmaakt van het discrete deel van het ongestoorde eigenwaardenspectrum. Dit treedt bijvoorbeeld op als de begintoestand een aangeslagen (geïoniseerd) atoom met meerdere elektronen beschrijft. In de eindtoestand kan het atoom geïoniseerd (dubbel geïoniseerd) zijn, waarbij één van de elektronen uit de buitenste schil de vacante elektrontoestand bezet en een ander elektron uit de buitenste schil het atoom verlaat (zie plaatje). Dit vrijgekomen elektron wordt een Auger-elektron genoemd.



In dit soort situaties wordt gekeken naar groepen van eindtoestanden met een energie die nagenoeg gelijk is aan de energie van de begintoestand. Voer hiertoe de (quasi)continuümtoestandsdichtheid $\rho(E^{(0)})$ in, waarbij $\rho(E^{(0)})dE^{(0)}$ het aantal toestanden aangeeft met ongestoorde energie tussen $E^{(0)}$ en $E^{(0)} + dE^{(0)}$. De waarschijnlijkheid om het systeem, dat aanvankelijk in de begintoestand $|\psi_a^{(0)}\rangle$ zit, op tijdstip $t \geq 0$ in een continuüm-eindtoestand $|\psi_n^{(0)}\rangle$ te vinden met $E_n^{(0)} \in (E_b^{(0)} - \eta, E_b^{(0)} + \eta)$ wordt dan gegeven door

$$P_{ba}^{(1)}(t, \eta) \stackrel{(264)}{=} \frac{2}{\hbar^2} \int_{E_b^{(0)} - \eta}^{E_b^{(0)} + \eta} dE_n^{(0)} \rho(E_n^{(0)}) \overline{|V_{na}|^2} F(t, \omega_{na}) . \quad (270)$$

Hier is $\overline{|V_{na}|^2}$ gemiddeld over alle toestanden met energie $E_n^{(0)}$. Toestanden met dezelfde energie kunnen namelijk verschillende matrixelementen V_{na} hebben, bijvoorbeeld als \hat{V} een voorkeursrichting introduceert. Neem nu η zodanig klein dat zowel $\overline{|V_{na}|^2}$ als $\rho(E_n^{(0)})$ nagenoeg constant zijn als functie van $E_n^{(0)}$ over het beschouwde energie-interval, d.w.z.

$$P_{ba}^{(1)}(t, \eta) \approx \frac{2}{\hbar^2} \overline{|V_{ba}|^2} \rho(E_b^{(0)}) \int_{E_b^{(0)} - \eta}^{E_b^{(0)} + \eta} dE_n^{(0)} F(t, \omega_{na}) . \quad (271)$$

Neem tevens t zodanig groot dat $\eta \gg \Delta E = 2\pi\hbar/t$, zodat de breedte van het beschouwde energie-interval veel groter is dan de breedte van de piek van $F(t, \omega)$. Dan geldt dat

$$\int_{E_b^{(0)} - \eta}^{E_b^{(0)} + \eta} dE_n^{(0)} F(t, \omega_{na}) \approx \hbar \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_{na} F(t, \omega_{na}) \stackrel{(265)}{=} \pi\hbar t , \quad (272)$$

mits $E_a^{(0)}$ deel uitmaakt van het beschouwde energie-interval, zodat

$$P_{ba}^{(1)}(t, \eta) \equiv P_{[b]a}^{(1)}(t) \approx \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|V_{ba}|^2} \rho(E_b^{(0)}) t \quad (E_b^{(0)} \approx E_a^{(0)}) . \quad (273)$$

Het beschouwde energie-interval bevat namelijk alle merkbare overgangen naar het continuüm. Deze benadering is zinvol mits t niet te groot is, d.w.z. $2\pi t \overline{|V_{ba}|^2} \rho(E_b^{(0)})/\hbar \ll 1$, zodat de relevante overgangen plaatsvinden binnen een energieband met breedte

$$2\Delta E = 4\pi\hbar/t \gg 8\pi^2 \overline{|V_{ba}|^2} \rho(E_a^{(0)}) . \quad (274)$$

Vooropgesteld dat stringtheorie toepasbaar is zien we dus dat de overgangswaarschijnlijkheid voor energiebehoudende overgangen naar het continuüm lineair met t toeneemt, in tegenstelling tot de kwadratische tijdsafhankelijkheid voor een overgang naar een individuele met a ontaalde eindtoestand [zie (269)]. De bijbehorende overgangswaarschijnlijkheid per tijdseenheid wordt dan gegeven door

$$W_{[b]a}^{(1)} \equiv \frac{d}{dt} P_{[b]a}^{(1)}(t) \approx \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|V_{ba}|^2} \rho(E_b^{(0)}) \quad (E_b^{(0)} \approx E_a^{(0)}) . \quad (275)$$

Dit resultaat staat bekend als Fermi's Gouden Regel van stringtheorie ("Golden Rule") en is mede gebaseerd op het pionierwerk van P.A.M. Dirac. Vaak zal je dit in de volgende ongeïntegreerde vorm tegenkomen die geldt voor een specifieke eindtoestand b :

$$\boxed{W_{ba}^{(1)} \equiv \frac{d}{dt} P_{ba}^{(1)}(t) \approx \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ba}|^2 \delta(E_b^{(0)} - E_a^{(0)})} , \quad (276)$$

hetgeen na integratie over $E_b^{(0)}$ en sommatie over alle toestanden met vaste $E_b^{(0)}$ -waarde tot hetzelfde resultaat zal leiden. Deze formulering volgt rechtstreeks uit de delta-functie identiteit in formule (265). Zoals we voor periodieke storingen zullen zien kan de Gouden Regel worden generaliseerd naar situaties waarbij niet slechts een constante storing wordt aangeschakeld. De Gouden Regel wordt dan ook veelvuldig gebruikt in de QM.

Fermi's Gouden Regel en het lot van de begintoestand: op grond van behoud van waarschijnlijkheid moet de mate van "populatie" van de toestanden $|\psi_{b \neq a}^{(0)}\rangle$ gerelateerd zijn aan de mate van "de-populatie" van de begintoestand $|\psi_a^{(0)}\rangle$. Dit houdt in dat op tweede orde in storingstheorie moet gelden dat (zie opgave 21 van het werkcollege)

$$\frac{d}{dt} P_{aa}(t) \stackrel{\text{op } \mathcal{O}(\hat{V}^2)}{=} - \sum_{b \neq a} w_{ba}^{(1)} P_{aa}(t) \equiv - \frac{\Gamma_a}{\hbar} P_{aa}(t) \Rightarrow \boxed{P_{aa}(t) = \exp(-\Gamma_a t / \hbar)}. \quad (277)$$

Er treedt dus exponentieel verval op van de begintoestand. Dienovereenkomstig noemen we Γ_a de vervalbreedte (halfwaardebreedte) en $\tau_a \equiv \hbar / \Gamma_a$ de gemiddelde levensduur van de begintoestand $|\psi_a^{(0)}\rangle$ onder invloed van de storing. Tot op tweede orde in storingstheorie wordt inderdaad gevonden dat

$$c_a(t) \exp(-iE_a^{(0)}t/\hbar) = \exp(-i[E_a^{(0)} + \Delta E_a]t/\hbar) \exp(-\Gamma_a t / 2\hbar). \quad (278)$$

De eerste e-macht brengt in rekening dat het oorspronkelijke energieniveau verschuift ten gevolge van de aangeschakelde tijdsafhankelijke interactie. Deze verschuiving komt overeen met de energiecorrectie op basis van tijdsafhankelijke storingstheorie voor niet-ontaaarde energieniveaus. De tweede e-macht is het gevolg van het aanschakelen.

Vraag: *Waar komt in dit verband eigenlijk de naam halfwaardebreedte voor Γ_a vandaan?*

Bekijk hiertoe de Laplace–Fourier getransformeerde functie vanaf het aanschakelmoment:

$$\begin{aligned} f(E) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_0^\infty dt \exp(iEt/\hbar) \exp(-i[E_a^{(0)} + \Delta E_a]t/\hbar) \exp(-\Gamma_a t / 2\hbar) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_0^\infty dt \exp(i[E - E_a^{(0)} - \Delta E_a]t/\hbar) \exp(-\Gamma_a t / 2\hbar) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{i\hbar}{E - E_a^{(0)} - \Delta E_a + i\Gamma_a/2}. \end{aligned} \quad (279)$$

De zogenaamde niet-relativistische Breit–Wigner distributie (Lorentz distributie)

$$|f(E)|^2 = \frac{\hbar/(2\pi)}{(E - E_a^{(0)} - \Delta E_a)^2 + \Gamma_a^2/4} \quad (280)$$

representeert dan het energieprofiel van het oorspronkelijke energieniveau $E_a^{(0)}$ in aanwezigheid van de storing. Dit energieprofiel is gebaseerd op de decompositie van (278) in termen van stationaire fases. Voor periodieke storingen zal dit profiel de intrinsieke intensiteitsdistributie van een spectraallijn beschrijven. We zien verder dat de breedte van de Breit–Wigner distributie op halve hoogte wordt gegeven door Γ_a , vandaar de naam halfwaardebreedte. Omdat Γ_a een maat is voor de gemiddelde energiespreiding van de distributie, zal op grond van de tijd–energie onzekerheidsrelatie $\tau_a = \hbar / \Gamma_a$ een maat zijn voor de gemiddelde levensduur van de begintoestand $|\psi_a^{(0)}\rangle$.

5.2 Periodieke storingen met een vast begintijdstip

Als tweede belangrijke toepassing van tijdsafhankelijke storingstheorie bekijken we periodieke storingen. Zulke storingen zullen een cruciale rol spelen in de beschrijving van de wisselwerking tussen kwantumsystemen en elektromagnetische straling.

Modulo constante termen kunnen periodieke storingen met een vaste periode ontwikkeld worden in een Fourier-reeks van de vorm

$$\hat{V}(t) = \begin{cases} 0 & \text{voor } t < 0 \\ \sum_{n=1}^{\infty} [\hat{A}_n \exp(in\omega t) + \hat{A}_n^\dagger \exp(-in\omega t)] & \text{voor } t \geq 0 \end{cases}, \quad (281)$$

met tijdsafhankelijke Fourier-coëfficiënten \hat{A}_n . De periode van de storing is hierbij dus vastgelegd op $2\pi/\omega$. Op grond van de expansie (256) geldt op eerste orde in storingstheorie:

$$\begin{aligned} c_{b \neq a}^{(1)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ (A_n)_{ba} \exp(i[\omega_{ba} + n\omega]t_1) + (A_n^\dagger)_{ba} \exp(i[\omega_{ba} - n\omega]t_1) \right\} \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} (A_n)_{ba} \frac{1 - \exp(i[E_b^{(0)} - E_a^{(0)} + n\hbar\omega]t/\hbar)}{E_b^{(0)} - E_a^{(0)} + n\hbar\omega} \\ &\quad + \sum_{n=1}^{\infty} (A_n^\dagger)_{ba} \frac{1 - \exp(i[E_b^{(0)} - E_a^{(0)} - n\hbar\omega]t/\hbar)}{E_b^{(0)} - E_a^{(0)} - n\hbar\omega}, \end{aligned} \quad (282)$$

met $(A_n^\dagger)_{ba} = (A_n)_{ab}^*$. De bijbehorende overgangswaarschijnlijkheid wordt weer gegeven door $P_{ba}^{(1)}(t) = |c_{b \neq a}^{(1)}(t)|^2$.

Als t zodanig groot is dat $\Delta E = 2\pi\hbar/t \ll \hbar\omega$, dan weten we op grond van de discussie in §5.1 dat voornamelijk overgangen plaatsvinden naar eindtoestanden met energie $E_b^{(0)}$ in de banden $E_a^{(0)} - n\hbar\omega \pm 2\pi\hbar/t$ of $E_a^{(0)} + n\hbar\omega \pm 2\pi\hbar/t$ voor $n = 1, 2, \dots$. In het eerste geval is er sprake van gestimuleerde emissie door het systeem van een hoeveelheid energie $n\hbar\omega$. In het tweede geval is er sprake van absorptie door het systeem van een hoeveelheid energie $n\hbar\omega$. Aangezien $\Delta E = 2\pi\hbar/t \ll \hbar\omega$ zullen deze energiebanden niet overlappen, zodat alle kruistermen in $|c_{b \neq a}^{(1)}(t)|^2$ onderdrukt zijn:

$$P_{ba}^{(1)}(t) \approx \frac{2}{\hbar^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ |(A_n)_{ba}|^2 F(t, \omega_{ba} + n\omega) + |(A_n^\dagger)_{ba}|^2 F(t, \omega_{ba} - n\omega) \right\}. \quad (283)$$

Het is overdreven veel werk om deze benadering voor willekeurige n te bewijzen. Echter, de essentie van het bewijs is in feite al bevat in het speciale geval $n = 1$, dus zullen we ons daartoe beperken.

Bewijs voor $n = 1$: in dat geval reduceert vergelijking (282) tot

$$c_{b \neq a}^{(1)}(t) = \frac{(A_1)_{ba}}{\hbar} \frac{1 - \exp(i[\omega_{ba} + \omega]t)}{\omega_{ba} + \omega} + \frac{(A_1^\dagger)_{ba}}{\hbar} \frac{1 - \exp(i[\omega_{ba} - \omega]t)}{\omega_{ba} - \omega}$$

$$\Rightarrow P_{ba}^{(1)}(t) = |c_{b \neq a}^{(1)}(t)|^2 = \frac{2|(A_1)_{ba}|^2}{\hbar^2} F(t, \omega_{ba} + \omega) + \frac{2|(A_1^\dagger)_{ba}|^2}{\hbar^2} F(t, \omega_{ba} - \omega)$$

$$+ \frac{2}{\hbar^2} \operatorname{Re} \left[(A_1)_{ba} (A_1^\dagger)_{ba}^* \left(\frac{1 - \exp(i[\omega_{ba} + \omega]t)}{\omega_{ba} + \omega} \right) \left(\frac{1 - \exp(-i[\omega_{ba} - \omega]t)}{\omega_{ba} - \omega} \right) \right].$$

In de buurt van de resonanties $\omega_{ba} = \pm \omega$ bedraagt de grootte van de kruisterm maximaal $\mathcal{O}(t/\omega) \ll \mathcal{O}(t^2)$, zodat deze te verwaarlozen is ten opzichte van de twee resonantiepieken.

Alleen specifieke resonantiepieken dragen op deze manier bij. Dit geeft aanleiding tot de frequentieregel van Bohr: alleen energie-kwanta die wat betreft de frequentie bij de periodieke storing passen kunnen aan het systeem onttrokken/toegevoegd worden. Bij elektromagnetische storingen worden deze energie-kwanta fotonen genoemd (zie het college Kwantummechanica 3). De bijbehorende resonanties zijn dan

$$\omega_{ba} = +n\omega : P_{ba}^{(1)}(t) = \frac{t^2}{\hbar^2} |(A_n^\dagger)_{ba}|^2 ,$$

$$\omega_{ba} = -n\omega : P_{ba}^{(1)}(t) = \frac{t^2}{\hbar^2} |(A_n)_{ba}|^2 . \quad (284)$$

Voor overgangen naar eindtoestanden in het continuüm geldt de volgende generalisatie van Fermi's Gouden Regel:

$1^e\text{-orde storingstheorie} : w_{ba}^{(1)} \equiv \frac{d}{dt} P_{ba}^{(1)}(t) \equiv w_{ba}^{\text{abs}} + w_{ba}^{\text{em}} ,$	
$\text{absorptie-overgangen} : w_{ba}^{\text{abs}} \approx \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{n=1}^{\infty} (A_n^\dagger)_{ba} ^2 \delta(E_b^{(0)} - E_a^{(0)} - n\hbar\omega) ,$	(285)
$\text{emissie-overgangen} : w_{ba}^{\text{em}} \approx \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{n=1}^{\infty} (A_n)_{ba} ^2 \delta(E_b^{(0)} - E_a^{(0)} + n\hbar\omega) .$	

De afleiding van deze uitdrukkingen loopt volledig analoog aan de stappen in § 5.1 en zal derhalve hier niet worden gegeven.

Een overgang van een discrete begintoestand naar eindtoestanden in het continuüm treedt bijvoorbeeld op bij foto-ionisatie van atomen (foto-elektrisch effect), waarbij een aanvanke-lijk gebonden elektron uit het atoom wordt gestoten door de absorptie van een foton. Zoals we in hoofdstuk 7 zullen zien is de continuümlimiet ook van belang voor het beschrijven van overgangen naar discrete eindtoestanden onder invloed van niet-monochromatische elektromagnetische velden. Het niet-monochromatische stralingsspectrum voegt namelijk een continuümelement aan de overgang toe, zelfs als de eindtoestand b niet in het continuüm

ligt. Het feitelijke absorptieproces is dan ook niet $a \rightarrow b$, maar $a + \gamma \rightarrow b$ waarbij γ het geabsorbeerde foton aangeeft.

Detailed balancing: onder invloed van hetzelfde storingsveld zijn overgangen $a \rightarrow b$ intrinsiek even waarschijnlijk als overgangen $b \rightarrow a$. Dit aspect speelt een belangrijke rol bij de beschrijving van thermodynamisch evenwicht tussen kwantummechanische systemen (zoals atomen) en gekwantiseerde elektromagnetische straling, zoals in het college Kwantummechanica 3 zal worden gebruikt bij de afleiding van de stralingswet van Planck voor zwarte lichamen.

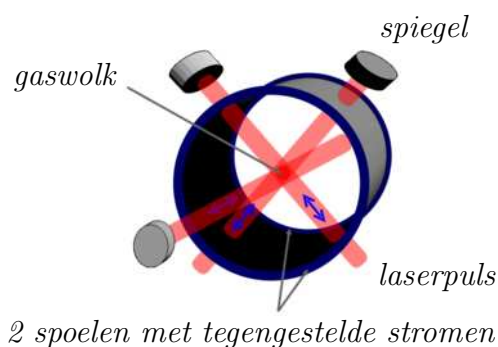
Bewijs: invullen van de identiteit $(A_n^\dagger)_{ba} = (A_n)_{ab}^*$ in vergelijking (282) levert rechtstreeks het verband $c_{a \rightarrow b}^{(1)}(t) = - [c_{b \rightarrow a}^{(1)}(t)]^*$, zodat de waarschijnlijkheden inderdaad hetzelfde zijn.

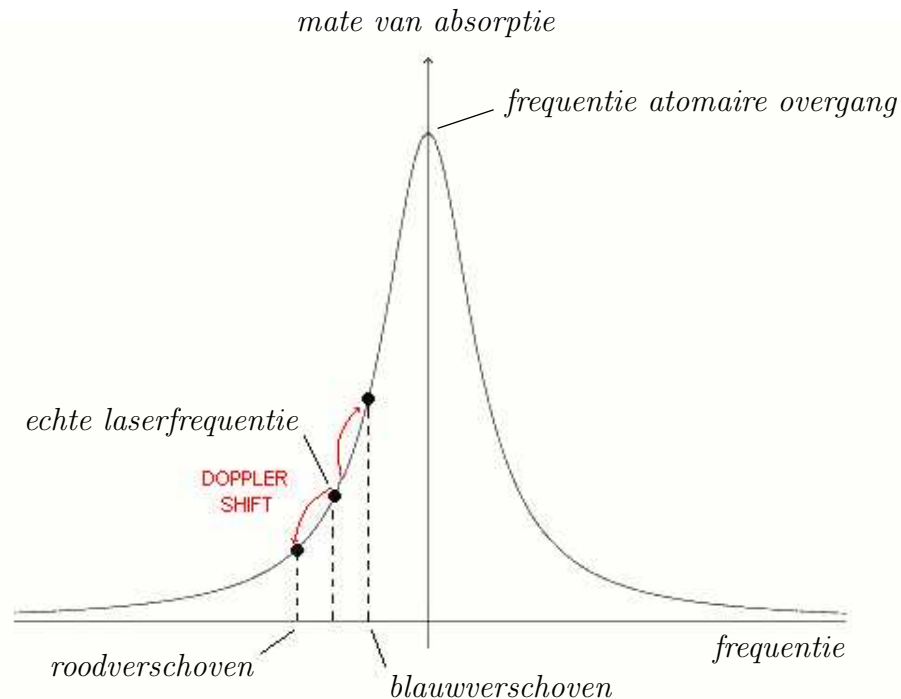
5.3 Het realiseren van ultrakoude verdunde gassen

Zoals in hoofdstuk 2 is uitgelegd hebben identieke bosonen vanwege de verwisselingsinteractie een verhoogde neiging om allemaal in de grondtoestand te zitten bij lage temperaturen. Daardoor is het mogelijk dat al voor eindige temperaturen een macroscopische fractie van de deeltjes van een bosonisch gas (Bose-gas) in de grondtoestand terechtkomt. Dit wordt Bose–Einstein condensatie genoemd. Na de theoretische voorspelling in 1925 heeft het echter ongeveer 70 jaar geduurd alvorens men in staat was om een Bose–Einstein condensaat experimenteel te realiseren in een nagenoeg ideaal gas. Het probleem zat in het koelen van zo'n gas zonder dat daarbij een vloeistof of vaste stof zou ontstaan en zonder dat er daarbij molecuulvorming zou optreden. Om dit te realiseren moesten verdunde, neutrale gassen worden gebruikt, die geen contact hadden met wanden om vastvriezen te voorkomen. Dit introduceerde twee nieuwe uitdagingen:

- om een Bose–Einstein condensaat te realiseren in een gas met lage dichtheid zijn zeer lage temperaturen nodig;
- het gas moet gekoeld worden zonder fysiek contact met de buitenwereld.

De experimentele doorbraak verliep in twee stappen. In de eerste stap werd het gas met een zogenaamde “magneto-optical trap” tot temperaturen van $\mathcal{O}(100 \mu\text{K})$ gekoeld. De hierbij gebruikte koeltechniek wordt laserkoeling of ook wel Dopplerkoeling genoemd. De gasatomen worden daartoe in een gebied met drie elkaar kruisende orthogonale laserbundelparen gebracht (zie plaatje). Het gebruikte laserlicht is zwak en heeft een frequentie die beneden de frequentie ligt van een atomaire overgang.

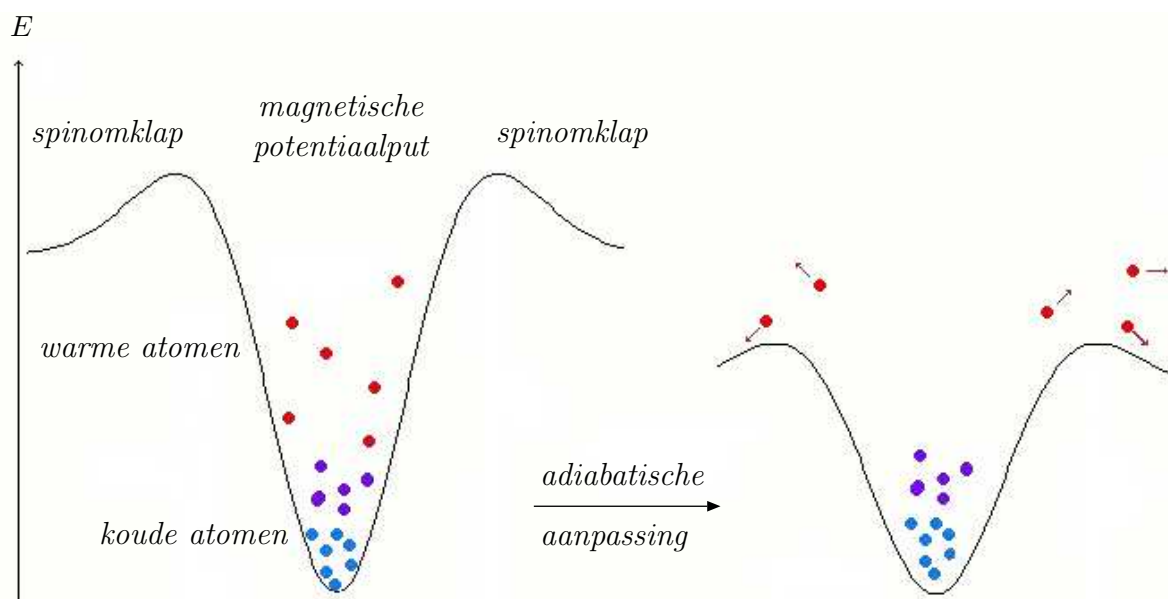




Gasdeeltjes die tegen de richting van een laserbundel in bewegen nemen ten gevolge van de Dopplerverschuiving effectief een hogere (blauwverschoven) laserfrequentie waar, hetgeen leidt tot een verhoogde absorptiewaarschijnlijkheid omdat de waargenomen laserfrequentie dan dichterbij de (resonante) frequentie van de atomaire overgang is komen te liggen (zie plaatje). Gasdeeltjes die met de richting van een laserbundel mee bewegen nemen ten gevolge van de Dopplerverschuiving effectief een lagere (roodverschoven) laserfrequentie waar, resulterend in een verlaagde absorptiewaarschijnlijkheid. Omdat de geabsorbeerde fotonen hun impuls overdragen aan de gasdeeltjes zullen deze gasdeeltjes gemiddeld een impulsverlaging ondergaan, omdat er gemiddeld meer tegemoetkomende fotonen geabsorbeerd worden. Door fotonemissie vallen de atomen vervolgens weer naar de grondtoestand terug. Deze emissie vindt echter in willekeurige richtingen plaats, zodat de bijbehorende gemiddelde impulsverandering nul is. Netto wint het elektromagnetisch veld dus aan energie en wordt het gas gekoeld. Deze koeltechniek wordt Dopplerkoeling genoemd.

Om te voorkomen dat trage gasatomen toch langzaam kunnen wegdriften wordt er tevens een inhomogeen magneetveld aangelegd met een minimum in het kruispunt van de drie bundelparen. Ten gevolge van de interactie tussen het magneetveld en het atomaire magnetisch dipoolmoment vindt er een Zeeman-opsplitsing plaats van de atomaire energieniveaus. Hierdoor zal één van de relevante atomaire overgangen naar een lagere frequentie worden verschoven, dichterbij de gebruikte laserfrequentie. Dit geeft aanleiding tot een versterkend effect op de laserkoeling, waarbij het rendement toeneemt naarmate het gasdeeltje een sterker magneetveld ondervindt en dus verder van het kruispunt is afgedwaald. Dit resulteert in een naar het kruispunt gerichte gemiddelde kracht die sterker wordt naarmate

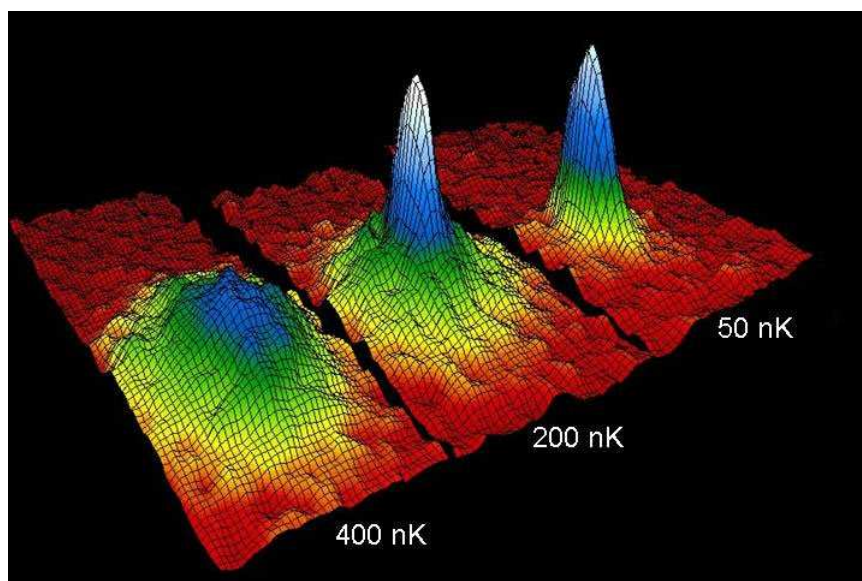
de deeltjes zich sneller dan wel verder (adiabatisch) naar buiten verplaatsen. Het gas wordt op die manier zowel gekoeld als ruimtelijk opgesloten in een potentiaalput!



In de tweede stap werd de temperatuur van het gas met “evaporative cooling” verder gereduceerd tot de gewenste ultralage temperaturen van $\mathcal{O}(100 \text{ nK})$. De truc hierbij is om de meest energetische gasdeeltjes selectief uit de gaswolk te verwijderen, net zoals een warme vloeistof kan afkoelen doordat de meest energetische deeltjes als damp kunnen ontsnappen. In de gaswolk zitten de deeltjes met de meeste energie aan de buitenkant waar de magnetische interactie het sterkst is. De spin van deze meest energetische deeltjes is nu om te klappen door een radiogolfveld aan te bieden dat in resonantie is met de bijbehorende Zeeman-overgang. De magnetische opsluiting slaat zo plotseling om in afstoting, zodat de deeltjes zullen ontsnappen. Hierdoor koelt en krimpt de gaswolk. Door de radiogolffrequentie adiabatisch aan te passen aan de krimpende gaswolk kan het gas, al uitdunnende, steeds verder worden gekoeld. In bovenstaand plaatje is de hier beschreven koeltechniek schematisch afgebeeld.

Detectie van het condensaat: als nu op een gegeven moment het magneetveld wordt uitgezet kunnen de gasdeeltjes vrij gaan bewegen. De deeltjes in het condensaat hebben de laagste kinetische energie en zullen nagenoeg niet bewegen. Door middel van absorptie dan wel verstrooiing van laserlicht kunnen na verloop van tijd snapshots worden gemaakt van de ruimtelijke distributie van de gasdeeltjes, hetgeen een maat is voor de oorspronkelijke snelheidsverdeling.

Experimentele realisatie van Bose–Einstein condensaten: met behulp van bovenstaande geavanceerde koeltechnieken realiseerden Eric Cornell en Carl Wieman in 1995 het eerste gasvormige Bose–Einstein condensaat bestaande uit een duizendtal rubidium-87 atomen bij een temperatuur van 170 nK. In datzelfde jaar lukte dit ook in ultrakoude verdunde gassen van lithium-7 atomen (Randy Hulet: zie het plaatje op p. 80) en natrium-23 atomen (Wolfgang Ketterle), waarbij in het laatste geval het aantal condensaatatomen al bijna verduizendvoudigd was. In 2001 ontvingen Cornell, Wieman en Ketterle voor deze prestatie de Nobelprijs.



Cornell & Wieman, JILA, 1995: overgang van een “normaal” gas naar een condensaat. Snelheidsverdeling van de gasdeeltjes voor $T > T_0$, $T < T_0$ en $T \ll T_0$, waarbij T_0 de kritische temperatuur is voor de vorming van het condensaat.

5.4 Kort resumé tijdsafhankelijke benaderingstechnieken

De tijdsafhankelijke benaderingstechnieken die in de afgelopen twee hoofdstukken zijn behandeld zijn gebaseerd op de hoeveelheid tijd die het kwantumsysteem heeft gehad om zich door middel van overgangen aan de externe verandering aan te passen. Een zeer snelle externe verandering vergeleken met de karakteristieke overgangstijd leidt er toe dat het systeem feitelijk niet verandert (diabatische benadering). Een zeer langzame externe verandering voert het kwantumsysteem mee met de verandering (adiabatische benadering). Voor zwakke externe veranderingen kan storingstheorie worden gebruikt, waarbij resonante frequenties centraal staan. Hoe langer het kwantumsysteem onder invloed staat van een storing des te meer springen de resonante overgangen er uit en moet zelfs worden opgepast dat het storingstheoriestartpunt van “kleine veranderingen ten opzichte van de beginsituatie” niet wordt geschonden. Hoe zwakker de storing, des te beter wordt storingstheorie.

6 Niet-relativistische verstrooiingstheorie

In dit hoofdstuk worden de kwantummechanische aspecten van niet-relativistische verstrooiingsexperimenten besproken. Deze aspecten kunnen echter op relatief eenvoudige wijze worden vertaald naar relativistische situaties.

Overeenkomstig materiaal is te vinden in Griffiths (Hst. 11), Merzbacher (Hst. 11, 19), Bransden & Joachain (Hst. 13) en Sakurai (Hst. 7).

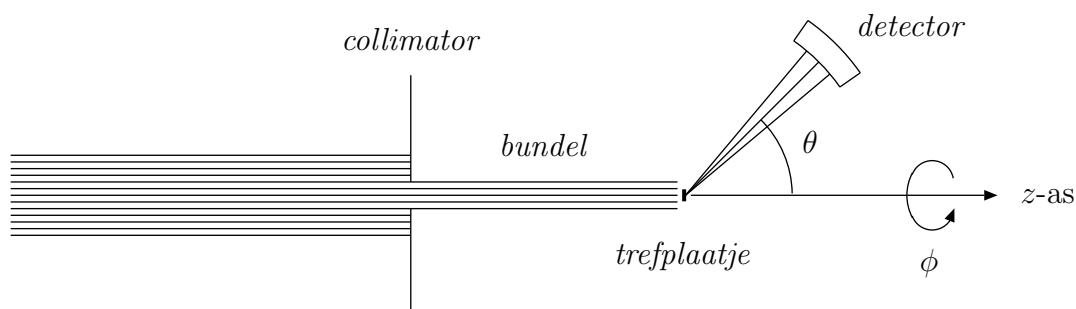
Onze huidige kennis van de microscopische fysica is voornamelijk gebaseerd op twee soorten experimentele waarnemingen:

- spectroscopie, waarbij de energieniveaus van systemen door middel van absorptie of emissie van straling worden bestudeerd. De waargenomen spectraallijnen geven informatie over de microscopische samenstelling van het systeem en de onderlinge interacties tussen de constituenten (zie Hst. 5).
- verstrooiingsexperimenten, waarbij een systeem door middel van beschieting met energetische deeltjes/straling in nog meer detail wordt bestudeerd. De waargenomen verstrooiingspatronen geven ons inzicht in de fundamentele interacties in de natuur, de inwendige structuur van deeltjes en het bestaan van nieuwe deeltjes. Op die manier zijn de elektromagnetische, zwakke en sterke wisselwerkingen in detail bestudeerd, en is het bestaan aangetoond van atoomkernen, leptonen (zoals elektronen), quarks, de intermediaire vectorbosonen die verantwoordelijk zijn voor het overbrengen van de fundamentele interacties in de natuur, en ... het Higgs boson.

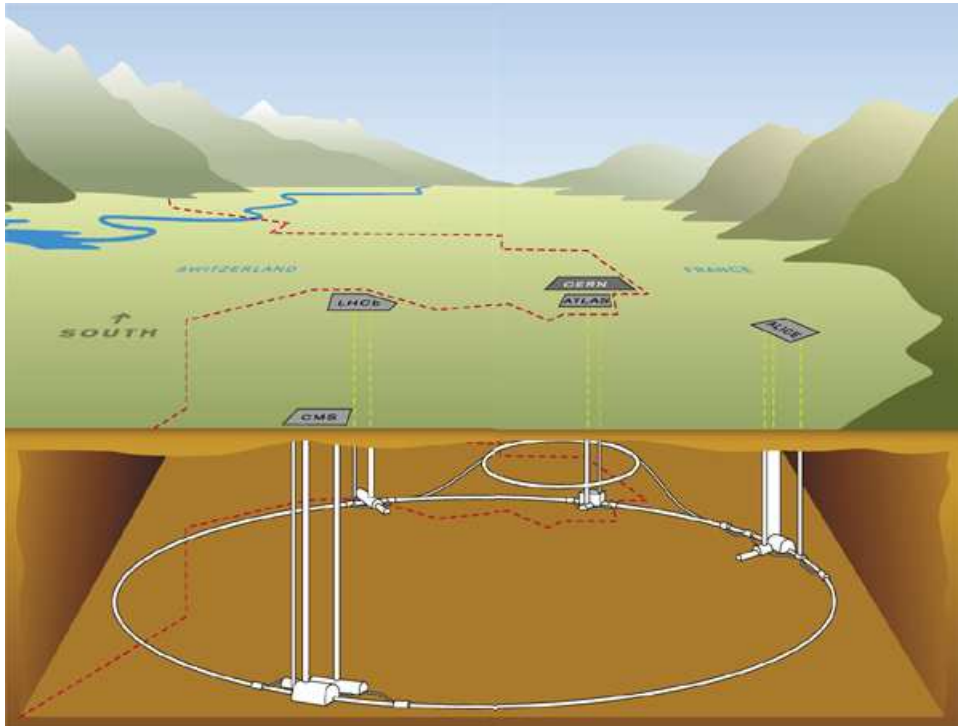
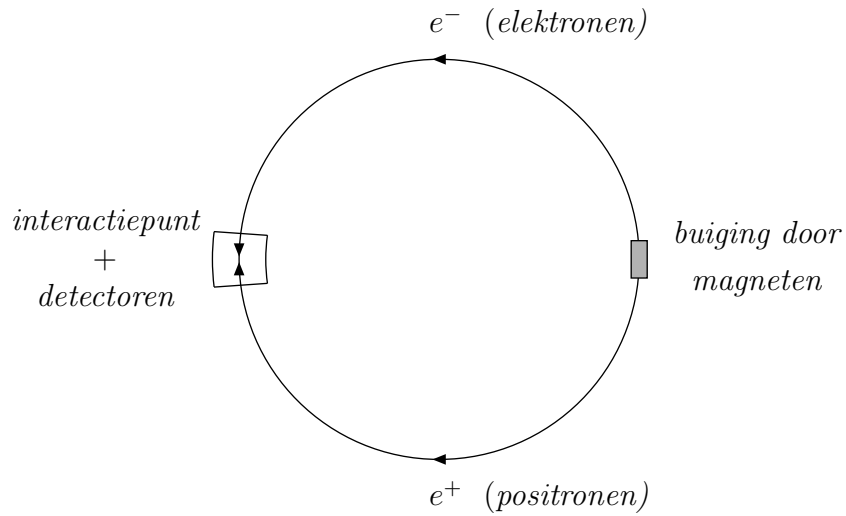
6.1 De kwantummechanica van verstrooiingsexperimenten

Om een idee te krijgen wat een verstrooiingsexperiment inhoudt beginnen we met een schetsmatige beschrijving van zo'n experiment en de bijbehorende kwantummechanica. In onderstaande plaatjes zijn twee representatieve voorbeelden van verstrooiingsexperimenten schematisch weergegeven.

Fixed-target experimenten:



Synchrotron experimenten: e^+e^- , e^-p , $p\bar{p}$, pp , \dots botsingen



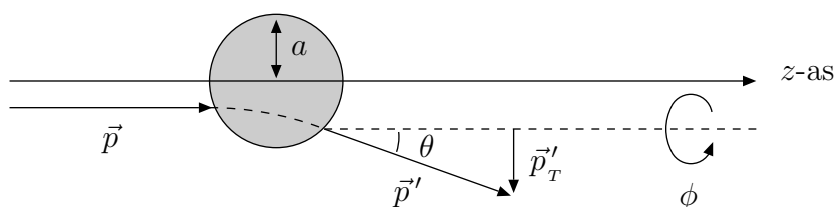
*De jongste telg in de synchrotronfamilie: de Large Hadron Collider (LHC), CERN (Genève).
Omtrek: 27 km. Geplande energie: 1.4×10^{13} eV = 14 TeV. Botsende deeltjes: protonen.*

Bij dit soort experimenten wordt er naar gestreefd om de bundeldeeltjes slechts één keer te laten botsen, omdat het anders zeer moeilijk wordt om zinnige informatie uit de waargenomen verstrooiingspatronen af te leiden. Dit kan worden verwezenlijkt door de deeltjesdichtheden in de bundels laag te houden en door fixed-target trefplaatjes van geringe dikte te gebruiken. De golfpakketjes die de bundeldeeltjes beschrijven hebben dan een

ruimtelijke uitgebreidheid die veel kleiner is dan de gemiddelde afstand tussen de bundel/targetdeeltjes, zodat de waarschijnlijkheid van meervoudige botsingen inderdaad wordt onderdrukt evenals de interferentie tussen verstrooide golven afkomstig van verschillende verstrooiingscentra. Interferentie-experimenten, zoals laag-energetische diffractie aan kristallen en roosters, vallen dan ook in een andere experimentele categorie. In verband met de verwaarloosbare overlap van de golfpakketjes zijn de deeltjes binnen een bundel tevens als effectief onderscheidbaar en niet-interagerend te beschouwen.

6.1.1 Verstrooiingsexperimenten en de onzekerheidsrelatie

De grenzen van de wazige kwantumwereld van verstrooiingsexperimenten: stel we schieten bundeldeeltjes op vaste verstrooiingscentra, zoals atoomkernen. Verder nemen we aan dat de bundeldeeltjes alleen een interactie ondervinden binnen een afstand a van zo'n verstrooiingscentrum (zie uitvergroott plaatje). De interactie heeft derhalve een bereik a .



Wil er verstrooiing optreden dan moet het inkomende bundeldeeltje gelocaliseerd zijn in de transversale richting, d.w.z. loodrecht op de bewegingsrichting, met onzekerheid $\Delta x_T = \mathcal{O}(a)$. Op grond van de onzekerheidsrelatie van Heisenberg geldt dan dat de onzekerheid in de transversale impuls $p'_T \equiv |\vec{p}'_T|$ van het verstrooide deeltje moet voldoen aan $\Delta x_T \Delta p'_T \geq \hbar/2$. De verhouding $p'_T/p = (p'/p) \sin \theta$, hetgeen een maat is voor de verstrooiingshoek θ , heeft dus minstens een $\mathcal{O}(\hbar/[ap]) = \mathcal{O}(\lambda/a)$ onzekerheid, waarbij $\lambda = h/p$ de karakteristieke de Broglie-golflengte van de bundeldeeltjes aangeeft. Deze onzekerheid is over het algemeen niet klein voor de relevante fysische lengteschalen a die met behulp van de verstrooiingsexperimenten worden onderzocht. Het doel van de meeste verstrooiingsexperimenten is nou juist om de kleinst mogelijke fysische lengteschalen te onderzoeken. Op grond van de onzekerheidsrelatie van Heisenberg weten we dat

de kwantummechanische grens van het resolutievermogen van een verstrooiings-experiment wordt gegeven door de karakteristieke de Broglie-golflengte $\lambda = h/p$ van de bundeldeeltjes, die kleiner wordt naarmate p groter wordt.

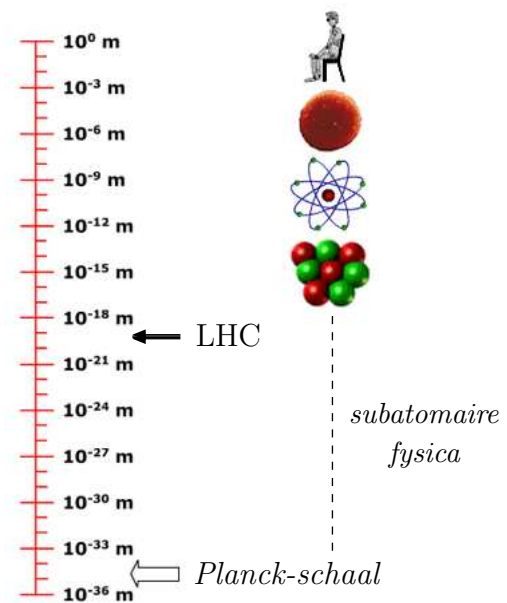
Voor een state-of-the-art verstrooiingsexperiment geldt dus dat $\mathcal{O}(\lambda/a) = \mathcal{O}(1)$, zodat zo'n verstrooiingsexperiment inherent kwantummechanisch zal zijn. Ten gevolge hiervan is één enkele verstrooiing niet meer te voorspellen en is alleen de statistische verdeling

voor herhaalde verstrooiingsprocessen voorspelbaar. Dit staat in schril contrast met de voorspelbare (klassieke) botsingen van biljartballen, waarvoor geldt dat λ/a zeer klein is.

Resumerend geldt het volgende voor een verstrooiingsexperiment:

1. de onderzochte fysische lengteschalen liggen aan de grens van het resolutievermogen, gegeven door de karakteristieke de Broglie-golflengte $\lambda = h/p$ van de bundeldeeltjes;
2. een verstrooiingsexperiment is in dat geval inherent kwantummechanisch, zodat alleen herhaalde verstrooiingsprocessen statistisch voorspelbaar zijn.

Transversale impuls en resolutie: we kunnen het voorgaande argument ook omkeren. Stel dat we kijken naar alle deeltjes die verstrooid worden in het hoekinterval $\theta \in [0, \theta_0]$, dan ligt de transversale impuls $p'_T = p' \sin \theta$ van deze verstrooide deeltjes vast met een onzekerheid $p' \sin \theta_0$. Op grond van de onzekerheidsrelatie van Heisenberg komt dit overeen met een onzekerheid Δx_T in de transversale localisatie van tenminste $\mathcal{O}(\hbar/[p' \sin \theta_0]) = \mathcal{O}(\lambda/\sin \theta_0)$. Naarmate het hoekinterval kleiner wordt genomen en daarmee de verstrooiing voorwaartser wordt, zal de verstrooiing minder gevoelig worden voor de precieze vorm van de interactie tussen de botsende deeltjes.



De $\mathcal{O}(\lambda/\sin \theta_0)$ hoekafhankelijke resolutie stelt ons vervolgens in staat de karakteristieke lengteschaal van de interactie te bepalen, vooropgesteld natuurlijk dat λ klein genoeg is:

3. de hoekverdeling van de verstrooide deeltjes stelt ons in staat om het resolutievermogen te variëren van $\Delta x_T = \mathcal{O}(\lambda)$ tot $\Delta x_T \gg \lambda$;
4. voor zeer kleine verstrooiingshoeken is feitelijk alleen het netto effect van de interactie waarneembaar, geïntegreerd over het volle interactiebereik;
5. uit de voorwaartse hoekverdeling van de verstrooide deeltjes kan worden afgeleid wat de karakteristieke lengteschaal a van de interactie feitelijk is, aangezien pas voor $\sin \theta_0 = \mathcal{O}(\lambda/a)$ een afwijking van een constante hoekverdeling zal worden waargenomen;
6. als de botsingsenergie zodanig laag is dat $\lambda \gg a$, dan is het verstrooiingsexperiment ongeschikt om de precieze vorm van de interactiepotentiaal te bepalen omdat details op lengteschalen a dan niet te onderscheiden zijn!

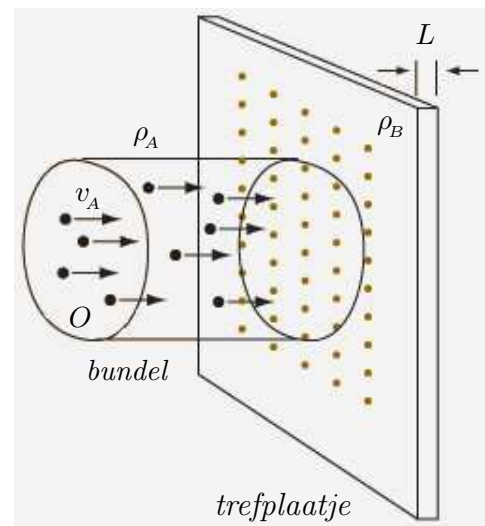
De bundel(deeltjes): we weten nu dat het beschreven verstrooiingsexperiment kwantummechanisch is en pas statistisch voorspelbaar wordt als de bundel een groot genoeg aantal deeltjes bevat, maar wel met een voldoende lage dichtheid om (verwisselings)interacties tussen bundeldeeltjes en meervoudige botsingen te voorkomen. Het gebruik van zo'n bundel met voldoende lage dichtheid is dan equivalent met het uitvoeren van een herhaald kwantummechanisch experiment.¹⁰ Zoals eerder opgemerkt worden de bundeldeeltjes kwantummechanisch gezien beschreven door golfpakketjes.

- Omdat de impulsspreiding van deze golfpakketjes meestal een kleine fractie bedraagt van de impuls p , hebben de golfpakketjes een ruimtelijke uitgebreidheid die meestal in alle richtingen groot zal zijn vergeleken bij de lengteschaal $a = \mathcal{O}(\lambda)$ die in het experiment wordt onderzocht.
- De ruimtelijke uitgebreidheid van de golfpakketjes is daarentegen veel kleiner dan de afmetingen van een typische bundelpuls (“bunch”).

Op de macroscopische lengteschalen van het volledige experiment is uiteindelijk zelfs een bundelpuls als klein te beschouwen.

*In een verstrooiingsexperiment is er sprake van een lengteschaalhierarchie:
 $\lambda \ll \text{golfpakketjes} \ll \text{afmetingen bundelpuls} \ll \text{dimensies experiment}.$*

De totale werkzame doorsnede: de mate van verstrooiing in willekeurige richtingen wordt weergegeven door de totale werkzame doorsnede σ_{tot} . Om duidelijk te maken wat dit precies inhoudt bekijken we de situatie dat een stilstaand dun trefplaatje met dikte L wordt beschoten met een deeltjesbundel. De targetdeeltjes in het trefplaatje geven we aan met B en de bundeldeeltjes met A . De bundeldeeltjes hebben een snelheid v_A loodrecht op het trefplaatje. De situatie van twee botsende deeltjesbundels is hieruit af te leiden door over te gaan op een inertiaalstelsel dat met de juiste snelheid beweegt (zie § 6.1.2). Voor het gemak nemen we verder aan dat de deeltjesdichtheden in het trefplaatje en de deeltjesbundel constant zijn, namelijk ρ_B respectievelijk ρ_A , en dat het trefplaatje en bundel een oppervlak O gemeen hebben. Gedurende het tijdsinterval waarop de verstrooiing plaatsvindt wordt elk van de $N_B = LO\rho_B$ voor de



¹⁰Mits de bundeldeeltjes als identiek geprepareerd te beschouwen zijn, hetgeen het geval is als de vorm van de golfpakketjes van de bundeldeeltjes niet van belang is.

verstrooiing relevante targetdeeltjes beschoten met een flux van $v_A \rho_A$ bundeldeeltjes. De totale werkzame doorsnede wordt nu per definitie gegeven door het aantal deeltjes dat per seconde in willekeurige richtingen wordt verstrooid per targetdeeltje en per eenheid van invallende bundelflux:

$$\sigma_{\text{tot}} \equiv \frac{\text{aantal per seconde verstrooide deeltjes}}{\text{bundelflux} * \text{aantal relevante targetdeeltjes}} = \frac{\dot{N}_s}{N_B v_A \rho_A} \equiv \frac{\dot{N}_s}{\mathcal{L}}, \quad (286)$$

met \mathcal{L} de zogenaamde luminositeit. Deze totale werkzame doorsnede is op te vatten als het effectieve harde-bol trefvlakje πa_{eff}^2 dat aan elk targetdeeltje kan worden toegekend. Anders gezegd:

elk targetdeeltje verstrooit effectief alle bundeldeeltjes die invallen binnen een oppervlakje σ_{tot} loodrecht op de bundelrichting.

Een paar opmerkingen:

- werkzame doorsneden zijn onafhankelijk van de specifieke experimentele opstelling, maar hangen wel af van de botsende deeltjes en hun onderlinge interacties. In § 6.2 zal voor een gegeven ruimtelijke interactiepotentiaal worden getoond hoe de kwantummechanische afleiding in zijn werk gaat.
- de bundelflux en het aantal relevante targetdeeltjes ter plekke van de interactie (en dus de luminositeit \mathcal{L}) variëren in de tijd en hangen sterk af van de specifieke experimentele opstelling. Om desondanks het waargenomen aantal verstrooide deeltjes te kunnen vertalen naar een opstellingsonafhankelijke werkzame doorsnede wordt er gedurende het experiment meestal ook een kalibratiemeting uitgevoerd. Hiervoor wordt een goed bekend proces gebruikt met dezelfde botsende deeltjes. Als er geen kalibratiemeting mogelijk is, dan kunnen de waarnemingen slechts op een normeringsfactor na voorspeld worden.
- in realiteit zijn $\rho_{A,B}$ natuurlijk niet constant: de bundel heeft een dichtheidsprofiel en de botsende deeltjes worden kwantummechanisch gezien beschreven door golfpakketjes. Vanwege de lengteschaalhierarchie, $\lambda \ll$ golfpakketjes \ll afmetingen bundelpuls, kunnen $\rho_{A,B}$ echter op de lengteschaal $a = \mathcal{O}(\lambda)$ van de interactie effectief als lokaal constant worden beschouwd om vervolgens over het gemeenschappelijke oppervlak O te worden uitgemiddeld (uitgeïntegreerd) tot “globaal” constante waarden.

De gedetailleerde vorm van de golfpakketjes van de botsende deeltjes verdwijnt (gelukkig) effectief uit de kwantummechanische beschrijving!

De bundel is praktisch gezien te beschrijven met behulp van vlakke golven, aangezien een vlakke golf overeenkomt met een constante waarschijnlijkheidsdichtheid om een deeltje ergens te vinden! Dit geeft aanleiding tot

een constante stroom bundeldeeltjes met een vaste deeltjesflux F die per seconde door een eenheidsoppervlak loodrecht op de bundel gaat.

De detectoren : de feitelijke fysische waarnemingen bij een verstrooiingsexperiment worden gedaan door deeltjesdetectoren, die op een macroscopische afstand van het interactiepunt de verstrooide deeltjes registreren.

Wat kan een detector wel?

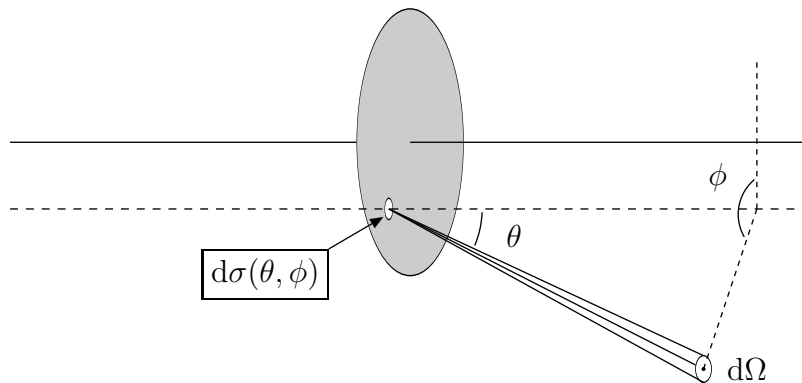
- Detectoren zijn zodanig geconstrueerd dat ze deeltjes kunnen waarnemen met energie en impuls in bepaalde bins, gelimiteerd door de detectorresolutie.
- Moderne detectoren kunnen aan de hand van de waargenomen macroscopische trajecten (“tracks”) van de deeltjes het ruimtelijke punt reconstrueren waar ze vandaan komen. Hiermee is te zien of alle deeltjes in een proces uit hetzelfde interactiepunt komen of dat er sprake is van secundaire interactiepunten. Dit treedt bijvoorbeeld op als een instabiel deeltje wordt geproduceerd in het primaire interactiepunt om na verloop van tijd in een secundair punt te vervallen in andere deeltjes.

Wat kan een detector niet?

- Detectoren hebben niet voldoende ruimtelijke resolutie en impulsresolutie om gevoelig te zijn voor de kwantummechanische spreiding in deze grootheden.

Voor een detector zijn de verstrooide deeltjes praktisch gezien op te vatten als klassieke puntdeeltjes met een scherp bepaalde impuls!

De differentiële werkzame doorsnede : de mate van verstrooiing in het ruimtehoekelement $d\Omega$ rond een gegeven (θ, ϕ) -richting wordt weergegeven door de differentiële werkzame doorsnede $d\sigma(\theta, \phi)$, hetgeen meestal wordt genoteerd als $(d\sigma/d\Omega) d\Omega$.



Neem aan dat elk van de voor verstrooiing relevante targetdeeltjes een detecteerbare stroom $N d\Omega \equiv N d\cos\theta d\phi$ verstrooide deeltjes veroorzaakt in het ruimtehoekelement $d\Omega$ rond de

(θ, ϕ) -richting. Omdat de invallende deeltjesflux F effectief constant mag worden genomen, wordt deze detecteerbare stroom verstrooide deeltjes ook constant én voorspelbaar. De differentiële en totale werkzame doorsneden worden dan gegeven door

$$\boxed{\frac{d\sigma}{d\Omega} \equiv \frac{N}{F}} \quad \text{en} \quad \boxed{\sigma_{\text{tot}} = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d\cos\theta \frac{d\sigma}{d\Omega}}. \quad (287)$$

- De totale werkzame doorsnede is bij uitstek geschikt om de vraag te beantwoorden of er “iets nieuws” is.
- Voor meer gedetailleerde informatie verdient het aanbeveling om differentiële werkzame doorsneden te bestuderen (zie de opmerkingen over de hoekverdeling op p.147).

In het vervolg gaan we ons beperken tot zogenaamde elastische botsingen. Bij zulke botsingen veranderen de bundel/target-deeltjes niet en gaat er geen kinetische energie verloren, zodat er geen nieuwe dan wel aangeslagen deeltjes ontstaan. De methode die we gaan beschrijven laat zich echter relatief simpel uitbreiden tot zogenaamde inelastische botsingen, waarbij de aangegeven beperking niet meer geldt. Zulke inelastische botsingen spelen met name een belangrijke rol bij laag-energetische verstrooiing aan compositie deeltjes zoals kernen, atomen en moleculen, aangezien die in een aangeslagen toestand terecht kunnen komen. Inelastische botsingen treden ook op bij hoog-energetische experimenten met puntdeeltjes, omdat voor voldoende hoge energieën nieuwe deeltjes gemaakt kunnen worden.

6.1.2 Kinematica en referentiestelsels (geen tentamenstof)

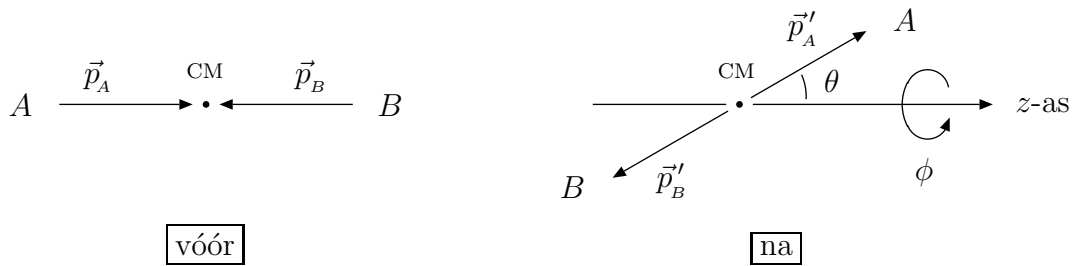
Zoals in § 6.1.3 zal worden beargumenteerd zijn de deeltjes lang vóór en lang na de botsing als vrije deeltjes te beschouwen. Derhalve is het zinvol om de vlakke-golf (impuls) kinematica van botsingsprocessen te formuleren in termen van deze asymptotische situaties. Dit wordt over het algemeen gedaan ten opzichte van de volgende twee referentiestelsels:

- Het zwaartepuntssysteem (CM): in dit referentiestelsel is het massamiddelpunt van de botsende deeltjes A (met massa m_A) en B (met massa m_B) in rust, zowel vóór als na de botsing. Het zwaartepuntssysteem beweegt dus met het massamiddelpunt mee. Dit type referentiestelsel is met name geschikt voor synchrotron-experimenten als $m_A = m_B$ en voor het opzetten van het algemene kwantummechanische formalisme voor verstrooiingsexperimenten.
- Het laboratoriumsysteem (LAB): dit is het referentiestelsel waarin een fixed-target in rust is vóór de botsing, maar in het algemeen niet na de botsing. Dit type referentiestelsel is dan ook met name geschikt voor fixed-target experimenten. Ten gevolge van behoud van totale impuls beweegt het zwaartepunt(ssysteem) eenparig in dit

LAB-systeem. Let wel: in de limiet $m_A/m_B \rightarrow 0$ gaat het zwaartepuntssysteem over in het LAB-systeem.

Vanwege de hoekafhankelijkheid zal de differentiële werkzame doorsnede afhangen van de specifieke keuze van het referentiestelsel, terwijl de uitgeïntegreerde totale werkzame doorsnede niet van deze keuze zal afhangen. Dit laatste is een direct gevolg van het feit dat het aantal deeltjes dat per seconde in alle mogelijke richtingen wordt verstrooid niet afhangt van het gekozen referentiestelsel.

Impulskinematica in het CM-systeem:



Zoals duidelijk is uit het plaatje is de kinematica in het CM-systeem relatief simpel voor elastische botsingen. Het feit dat het zwaartepunt in rust is leidt namelijk tot de impulsrelaties

$$\vec{p}_A = -\vec{p}_B \equiv \vec{p} \quad \text{en} \quad \vec{p}'_A = -\vec{p}'_B \equiv \vec{p}' \quad (288)$$

Op grond van behoud van kinetische energie voor elastische botsingen geldt dat

$$p' \equiv |\vec{p}'| = |\vec{p}| \equiv p \quad (289)$$

Hieruit kunnen we afleiden dat de behouden totale kinetische energie wordt gegeven door

$$T = \frac{\vec{p}_A^2}{2m_A} + \frac{\vec{p}_B^2}{2m_B} \stackrel{(288)}{=} \frac{p^2}{2\mu} \quad (290)$$

met

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} = \text{de gereduceerde massa van het 2-deeltjessysteem} \quad (291)$$

De relatieve snelheid van de twee botsende deeltjes wordt dan

$$\vec{v}_{\text{rel}} \equiv \vec{v}_A^{\text{CM}} - \vec{v}_B^{\text{CM}} = \frac{\vec{p}_A}{m_A} - \frac{\vec{p}_B}{m_B} \stackrel{(288)}{=} \frac{\vec{p}}{m_A} + \frac{\vec{p}}{m_B} \stackrel{(291)}{=} \frac{\vec{p}}{\mu} \quad (292)$$

vóór de botsing en

$$\vec{v}'_{\text{rel}} \equiv \vec{v}'_A^{\text{CM}} - \vec{v}'_B^{\text{CM}} = \frac{\vec{p}'}{\mu} \quad (293)$$

na afloop van de botsing.

Impulskinematica in het LAB-systeem:



De kinematica in het CM-systeem kan voor fixed-target experimenten vertaald worden in termen van impulsen en hoeken in het LAB-systeem (zie plaatje). De eenparige snelheid van het zwaartepunt in het LAB-systeem wordt vóór de botsing gegeven door

$$\vec{V}_{\text{CM}}^{\text{LAB}} = \vec{v}_B^{\text{LAB}} - \vec{v}_B^{\text{CM}} = \frac{\vec{q}_B}{m_B} - \frac{\vec{p}_B}{m_B} \stackrel{\vec{q}_B=0}{=} - \frac{\vec{p}_B}{m_B} \stackrel{(288)}{=} \frac{\vec{p}}{m_B}. \quad (294)$$

Anderzijds geldt

$$\vec{V}_{\text{CM}}^{\text{LAB}} = \frac{\vec{q}_A + \vec{q}_B}{m_A + m_B} \stackrel{\vec{q}_B=0}{=} \frac{\vec{q}_A}{m_A + m_B} \stackrel{(294)}{\implies} \vec{q}_A = \frac{m_A}{\mu} \vec{p}. \quad (295)$$

Na de botsing wordt dezelfde eenparige snelheid van het zwaartepunt gegeven door

$$\vec{V}_{\text{CM}}^{\text{LAB}} = \vec{v}_A'^{\text{LAB}} - \vec{v}_A'^{\text{CM}} = \frac{\vec{q}'_A}{m_A} - \frac{\vec{p}'_A}{m_A} \implies \vec{p}'_A + m_A \vec{V}_{\text{CM}}^{\text{LAB}} = \vec{q}'_A,$$

hetgeen kan worden uitgeschreven in componenten evenwijdig aan en loodrecht op de z -as:

$$p' \cos \theta + m_A |\vec{V}_{\text{CM}}^{\text{LAB}}| = |\vec{q}'_A| \cos \theta_A, \quad p' \sin \theta = |\vec{q}'_A| \sin \theta_A. \quad (296)$$

Verder geldt dat $\phi = \phi_{\text{LAB}}$, aangezien het zwaartepunt evenwijdig aan de z -as beweegt en de transversale componenten loodrecht op de z -as dus hetzelfde zijn in beide referentiestelsels. Uit deze twee vergelijkingen halen we het volgende verband tussen de polaire hoeken θ en θ_A in de afzonderlijke referentiestelsels:

$$\tan \theta_A \stackrel{(289),(294)}{=} \frac{p \sin \theta}{p \cos \theta + p m_A / m_B} \equiv \frac{\sin \theta}{\cos \theta + \tau}, \quad \text{met} \quad \tau = \frac{m_A}{m_B}. \quad (297)$$

Er moet gelden dat

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{tot}}^{\text{LAB}} &= \int_0^{2\pi} d\phi_{\text{LAB}} \int_{-1}^1 d\cos \theta_A \frac{d\sigma}{d\Omega_A} = \sigma_{\text{tot}}^{\text{CM}} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d\cos \theta \frac{d\sigma}{d\Omega} \\ \xrightarrow{\phi=\phi_{\text{LAB}}} \frac{d\sigma}{d\Omega_A} &= \left| \frac{d\cos \theta}{d\cos \theta_A} \right| \frac{d\sigma}{d\Omega} \stackrel{(297)}{=} \frac{(1 + \tau^2 + 2\tau \cos \theta)^{3/2}}{|1 + \tau \cos \theta|} \frac{d\sigma}{d\Omega}. \end{aligned} \quad (298)$$

Bewijs: uit $\cos \theta_A = \pm 1/\sqrt{1 + \tan^2 \theta_A}$ en vergelijking (297) halen we dat

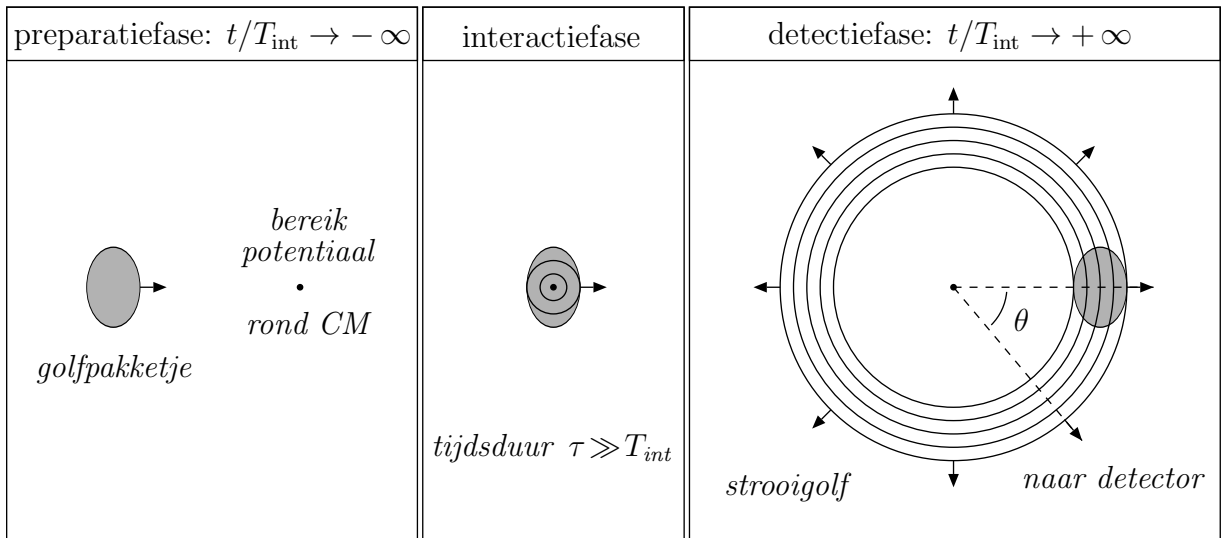
$$\begin{aligned} \left| \frac{d \cos \theta_A}{d \cos \theta} \right| &= \left| \frac{d}{d \cos \theta} \left(\frac{\cos \theta + \tau}{\sqrt{1 + \tau^2 + 2\tau \cos \theta}} \right) \right| = \frac{|1 + \tau^2 + 2\tau \cos \theta - \tau(\cos \theta + \tau)|}{(1 + \tau^2 + 2\tau \cos \theta)^{3/2}} \\ &= \frac{|1 + \tau \cos \theta|}{(1 + \tau^2 + 2\tau \cos \theta)^{3/2}}. \end{aligned}$$

Op analoge wijze kan worden bewezen dat voor deeltje B na de botsing geldt dat

$$\tan \theta_B = \frac{\sin \theta}{\cos \theta - 1} \quad \text{en} \quad \frac{d\sigma}{d\Omega_B} = 4 \cos \theta_B \frac{d\sigma}{d\Omega} = 2\sqrt{2} \sqrt{1 - \cos \theta} \frac{d\sigma}{d\Omega}. \quad (299)$$

6.1.3 Tijdsafhankelijke of tijdsonafhankelijke formulering?

Vanuit de optiek van een golfpakketje in de bundel is een verstrooiingsproces aan één enkel targetdeeltje op te delen in drie fasen, met als karakteristieke tijdschaal de tijdsduur $T_{\text{int}} = ma/p$ die bij snelheid p/m nodig is om het bereik a van de interactiepotentiaal te doorkruisen. De drie fasen zijn (zie plaatje): de preparatiefase van het golfpakketje lang vóór de botsing, de langdurige interactiefase met tijdsduur τ waarbinnen er interactie plaatsvindt met het targetdeeltje, en de detectiefase van het verstrooide golfpakketje lang na de botsing. De verborgen aanname achter deze zienswijze is dat zowel de golfpakketjes van de bundeldeeltjes als de onderlinge interactiepotentiaal V van de botsende deeltjes een eindig bereik hebben. Derhalve zal er alleen interactie plaatsvinden wanneer beide bereiken overlappen en kunnen de deeltjes als asymptotisch vrij worden beschouwd lang vóór en lang na de botsing.¹¹ Potentialen met een oneindige dracht (zie later) vallen dus in principe niet binnen dit beschrijvingskader van verstrooiingstheorie. Zulke potentialen vereisen een zorgvuldige limietprocedure.



¹¹De twee botsende deeltjes worden op den duur ook van elkaar afgeschermd door de andere deeltjes.

Tijdsafhankelijke formulering van verstrooiingstheorie: er zijn nu twee in principe equivalente manieren om naar het verstrooiingsprobleem te kijken. Er is een abstracte (adiabatische) tijdsafhankelijke aanpak, gebaseerd op het effectieve tijdplaatje van een verstrooiingsproces dat in het voorgaande plaatje (niet op schaal) is geschetst. Deze abstracte formulering is met name handig voor het bepalen van de fundamentele aspecten van verstrooiingstheorie en voor de generalisatie naar complexere verstrooiingsprocessen die relativistisch dan wel niet-elastisch zijn. De adiabatische aspecten van deze tijdsafhankelijke methode zijn gebaseerd op de situatie die in opgave 21 van het werkcollege is beschreven, waarbij $T_{\text{int}} = ma/p \ll T_{\text{ext}} = \tau$, de effectieve “schakeltijd” ten gevolge van de eindige (maar t.o.v. T_{int} lange) tijdsduur van de interactiefase.

Tijdsonafhankelijke formulering van verstrooiingstheorie: er is ook een alternatieve tijdsonafhankelijke aanpak, die gebruik maakt van het constant zijn van de inkomende en verstrooide deeltjesfluxen tijdens het verstrooiingsproces. Omdat bovendien de interactie tussen de botsende deeltjes bij elastische verstrooiing niet van de tijd afhangt, kan de verstrooiingsfysica helemaal worden vastgelegd door een momentopname te maken tijdens de interactiefase. Op dat moment halverwege het verstrooiingsproces zal de ruimtelijke golffunctie van het (2-deeltjes) verstrooiingssysteem alle essentiële ingrediënten van het verstrooiingsproces gelijktijdig beschrijven: bundeldeeltjes die nog onderweg zijn naar het interactiegebied rond de oorsprong, deeltjes die zich in het interactiegebied bevinden en deeltjes die het interactiegebied alweer verlaten hebben. Deze laatste klasse van deeltjes bestaat uit de doorgaande (onverstrooide) bundeldeeltjes alsmede de deeltjes die een expliciete verstrooiing hebben ondergaan en derhalve geregistreerd kunnen worden door de detectoren die zich op een macroscopische afstand van het interactiegebied bevinden. Bij deze momentopname geeft de coördinaat van het deeltje dus in feite de tijdlijn van het elastische botsingsproces weer, waarbij $r \rightarrow \infty$ overeenkomt met de asymptotisch vrije begin- en eindtoestanden (d.w.z. de inkomende/doorgaande golf en de strooigolf). Dat we hiervoor effectief $r \rightarrow \infty$ mogen nemen hangt samen met feit dat de golfpakketjes van de bundeldeeltjes een ruimtelijke uitgebreidheid hebben die in alle richtingen zeer groot is vergeleken bij de karakteristieke de Broglie-golflengte λ .

Let wel: in de voorwaartse richting zal er interferentie moeten optreden tussen de doorgaande golf en de strooigolf. Deze interferentie moet de amplitude van de doorgaande golf namelijk zodanig reduceren dat het totale aantal deeltjes behouden blijft tijdens de verstrooiing.

6.1.4 Het strijdplan

In het vervolg van dit hoofdstuk gaan we de verstrooiingstheorie opzetten in de tijdsonafhankelijke formulering. Voor het gemak nemen we daarbij eerst aan dat de twee botsende deeltjes onderscheidbare spin-0 deeltjes zijn.

Potentiaalverstrooiing in het CM systeem: om iets zinvol te kunnen zeggen over de fysische waarnemingen van een verstrooiingsexperiment ligt het nu voor de hand te gaan werken in de plaatsrepresentatie. De bundelas en de detectoren leggen immers specifieke ruimtelijke oriëntaties vast. Een gegeven elastisch verstrooiingsexperiment is dan in het CM-systeem te beschrijven aan de hand van de verstrooiing (potentiaalverstrooiing) van “deeltjes” met gereduceerde massa μ aan een vast krachtcentrum in de oorsprong, hetgeen samenvalt met het zwaartepunt van de botsing. De coördinaat van zo’n “deeltje” ten opzichte van de oorsprong is dan simpelweg de relatieve coördinaat van de feitelijk botsende deeltjes (zie § 6.1.2). We gaan ons verder puur op de “opstellingsonafhankelijke” kwantummechanische aspecten van verstrooiingstheorie concentreren door voor de bundeldeeltjes een monochromatische vlakke golf in de z -richting te nemen met monochromatische golfvector $\vec{k} \equiv \vec{p}/\hbar = k\vec{e}_z$. Een echte bundel is een statistisch mengsel (gemengd ensemble) van verschillende vlakke-golfcomponenten. Zo’n mengsel hangt van de experimentele opstelling af en moet per experiment afzonderlijk in rekening worden gebracht (zie het college Kwantummechanica 3 voor meer details).

Storingstheorie: zodra we het algemene verstrooiingsprobleem hebben geformuleerd bekijken we een speciale oplossingsmethode. Als de interactiepotentiaal zwak genoeg is of de botsingsenergie groot genoeg, zodat de interactiepotentiaal effectief zwak is, dan heeft het zin te ontwikkelen in machten van de interactiesterkte en de resulterende reeks na een paar termen af te kappen. Deze storingstheoriemethode is dan ook een standaard stuk gereedschap in de hoge-energiefysica. Daar wordt namelijk door middel van hoog-energetische verstrooiing informatie gewonnen over de interacties die optreden op de kleinst mogelijke lengteschalen. Des te hoger de energie van de deeltjes is, des te dichter benaderen we ook de beginsituatie van het ontstaan van het heelal (de zogenaamde oerknal). Een beter begrip van het microscopisch kleine leidt zo tot een beter begrip van de evolutie van het heelal en dientengevolge tot een beter begrip van het astronomisch grote.

Als we echter geïnteresseerd zijn in situaties waarbij de interactiepotentiaal aanleiding geeft tot grote effecten, zoals het ontstaan van metastabiele gebonden toestanden met een eindige levensduur, dan is een storingstheorie-aanpak niet geschikt. In dat geval is het zinvol om het verstrooiingsprobleem te vereenvoudigen door gebruik te maken van een slimme basiskeuze, bijvoorbeeld gemotiveerd door symmetrie-argumenten. Dit is met name relevant voor laag-energetische verstrooiing en resonantieverstrooiing in de atoom/kernfysica. Om de binding binnen kernen en atomen te bestuderen heeft het namelijk relatief weinig zin om het studie-object met hoog-energetische deeltjes aan flarden te schieten. Dat laatste heeft pas zin als we willen weten uit welke bouwstenen deze compositie deeltjes bestaan en of deze bouwstenen zelf ook weer composiet zijn. In § 6.4 zal een korte schets worden gegeven van één zo’n methode: de zogenaamde partiële-golfmethode, die veelvuldig wordt gebruikt in de kernfysica en toepasbaar is als de interactiepotentiaal aan bepaalde eisen voldoet.

6.2 Potentiaalverstrooiing voor onderscheidbare spin-0 deeltjes

Het kwantummechanische probleem dat dus moet worden opgelost is gereduceerd tot een 1-deeltjes Schrödinger-vergelijking in de relatieve coördinaat \vec{r} :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}, t), \quad (300)$$

met $V(\vec{r}) \in \mathbb{R}$ de interactie tussen de botsende deeltjes in termen van de relatieve coördinaat. De gezochte oplossing van deze Schrödinger-vergelijking moet aan een aantal criteria voldoen, in analogie met de beschrijving van kwantumtunneling in §3.3. Ten eerste hebben we te maken met een geïsoleerd systeem, zodat de energie behouden blijft tijdens de elastische botsing. Hiermee komen we uit op stationaire toestanden

$$\psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}, t) = \psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}) \exp(-iEt/\hbar), \quad (301)$$

met

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}) = E \psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}) \stackrel{(290)}{=} \frac{\vec{p}^2}{2\mu} \psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2\mu} \psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}). \quad (302)$$

Hier is $\vec{p} = \hbar \vec{k} = \hbar k \vec{e}_z$ de relatieve impuls van de botsende deeltjes en μ de gereduceerde massa van het bijbehorende 2-deeltjessysteem. In afwezigheid van een verstrooiingspotentiaal zullen de inkomende bundeldeeltjes onverstrooid rechtdoor gaan. De gezochte oplossing wordt in dat geval gegeven door de monochromatische vlakke golf

$$\boxed{\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) = \exp(ikz)} \quad (303)$$

in de z -richting, hetgeen een oplossing is van de homogene eigenwaardenvergelijking

$$\boxed{(\nabla^2 + k^2) \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = 0}. \quad (304)$$

Deze vlakke golf geeft aanleiding tot een uniforme deeltjesdichtheid van één deeltje per eenheid van volume, aangezien $|\phi_{\vec{k}}(\vec{r})| = 1$. Dit komt overeen met de volgende constante deeltjesflux in de z -richting (zie opgave 22 van het werkcollege):

$$F = j_z^{\text{in}}(\vec{r}) = \text{Re} \left[\phi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \frac{(-i\hbar)}{\mu} \frac{\partial}{\partial z} \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \right] = \frac{\hbar k}{\mu} \equiv v_{\text{in}}. \quad (305)$$

Let wel: de precieze waarde van F is in feite onbelangrijk voor het bepalen van de werkzame doorsneden, omdat het toch zal uitdelen in de verhouding van inkomende en verstrooide deeltjesstromen. De voorfactor van de vlakke golf $\exp(ikz)$ is dan ook vrij te kiezen.

De gezochte oplossing van het volledige verstrooiingsprobleem

$$\boxed{\left[\nabla^2 + k^2 - \frac{2\mu}{\hbar^2} V(\vec{r}) \right] \psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}) \equiv \left[\nabla^2 + k^2 - U(\vec{r}) \right] \psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}) = 0}, \quad (306)$$

wordt dan gegeven door de zogenaamde Lippmann–Schwinger vergelijking

$$\boxed{\psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' G_0^{(+)}(k, \vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}')} . \quad (307)$$

Om onnodige factoren $\hbar^2/(2\mu)$ te vermijden is hier de gereduceerde potentiaal

$$\boxed{U(\vec{r}) \equiv \frac{2\mu}{\hbar^2} V(\vec{r})} \quad (308)$$

ingevoerd. De Greense functie $G_0^{(+)}(k, \vec{r}, \vec{r}')$ voldoet verder aan de vergelijking

$$(\vec{\nabla}^2 + k^2 + i\epsilon) G_0^{(+)}(k, \vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\epsilon \downarrow 0) , \quad (309)$$

waarbij de limiet $\epsilon \downarrow 0$ aan het eind van de berekening dient te worden genomen. Deze functie is dus op te vatten als een mogelijke definitie voor de inverse van de vrijdeeltjes-operator $(\vec{\nabla}^2 + k^2)$. De infinitesimale imaginaire term $+i\epsilon$ is hier nodig voor een zinvolle definitie. Formeel gezien bestaat er namelijk geen unieke inverse $(\vec{\nabla}^2 + k^2)^{-1}$, aangezien $(\vec{\nabla}^2 + k^2) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) = 0$ voor alle \vec{q} -waarden waarvoor geldt dat $|\vec{q}| = k$. Bovenstaande Greense functie is slechts één representant uit een oneindige set mogelijke definities. We zullen echter zien dat het $+i\epsilon$ voorschrift tot de juiste resultaten leidt.

Bepaling van de Greense functie: vergelijking (309) is nu met behulp van een Fourier-transformatie op te lossen:

$$G_0^{(+)}(k, \vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \lim_{\epsilon \downarrow 0} \int d\vec{q} \frac{\exp(i\vec{q} \cdot [\vec{r} - \vec{r}'])}{k^2 - \vec{q}^2 + i\epsilon} , \quad (310)$$

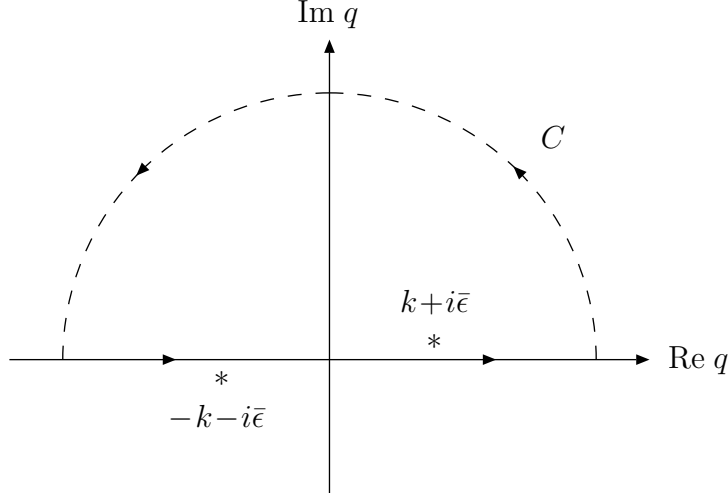
gebruik makende van de δ -functie identiteit

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}') \stackrel{(A.18)}{=} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} \exp(i\vec{q} \cdot [\vec{r} - \vec{r}']) .$$

Definieer nu $\vec{R} \equiv \vec{r} - \vec{r}'$ en $R \equiv |\vec{R}|$, en voer bolcoördinaten (q, θ_q, ϕ_q) in voor \vec{q} zodanig dat de polaire as evenwijdig aan \vec{R} komt te liggen. Dan geldt voor de Greense functie dat

$$\begin{aligned} G_0^{(+)}(k, \vec{r}, \vec{r}') &= G_0^{(+)}(k, R) \stackrel{(310)}{=} \frac{1}{(2\pi)^3} \lim_{\epsilon \downarrow 0} \int_0^\infty dq \, 2\pi q^2 \int_{-1}^1 d\cos\theta_q \frac{\exp(iqR \cos\theta_q)}{k^2 - q^2 + i\epsilon} \\ &= -\frac{i}{(2\pi)^2} \lim_{\epsilon \downarrow 0} \int_0^\infty dq \frac{q}{R} \frac{\exp(iqR) - \exp(-iqR)}{k^2 - q^2 + i\epsilon} = -\frac{i}{4\pi^2 R} \lim_{\epsilon \downarrow 0} \int_{-\infty}^\infty dq \frac{q \exp(iqR)}{k^2 - q^2 + i\epsilon} \\ &= \frac{i}{8\pi^2 R} \lim_{\epsilon \downarrow 0} \int_{-\infty}^\infty dq \exp(iqR) \left(\frac{1}{q - k - i\epsilon} + \frac{1}{q + k + i\epsilon} \right) , \end{aligned}$$

met $\sqrt{k^2 + i\epsilon} \approx k + i\epsilon/(2k) \equiv k + i\bar{\epsilon}$. Sluit vervolgens de contour in het bovenhalfvlak van de complexe q -ruimte (zie plaatje).



Op de oneindige cirkelboog geldt nu dat $\pi|q| \exp(iqR)/q \rightarrow 0$, aangezien $|q| \rightarrow \infty$ en $\text{Im } q > 0$. Door middel van complexe contourintegratie volgt dan onmiddellijk dat

$$G_0^{(+)}(k, \vec{r}, \vec{r}') = G_0^{(+)}(k, R) = \frac{i}{8\pi^2 R} 2\pi i \exp(iqR) \Big|_{q=k} = -\frac{\exp(ikR)}{4\pi R}. \quad (311)$$

Verstrooiingsamplitude: we hebben nu de standaardvorm gevonden voor de Lippmann–Schwinger vergelijking voor potentiaalverstrooiing,

$$\psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}) = \exp(ikz) - \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r}' \frac{\exp(ik|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}'). \quad (312)$$

In de limiet $r \rightarrow \infty$ geldt voor eindige waarden van r' dat $r' \ll r$, zodat

$$|\vec{r} - \vec{r}'| = \sqrt{r^2 + r'^2 - 2\vec{r} \cdot \vec{r}'} \approx r - \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{r}' = r - \vec{e}_r \cdot \vec{r}'.$$

Als we de golfvector in de richting van het verstrooide deeltje aangeven met

$$\vec{k}' = \frac{\vec{p}'}{\hbar} = k\vec{e}_r \quad (\text{met bolcoördinaten } k, \theta, \phi), \quad (313)$$

dan neemt de Lippmann–Schwinger vergelijking de volgende asymptotische vorm aan:

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} \exp(ikz) - \frac{\exp(ikr)}{4\pi r} \int d\vec{r}' \exp(-i\vec{k}' \cdot \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}') \\ &= \exp(ikz) - \frac{\exp(ikr)}{4\pi r} \int d\vec{r}' \phi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}') U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}'). \end{aligned}$$

Dit is als volgt compact te schrijven:

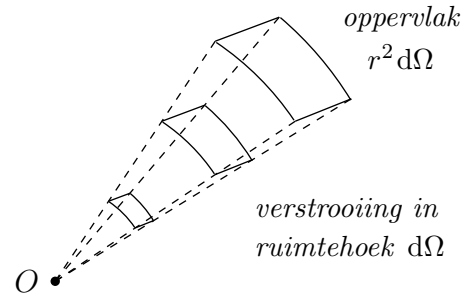
$$\boxed{\begin{aligned} \psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} \exp(ikz) - \langle \phi_{\vec{k}'} | \hat{U} | \psi_{\vec{k}}^{(+)} \rangle \frac{\exp(ikr)}{4\pi r} \\ &\equiv \exp(ikz) + f(k, \theta, \phi) \frac{\exp(ikr)}{r} \equiv \exp(ikz) + \psi_{\text{sc}}(\vec{r}) . \end{aligned}} \quad (314)$$

Deze asymptotische oplossing bestaat dus inderdaad uit de inkomende/uitgaande vlakke golf $\exp(ikz)$ en een uitgaande radiële strooigolf $\psi_{\text{sc}}(\vec{r})$. De functie

$$\boxed{f(k, \theta, \phi) \equiv -\frac{1}{4\pi} \langle \phi_{\vec{k}'} | \hat{U} | \psi_{\vec{k}}^{(+)} \rangle = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \langle \phi_{\vec{k}'} | \hat{V} | \psi_{\vec{k}}^{(+)} \rangle \equiv -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} T_{\vec{k}'\vec{k}}} \quad (315)$$

wordt de verstrooiingsamplitude genoemd en de grootheid $T_{\vec{k}'\vec{k}}$ het transitiematrixelement.

De factor $\exp(ikr)/r$ van de radiële golf is nodig om energiebehoud en een radieel constante verstrooiingsflux te garanderen, in overeenstemming met het behoud van het aantal verstrooide deeltjes (zie plaatje). Dit wordt duidelijk als we kijken naar de differentiële werkzame doorsnede. Hiertoe bepalen we eerst de flux van verstrooide deeltjes door een eenheidsoppervlak loodrecht op \vec{r} (zie opgave 22 van het werkcollege):



$$j_r^{\text{sc}}(r, \theta, \phi) = \text{Re} \left[\psi_{\text{sc}}^*(\vec{r}) \frac{(-i\hbar)}{\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \psi_{\text{sc}}(\vec{r})) \right] = \frac{\hbar k}{\mu} \frac{|f(k, \theta, \phi)|^2}{r^2} . \quad (316)$$

In deze uitdrukking staat $\hbar k/\mu$ voor de asymptotische snelheid van de verstrooide deeltjes bij elastische verstrooiing. Beschouw vervolgens een detector die op een afstand r van de oorsprong het ruimtehoekelement $d\Omega$ rond een gegeven (θ, ϕ) -richting bestrijkt. Het aantal deeltjes dat per seconde door deze detector wordt geregistreerd is dan

$$\text{detector-oppervlak} * j_r^{\text{sc}}(r, \theta, \phi) = r^2 d\Omega \frac{\hbar k}{\mu} \frac{|f(k, \theta, \phi)|^2}{r^2} = \frac{\hbar k}{\mu} |f(k, \theta, \phi)|^2 d\Omega \equiv N d\Omega$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{d\sigma}{d\Omega} \stackrel{(287)}{=} \frac{N}{F} \stackrel{(305)}{=} |f(k, \theta, \phi)|^2 \stackrel{(315)}{=} \frac{\mu^2}{4\pi^2\hbar^4} |T_{\vec{k}'\vec{k}}|^2} . \quad (317)$$

Opmerking: het teken van het infinitesimale imaginaire deel $+i\epsilon$ hangt op cruciale wijze samen met het principe van causaliteit, hetgeen zegt dat de uitgaande verstrooide golf het gevolg is van de inkomende golf die verstrooid wordt. Als we het omgekeerde teken hadden gebruikt, dan hadden we het residue in $q = -k + i\epsilon$ moeten nemen, zodat er sprake was geweest van een inkomende radiële golf.

6.3 De Born-reeks en Born-benadering

We beginnen met een oplossingsmethode van het verstrooiingsprobleem die is gebaseerd op een expliciete benaderingstechniek. Als de verstrooiingspotentiaal zwak genoeg is en/of de verstrooiingsenergie hoog genoeg, dan volstaat het om de eerste term dan wel eerste paar termen van een storingsreeks in de verstrooiingspotentiaal te bepalen. Het moge dan ook duidelijk zijn dat zo'n methode bijzonder populair is in de hoge-energiefysica, waar gebruik wordt gemaakt van zo hoog mogelijke verstrooiingsenergieën. Voor het opzetten van deze storingsreeks maken we herhaald gebruik van de Lippmann–Schwinger vergelijking (307):

$$f(k, \theta, \phi) \stackrel{(314)}{=} -\frac{1}{4\pi} \int d\vec{r}_1 \phi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}_1) U(\vec{r}_1) \psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}_1) \quad (318)$$

$$\stackrel{(307)}{=} -\frac{1}{4\pi} \int d\vec{r}_1 \phi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}_1) U(\vec{r}_1) \left[\phi_{\vec{k}}(\vec{r}_1) + \int d\vec{r}_2 G_0^{(+)}(k, \vec{r}_1, \vec{r}_2) U(\vec{r}_2) \phi_{\vec{k}}(\vec{r}_2) + \dots \right].$$

Deze schrijfwijze wordt de Born-reeks voor de verstrooiingsamplitude genoemd.

Eerste-orde term in de Born-reeks: onder bepaalde toepasbaarheidscondities (zie later) kan de Born-reeks al na de eerste term worden afgekapt:

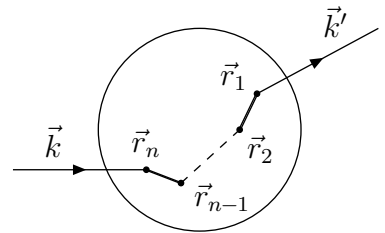
$$\boxed{f(k, \theta, \phi) \approx f^{\text{B}}(k, \theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} \langle \phi_{\vec{k}'} | \hat{U} | \phi_{\vec{k}} \rangle}. \quad (319)$$

Dit staat bekend als de Born-benadering. Tot op eerste orde in U is de verstrooiingsamplitude dus evenredig aan het matrixelement van \hat{U} tussen twee vrije vlakke-golf toestanden, namelijk de eindtoestand $|\phi_{\vec{k}'}\rangle$ en de begintoestand $|\phi_{\vec{k}}\rangle$. De Born-benaderingen voor de werkzame doorsneden worden dan

$$\boxed{\frac{d\sigma^{\text{B}}}{d\Omega} = |f^{\text{B}}(k, \theta, \phi)|^2 \quad \text{en} \quad \sigma_{\text{tot}}^{\text{B}} = \int d\Omega \frac{d\sigma^{\text{B}}}{d\Omega}}. \quad (320)$$

De Born-benaderingen voor de werkzame doorsneden zijn dus tweede orde in U , zodat ze ongevoelig zijn voor het teken van de potentiaal!

Hogere-orde termen in de Born-reeks: zoals in het schematische plaatje is aangegeven, kan een n^{e} -orde term in de Born-reeks worden beschouwd als opgebouwd uit verschillende stappen. Het begint met de invallende golf die interageert in het punt \vec{r}_n . Vervolgens propageert deze golf vrij tussen de punten \vec{r}_n en \vec{r}_{n-1} , hetgeen wordt gekarakteriseerd door de Greense functie $G_0^{(+)}(k, \vec{r}_{n-1}, \vec{r}_n)$. Dit interactie/propagatie-procédé herhaalt zich totdat de golf uiteindelijk interageert in het punt \vec{r}_1 en als uitgaande golf in de richting \vec{k}'/k wordt verstrooid.



Stapsgewijs wordt zo dus de volle werking van de verstrooiingspotentiaal in rekening gebracht. Waar in Born-benadering de trajectverandering ten gevolge van de interactie resulteert uit de interactie in één enkel aangrijpingspunt, zo worden op hogere orde steeds meer aangrijpingspunten en dus gecompliceerdere verstrooiingstrajecten meegenomen. Door te sommeren over alle verstrooiingstrajecten wordt uiteindelijk de volle werking van de potentiaal gevonden.

Alvorens de Born-benadering toe te passen op specifieke potentialen worden bovenstaande uitdrukkingen eerst omgeschreven in termen van Fourier-transformaties. Hiertoe gebruiken we de uitgewisselde golfvector

$$\vec{\Delta} \equiv \frac{\vec{p} - \vec{p}'}{\hbar} = \vec{k} - \vec{k}' . \quad (321)$$

Dan geldt

$$f^B(k, \theta, \phi) \stackrel{(319)}{=} -\frac{1}{4\pi} \langle \phi_{\vec{k}'} | \hat{U} | \phi_{\vec{k}} \rangle = -\frac{1}{4\pi} \int d\vec{r}' \exp(i\vec{\Delta} \cdot \vec{r}') U(\vec{r}') , \quad (322)$$

zodat de verstrooiingsamplitude in Born-benadering simpelweg wordt gegeven door een Fourier-transformatie in termen van de uitgewisselde golfvector.

Potentialen met eindige dracht: als $\int d\vec{r}' U(\vec{r}') < \infty$ dan spreken we van een potentiaal met eindige dracht. In de limiet $|\vec{\Delta}| \rightarrow 0$, d.w.z. voor voorwaartse verstrooiing of zeer lage energieën, is de verstrooiingsamplitude dan slechts gevoelig voor de eindige integraal $\int d\vec{r}' U(\vec{r}')$ en niet voor de gedetailleerde vorm van de potentiaal (zie de discussie op pagina 147). Pas als $|\vec{\Delta}|$ groot genoeg is kunnen er details met betrekking tot de vorm van de potentiaal worden onderscheiden.

Potentialen met oneindige dracht: het voorgaande houdt in dat we uiterst voorzichtig moeten omgaan met potentialen met een oneindige dracht, zoals de Coulomb-potentiaal $\propto 1/r$. De verstrooiingsamplitude blaast dan namelijk op in de voorwaartse richting en voor lage energieën. Zulke potentialen vereisen een zorgvuldige limietprocedure, zoals al is opgemerkt in het kader van de tijdsafhankelijke aanpak van verstrooiingstheorie waar de deeltjes asymptotisch vrij moeten zijn lang vóór en lang na de botsing.

6.3.1 Speciaal geval: Born-benadering voor centrale potentialen

Als de verstrooiingspotentiaal centraal blijkt te zijn, d.w.z. $U(\vec{r}) = U(r)$, dan kunnen we overgaan op bolcoördinaten voor \vec{r}' met de polaire as (z' -as) evenwijdig aan $\vec{\Delta}$. Gebruik makende van

$$\begin{aligned} \Delta &\equiv |\vec{k} - \vec{k}'| = \sqrt{\vec{k}^2 + \vec{k}'^2 - 2\vec{k} \cdot \vec{k}'} \stackrel{k'=k, (313)}{=} k \sqrt{2(1 - \cos \theta)} = 2k \sin(\theta/2) \\ \Rightarrow \frac{d\Delta}{d\cos \theta} &= -\frac{k^2}{\Delta} , \end{aligned} \quad (323)$$

simplificeren de uitdrukkingen tot

$$f^{\text{B}}(k, \theta, \phi) \stackrel{(322)}{=} -\frac{1}{4\pi} 2\pi \int_0^\infty dr' r'^2 U(r') \int_{-1}^1 d\cos \theta' \exp(ir' \Delta \cos \theta') =$$

$$\boxed{\int_0^\infty dr' r' U(r') \frac{\exp(ir' \Delta) - \exp(-ir' \Delta)}{-2i\Delta} = -\int_0^\infty dr' r' U(r') \frac{\sin(r' \Delta)}{\Delta} \equiv f^{\text{B}}(\Delta)} \quad (324)$$

$$\stackrel{(320)}{\implies} \boxed{\sigma_{\text{tot}}^{\text{B}} = 2\pi \int_{-1}^1 d\cos \theta |f^{\text{B}}(\Delta)|^2 \stackrel{(323)}{=} \frac{2\pi}{k^2} \int_0^{2k} d\Delta \Delta |f^{\text{B}}(\Delta)|^2} . \quad (325)$$

Voordat we de implicaties van deze uitdrukkingen onder de loep nemen bekijken we eerst even wat het verband is tussen Δ en de karakteristieke kwantummechanische lengteschalen die zijn besproken in § 6.1.1. Op basis van $\sin \theta = 2 \sin(\theta/2) \cos(\theta/2)$ vinden we

$$\boxed{\lambda = \frac{h}{p} = \frac{2\pi}{k} \quad \text{en} \quad \lambda_T = \frac{h}{p \sin \theta} = \frac{2\pi}{k \sin \theta} = \frac{2\pi}{\Delta \cos(\theta/2)} \geq \frac{2\pi}{\Delta}} , \quad (326)$$

zodat de volgende limietsituaties worden verkregen als $1/\Delta$ wordt vergeleken met de karakteristieke lengteschaal a van de interactie:

- $a\Delta \ll 1$: in dat geval geldt dat $\lambda_T \gg a$ en verwachten we overeenkomstig de opmerkingen op pagina 147 dat er niet voldoende resolutie is om de lengteschaal a van de interactie te bepalen. Deze situatie komt overeen met lage verstrooiingsenergieën, zodat $ak \ll 1$, dan wel voorwaartse verstrooiing, zodat de polaire verstrooiingshoek θ zodanig klein is dat $ak\theta \ll 1$.
- $a\Delta \gg 1$: in dat geval geldt dat $ak \gg 1$ en mag de polaire verstrooiingshoek θ niet te klein zijn. In zo'n hoog-energetische situatie verwachten we dat de verstrooiing gevoelig is voor de gedetailleerde vorm van de interactiepotentiaal.
- $a\Delta = \mathcal{O}(1)$: de gevoeligheid voor de vorm van de interactiepotentiaal zet in.

Uit vergelijkingen (324) en (325) kunnen we aflezen dat

- $f^{\text{B}}(\Delta) \in \mathbb{R}$, hetgeen karakteristiek is voor centrale potentialen in Born-benadering.
- $\sigma_{\text{tot}}^{\text{B}} \approx 4\pi |f^{\text{B}}(0)|^2$ bij lage energieën, d.w.z. kleine waarden van k^2 . De vereiste hierbij is dat de potentiaal eindige dracht heeft, zodat $f^{\text{B}}(0) = -\int d\vec{r}' U(r')/4\pi$ eindig is en

$$\lim_{E \downarrow 0} \sigma_{\text{tot}}^{\text{B}}(E) = \lim_{k \downarrow 0} 2\pi \int_{-1}^1 d\cos \theta |f^{\text{B}}(\Delta)|^2 \stackrel{f^{\text{B}}(0) \text{ eindig}}{=} 4\pi |f^{\text{B}}(0)|^2 . \quad (327)$$

- $\sigma_{\text{tot}}^{\text{B}} \propto 1/E$ bij hoge energieën, d.w.z. grote waarden van k^2 . Dit hoge-energiegedrag is typisch voor verstrooiing in de niet-relativistische QM en is het gevolg van de snelle oscillatie van de fase in de Fourier-transformatie waardoor destructieve interferentie optreedt. De coëfficiënt behorende bij dit hoge-energiegedrag wordt gegeven door

$$\lim_{E \rightarrow \infty} E \sigma_{\text{tot}}^{\text{B}}(E) = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \sigma_{\text{tot}}^{\text{B}}(k) = \frac{\hbar^2 \pi}{\mu} \int_0^{\infty} d\Delta \Delta |f^{\text{B}}(\Delta)|^2. \quad (328)$$

De eindigheid van deze coëfficiënt wordt bepaald door het gedrag van $f^{\text{B}}(\Delta)$ in de limieten $\Delta \downarrow 0$ en $\Delta \rightarrow \infty$, hetgeen overeenkomt met het gedrag van de potentiaal op lange en korte afstanden. Er moet gelden dat $f^{\text{B}}(\Delta)$ minder scherp gepiekt is dan $1/\Delta$ voor $\Delta \downarrow 0$ en sneller afvalt dan $1/\Delta$ voor $\Delta \rightarrow \infty$.

De Yukawa- en Coulomb-potentiaalen: beschouw de centrale gereduceerde potentiaal

$$U_{\text{Yu}}(r) = C \frac{\exp(-r/a)}{r} \quad (C \in \mathbb{R}, a > 0). \quad (329)$$

De constante lengte a is hier een maat voor het effectieve bereik (dracht) van de potentiaal. Als de potentiaal aantrekkend is, d.w.z. $C < 0$, dan hebben we te maken met een zogenaamde Yukawa-potentiaal. Zo'n potentiaal beschrijft interacties die door massieve intermediaire bosonen worden overgedragen, zoals de zwakke wisselwerkingen (overgedragen door W en Z bosonen) en de interacties tussen nucleonen (overgedragen door pionen). De dracht a is in dat geval gelijk aan \hbar/Mc , met M de massa van het intermediaire boson en c de lichtsnelheid. De algemene vorm, waarbij C een willekeurig teken mag hebben, wordt ook wel afgeschermd Coulomb-potentiaal genoemd. In Born-benadering geldt dan

$$\begin{aligned} f_{\text{Yu}}^{\text{B}}(\Delta) &\stackrel{(324)}{=} -\frac{C}{2i\Delta} \int_0^{\infty} dr' r' \frac{1}{r'} \left[\exp(-r'[1-ia\Delta]/a) - \exp(-r'[1+ia\Delta]/a) \right] \\ &\stackrel{=}{=} -\frac{C}{2i\Delta} \left(\frac{a}{1-ia\Delta} - \frac{a}{1+ia\Delta} \right) = \frac{-a^2 C}{1+a^2\Delta^2}, \end{aligned}$$

zodat

$$\frac{d\sigma_{\text{Yu}}^{\text{B}}}{d\Omega} = |f_{\text{Yu}}^{\text{B}}(\Delta)|^2 = \frac{a^4 C^2}{(1+a^2\Delta^2)^2} \stackrel{(323)}{=} \frac{a^4 C^2}{[1+4a^2 k^2 \sin^2(\theta/2)]^2}.$$

We zien dat de verstrooiingsamplitude in Born-benadering wel van het teken van C afhangt, maar de differentiële werkzame doorsnede niet. De totale werkzame doorsnede wordt nu

$$\sigma_{\text{Yu}}^{\text{B}} \stackrel{(325)}{=} \frac{2\pi}{k^2} \int_0^{2k} d\Delta \Delta \frac{a^4 C^2}{(1+a^2\Delta^2)^2} = \frac{\pi}{k^2} \int_0^{4k^2} d\Delta^2 \frac{a^4 C^2}{(1+a^2\Delta^2)^2} = \frac{4\pi a^4 C^2}{1+4a^2 k^2}.$$

Als C wordt vervangen door $2\mu Q_A Q_B / (4\pi\hbar^2\epsilon_0)$, met Q_A en Q_B de ladingen van de botsende deeltjes, dan gaat bovenstaande Yukawa-potentiaal in de oneindige-drachtlimiet $a \rightarrow \infty$ over in de Coulomb-potentiaal

$$V_{\text{Coul}}(r) = \frac{\hbar^2}{2\mu} U_{\text{Coul}}(r) = \frac{Q_A Q_B}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}, \quad (330)$$

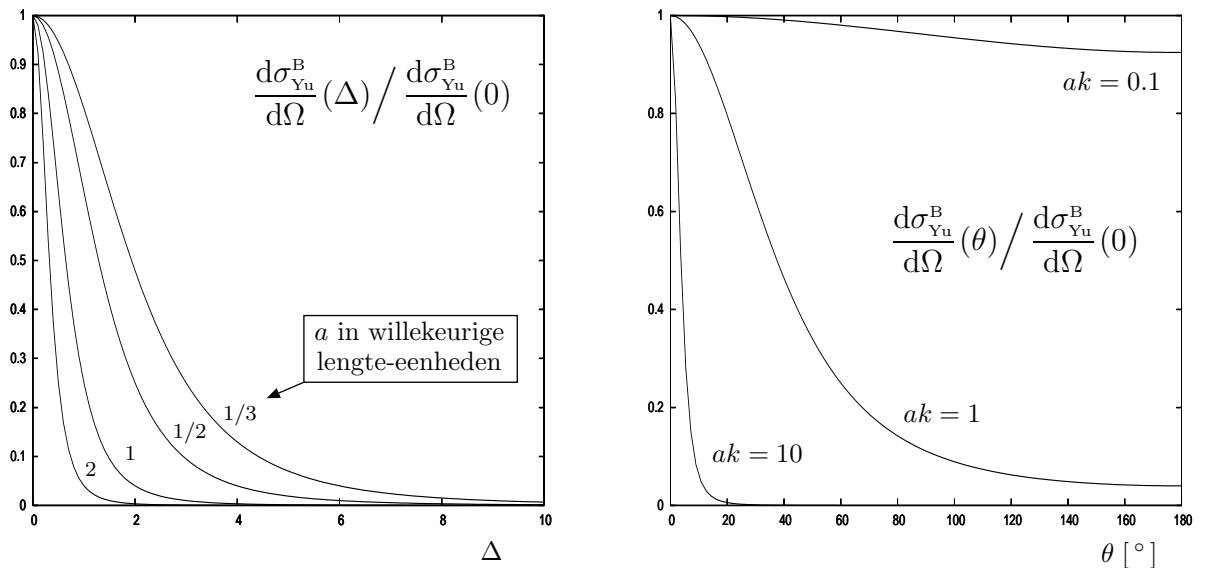
en geldt er in Born-benadering dat

$$f_{\text{Coul}}^{\text{B}}(\Delta) = \frac{-C}{\Delta^2} = -\frac{Q_A Q_B}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4E \sin^2(\theta/2)} \Rightarrow \frac{d\sigma_{\text{Coul}}^{\text{B}}}{d\Omega} = \left(\frac{Q_A Q_B}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{16E^2 \sin^4(\theta/2)}.$$

In deze limietprocedure wordt de Coulomb-interactie dus overgedragen door een massaloos intermediair boson, foton geheten.

De vorm van de differentiële werkzame doorsnede geeft cruciale informatie over de vorm van de verstrooiingspotentiaal. Zo zal bijvoorbeeld de scherpte van de voorwaartse piek een maat zijn voor het effectieve bereik (dracht) van de verstrooiingspotentiaal.

- In het geval van de Yukawa-potentiaal zorgt de eindige dracht ervoor dat de differentiële werkzame doorsnede constant is voor $a\Delta \ll 1$: $f_{\text{Yu}}^{\text{B}}(\Delta) \approx f_{\text{Yu}}^{\text{B}}(0) = -a^2 C$, en daarna snel afvalt vanaf $a\Delta = \mathcal{O}(1)$. Voor vaste hoge energiewaarden ($ak \gg 1$) volgt hieruit dat de hoekverdeling sterk voorwaarts gepiekt is, aangezien het domein $a\Delta = 2ak \sin(\theta/2) = \mathcal{O}(1)$ al optreedt voor zeer kleine hoeken $\theta = \mathcal{O}(1/ak) \ll 1$. In overeenstemming met de opmerkingen op pagina 147 wordt de voorwaartse piek zo scherper naarmate de dracht a groter wordt, aangezien de Fourier-getransformeerde dan al voor kleinere verstrooiingshoeken gevoelig is voor de potentiaal (zie onderstaande plaatjes). Voor lage energieën ($ak \ll 1$) is er nagenoeg geen hoekafhankelijkheid en daarmee ook nagenoeg geen gevoeligheid voor de gedetailleerde vorm van de potentiaal.



- Voor de Coulomb-potentiaal is de Born-benadering voor de differentiële werkzame doorsnede gelijk aan het exacte resultaat voor Rutherford-verstrooiing uit de klassieke mechanica. Voor vaste θ -waarden vertoont de differentiële werkzame doorsnede een singulier lage-energiegedrag $\propto 1/E^2$. Omgekeerd vertoont de differentiële werkzame doorsnede voor vaste E -waarden een singuliere hoekafhankelijkheid $\propto 1/\theta^4$ in de voorwaartse richting. Dit alles is een gevolg van de oneindige dracht van de Coulomb-potentiaal ($|f_{\text{Coul}}^{\text{B}}(0)| = \infty$), waardoor de Fourier-getransformeerde ook voor de kleinste hoeken en energieën nog gevoelig is voor de potentiaal en de totale werkzame doorsnede oneindig is. In de praktijk treedt er echter op grote afstanden afscherming (screening) op door toedoen van de andere ladingsdragers in de bundels/trefplaatjes, zodat de dracht van de interactie effectief eindig wordt (maar wel groot).

Minimale toepasbaarheidsconditie: om de Born-benadering te kunnen gebruiken moet gelden dat $\psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}) \approx \phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ binnen het effectieve bereik a van de potentiaal. Omdat de potentiaal over het algemeen het sterkst is voor $\vec{r} = \vec{0}$ kan uit de Lippmann-Schwinger vergelijking (312) de volgende minimale toepasbaarheidsconditie worden afgeleid:

$$\begin{aligned} & \left| \int d\vec{r}' \frac{\exp(ik|\vec{0} - \vec{r}'|)}{4\pi|\vec{0} - \vec{r}'|} U(r') \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}') \right| = \left| \int_0^\infty dr' \frac{r' U(r')}{4\pi} \int d\Omega' \exp(ikr'[1 + \cos\theta']) \right| \\ & = \frac{1}{2k} \left| \int_0^\infty dr' U(r') [\exp(2ikr') - 1] \right| \ll 1. \end{aligned} \quad (331)$$

Voor lage energieën ($ak \ll 1$): in dat geval moet gelden dat $|\int_0^\infty dr' r' U(r')| \ll 1$. In het geval van de Coulomb-potentiaal kan hieraan niet worden voldaan in verband met de oneindige dracht, maar voor de Yukawa-potentiaal vinden we de toepasbaarheidsconditie $|\int_0^\infty dr' C \exp(-r'/a)| = |aC| \ll 1$. Aangezien de Yukawa-potentiaal pas voor $-aC \geq 2.7$ een gebonden toestand heeft, zien we dat de Born-benadering in dit geval pas toepasbaar is als er geen laag-energetische resonanties in het systeem zitten. De Born-benadering is dan ook meestal niet geschikt bij lage energieën als de verstrooiingspotentiaal gebonden toestanden heeft die tot laag-energetische resonanties zouden kunnen leiden. In zulke situaties is de methode die in § 6.4 zal worden geschetst vaak beter geschikt om het verstrooiingsprobleem aan te pakken.

Voor hoge energieën ($ak \gg 1$): in dat geval moet voor de Yukawa-potentiaal gelden dat

$$\left| \int_0^\infty dr' \frac{C \exp(-r'/a)}{2kr'} [\exp(2ikr') - 1] \right| = \left| -\frac{C}{2k} \ln(1 - 2iak) \right| \approx |aC| \frac{\ln(2ak)}{2ak} \ll 1.$$

Dit is beduidend minder restrictief dan de toepasbaarheidsconditie in de lage-energielimit. Des te hoger de energie dus is, des te sterker mag de potentiaal zijn terwijl de Born-benadering toch nog toepasbaar blijft. Dit is dan ook heel nuttig voor de hoge-energiefysica!

6.4 De partiële-golfmethode (korte schets, geen tentamenstof)

Voor willekeurig sterke centrale verstrooiingspotentialen $V(\vec{r}) = V(r)$ kan de oplossing van het tijdsafhankelijke verstrooiingsprobleem in een speciale vorm worden gegoten. Aangezien de tijdsafhankelijke Hamilton-operator in dat geval invariant is onder rotaties, ligt het voor de hand om het verstrooiingsprobleem op te lossen in termen van simultane eigenfuncties van \hat{H} , \hat{L}^2 en \hat{L}_z . Als het (spin-0) systeem nu vóór de botsing in een eigentoestand van \hat{L}_z zit bij de eigenwaarde $m_\ell \hbar$, dan zit het na de botsing nog steeds in een eigentoestand bij dezelfde eigenwaarde. Omdat de bundel langs de z -as wordt gelegd, is de gezochte oplossing van het verstrooiingsprobleem in het algemeen geen eigenfunctie van \hat{L}^2 . De oorspronkelijke rotatiesymmetrie rond willekeurige richtingen vertaalt zich dan in het feit dat de fysica (gelukkig) niet zal veranderen als de oriëntatie van het experiment wordt veranderd. Aangezien de bundel volledig symmetrisch is ten opzichte van de z -as, weten we dat de asymptotische golffunctie $\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(ikz) = \exp(ikr \cos \theta)$ onafhankelijk is van de azimuthale hoek ϕ . Vóór de botsing zit het beschouwde systeem dus in een eigentoestand van $\hat{L}_z = i\hbar \partial/\partial \phi$ bij de eigenwaarde 0. Ook tijdens en na de botsing moet dit gelden, zodat de verstrooiingsfunctie ϕ -onafhankelijk blijft. Dientengevolge kunnen we een zogenaamde partiële-golfontwikkeling uitvoeren in termen van de Legendre-polynomen $P_\ell(\cos \theta)$:

$$g(r, \theta) \equiv \sum_{\ell=0}^{\infty} a_\ell(r) P_\ell(\cos \theta) \quad , \quad P_\ell(\cos \theta) = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} Y_{\ell,0}(\theta, \phi) \quad , \quad (332)$$

voor willekeurige functies $g(r, \theta)$. De (reële) Legendre-polynomen volgen dus rechtstreeks uit de bolfuncties $Y_{\ell,0}$, die simultane eigenfuncties zijn van \hat{L}^2 en \hat{L}_z bij de eigenwaarden $\ell(\ell+1)\hbar^2$ respectievelijk 0. Vervolgens passen we deze partiële-golfontwikkeling toe op de ϕ -onafhankelijke verstrooiingsfunctie $\psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r})$:

$$\boxed{\psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}^{(+)}(r, \theta) \equiv \sum_{\ell=0}^{\infty} R_\ell(k, r) P_\ell(\cos \theta)} \quad . \quad (333)$$

De specifieke combinaties $R_\ell(k, r) P_\ell(\cos \theta)$ worden partiële golven genoemd. Deze partiële golven zijn simultane eigenfuncties van \hat{H} , \hat{L}^2 en \hat{L}_z bij de respectievelijke eigenwaarden $E = \hbar^2 k^2/(2\mu)$, $\ell(\ell+1)\hbar^2$ en 0. Op grond van vergelijking (306) voldoet de verstrooiingsfunctie $\psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r})$ aan de eigenwaardenvergelijking

$$\left[\nabla^2 + k^2 - U(r) \right] \psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}) = 0 \quad . \quad (334)$$

Gebruik makende van de relatie

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2} \quad (335)$$

en de decompositie (333) kan deze vergelijking nu worden herschreven tot

$$\boxed{\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + k^2 - U(r) \right] (rR_\ell(k, r)) = 0}. \quad (336)$$

De additionele afstotende term $\ell(\ell+1)/r^2$ wordt de centrifugale barrière genoemd. Deze term is het gevolg van het impulsmoment van de botsende deeltjes ten opzichte van het krachtcentrum in de oorsprong. Om te garanderen dat de deeltjesdichtheid overal netjes eindig blijft moet de functie $R_\ell(k, r)$ regulier zijn in de oorsprong, d.w.z. $rR_\ell(k, r)$ moet verdwijnen in de oorsprong. Derhalve is het verstrooiingsprobleem op te vatten als een simpel 1-dimensionaal kwantummechanisch eigenwaardenprobleem behorende bij een potentiaal

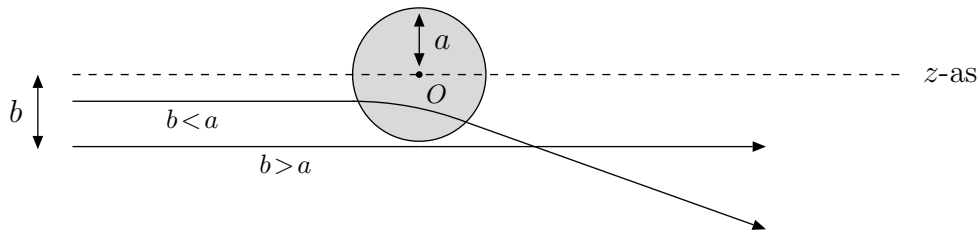
$$\begin{cases} U(r) + \ell(\ell+1)/r^2 & \text{voor } r > 0 \\ \infty & \text{voor } r < 0 \end{cases}.$$

Tevens moet in de asymptotische limiet $r \rightarrow \infty$ aan de uitdrukking (314) voor asymptotisch vrije deeltjes worden voldaan. Om aan deze voorwaarde te kunnen voldoen moet $U(r)$ zodanig snel afvallen voor grote waarden van r dat het uiteindelijk verwaarloosd kan worden in vergelijking (336), zodat de eigenwaardenvergelijking voor vrije deeltjes wordt verkregen. Voor potentialen met een eindige dracht is dit automatisch gegarandeerd (zie § 6.2). Voor potentialen met een oneindige dracht, zoals de Coulomb-potentiaal $\propto 1/r$, is dit niet van toepassing en heeft de partiële-golfmethode dus geen nut.

Vraag: *Hoe zit het nu met de convergentie van de partiële-golfontwikkelingen?*

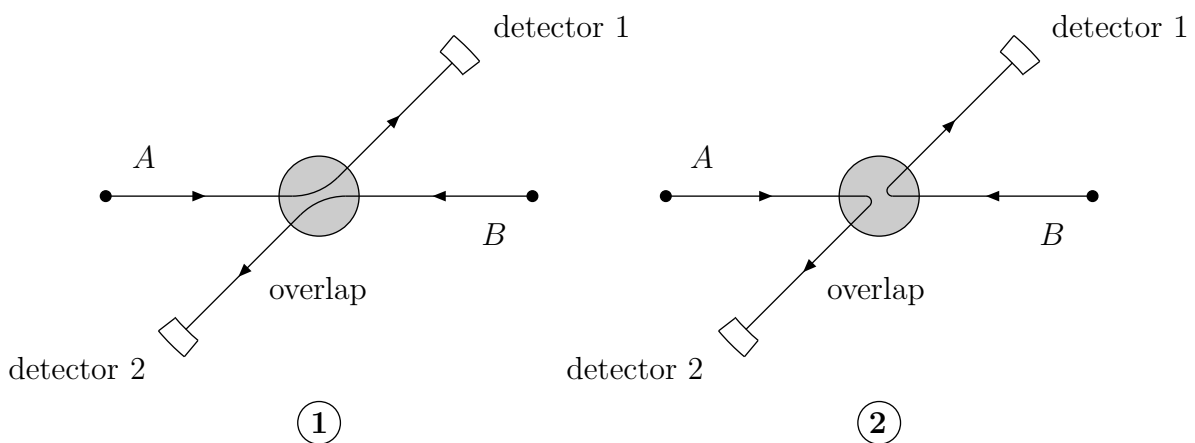
De partiële-golfmethode is met name handig als slechts een beperkt aantal partiële golven nodig is om de essentiële verstrooiingseigenschappen vast te leggen. Voor verstrooiingspotentialen met een eindige dracht verwachten we dat voor een gegeven waarde van de energie de centrifugale barrièreterm $\ell(\ell+1)/r^2$ zal domineren over $U(r)$ zogauw ℓ maar groot genoeg is, zodat de potentiaal te verwaarlozen zal zijn. Om voor een gegeven waarde van ℓ een waarneembare invloed van de potentiaal te krijgen moet de centrifugale barrière worden doorbroken. Deze centrifugale barrière zal makkelijker te doorbreken zijn als de energie van de bundeldeeltjes groot is. Dus verwachten we dat voor toenemende bundelenergie grotere waarden van ℓ relevant bij zullen dragen en dat daarentegen in de lage-energielimiet nagenoeg alleen de partiële golf met $\ell = 0$ bij zal dragen. De partiële-golfmethode is dus een stuk gereedschap dat complementair is met de storings-techniek uit § 6.3, aangezien het met name geschikt is voor laag-energetische verstrooiing en voor verstrooiing waarbij resonanties optreden. De belangrijkste toepassingsgebieden van de partiële-golfmethode zijn dan ook de atoomfysica en de laag-energetische nucleaire verstrooiingsfysica.

Bovenstaande twee geanticipeerde eigenschappen zijn als volgt semi-klassiek in te zien.



Als we weer aannemen dat de potentiaal een vast bereik a heeft, dan zal er verstrooiing optreden als de impactparameter $b < a$. Het klassieke impulsmoment van het bundeldeeltje ten opzichte van de oorsprong wordt in absolute waarde gegeven door $L = |\vec{L}| = bp = b\hbar k$. Dus er vindt geen verstrooiing plaats als het klassieke impulsmoment voldoet aan $L > a\hbar k$. Als ℓ nu groot is, dan liggen de eigenwaarden van \hat{L}^2 dicht bij elkaar. In deze semi-klassieke situatie geldt bij benadering dat $L \approx \ell\hbar$. Hieruit leiden we af dat de invloed van de ℓ^e partiële golf klein is als $\ell > ak$, hetgeen keurig overeenkomt met bovenstaande twee geanticipeerde eigenschappen. Dit alles geldt ook voor algemene potentialen, zolang die maar een eindige dracht hebben en dus snel genoeg afvallen voor grote waarden van r . In zulke situaties verwachten we dus dat de partiële-golfontwikkelingen netjes convergeren en dat de bijbehorende reeksen na een eindig aantal termen zijn af te breken. Voor potentialen met een oneindige dracht, zoals de Coulomb-potentiaal $\propto 1/r$, zullen alle partiële golven relevant zijn en zullen de reeksen niet convergeren. In dat soort situaties heeft de partiële-golfmethode geen nut.

6.5 Botsingen tussen identieke deeltjes



Tot nu toe hebben we telkens aangenomen dat de botsende deeltjes A en B onderscheidbare deeltjes waren.

Vraag: *Wat verandert er als de deeltjes identiek zijn?*

In dat geval zullen de in het plaatje geschetste verstrooiingsprocessen niet van elkaar te onderscheiden zijn. In het omcirkelde interactiegebied overlappen de golffuncties namelijk, zodat de identiteit van het deeltje in detector 1 niet te bepalen is en het dus onmogelijk is om met zekerheid te voorspellen dat de deeltjes verstrooien volgens proces 1 (links) of proces 2 (rechts). De verstrooiingsresultaten zullen dan afhangen van de spineigenschappen van het 2-deeltjes botsingssysteem, d.w.z. de spins van de botsende deeltjes en de totale 2-deeltjes spin. We gaan nu twee representatieve voorbeelden hiervan bekijken.

Elastische verstrooiing van twee identieke spin-0 deeltjes met massa m .

Voor de relatieve beweging kan dan weer de relatieve coördinaat \vec{r} worden gebruikt met bijbehorende gereduceerde massa $\mu = m/2$. Bij klassieke elastische verstrooiing worden de twee processen simpelweg als afzonderlijke bijdragen bij elkaar opgeteld:

$$\frac{d\sigma^{\text{cl}}}{d\Omega} = |f(k, \theta, \phi)|^2 + |f(k, \pi - \theta, \pi + \phi)|^2, \quad (337)$$

omdat klassiek gezien de beide identieke deeltjes op grond van hun klassieke pad van elkaar te onderscheiden zijn! In de QM gaat deze vlieger niet meer op en zal er een verstrooiings-toestandsfunctie moeten worden gebruikt die volledig symmetrisch is onder de gelijktijdige verwisseling van ruimte- en spincoördinaten van de deeltjes. Voor spin-0 deeltjes is er geen spincoördinaat, zodat de verstrooiingsfunctie in dat geval symmetrisch moet zijn onder de pariteitstransformatie $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$, oftewel $(r, \theta, \phi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \pi + \phi)$. Dientengevolge wordt de ruimtelijke (tijdsonafhankelijke) oplossing van het verstrooiingsprobleem gegeven door

$$\psi_+(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}) + \psi_{\vec{k}}^{(+)}(-\vec{r}) \Rightarrow f_+(k, \theta, \phi) = f(k, \theta, \phi) + f(k, \pi - \theta, \pi + \phi), \quad (338)$$

in termen van de in vergelijkingen (312) en (314) gegeven oplossingen $\psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r})$ en $f(k, \theta, \phi)$ voor onderscheidbare deeltjes. De differentiële werkzame doorsnede wordt dan

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(k, \theta, \phi)|^2 + |f(k, \pi - \theta, \pi + \phi)|^2 + 2 \operatorname{Re} \left(f(k, \theta, \phi) f^*(k, \pi - \theta, \pi + \phi) \right). \quad (339)$$

De laatste term, die interferentieterm wordt genoemd, is een puur kwantummechanische bijdrage die niet in het klassieke resultaat voorkomt.

Als de verstrooiingspotentialiaal centraal is, dan valt de ϕ -afhankelijkheid weg en zal de differentiële werkzame doorsnede symmetrisch zijn rond $\theta = \pi/2$ in het CM-systeem. De gebruikelijke piek in de voorwaartse richting ($\theta = 0$) wordt dan gekopieerd in de achterwaartse richting ($\theta = \pi$). Verder wordt de differentiële werkzame doorsnede voor verstrooiing over een hoek $\theta = \pi/2$ gegeven door $4|f(k, \theta = \pi/2)|^2$, hetgeen twee keer zo groot is als het klassieke resultaat en vier keer zo groot als het resultaat voor onderscheidbare deeltjes. In het geval van een partiële-golfontwikkeling zullen alleen partiële golven met even waarden van ℓ (even pariteit) meedoen, aangezien $P_\ell(\cos(\pi - \theta)) = (-1)^\ell P_\ell(\cos \theta)$. Deze

typische eigenschappen van de verstrooiing van identieke spin-0 deeltjes zijn inderdaad experimenteel aangetoond voor elastische botsingen van spin-0 kernen (zoals ^4He -kernen en ^{12}C -kernen), mits de botsingsenergie niet te hoog is zodat de kernkrachten/kernstructuur nog niet relevant zijn.

Elastische verstrooiing van twee identieke spin-1/2 deeltjes met massa m .

De verstrooiingstoestandsfunctie moet nu volledig antisymmetrisch zijn onder de gelijktijdige verwisseling van ruimte- en spincoördinaten van de deeltjes. Neem vervolgens weer aan dat de verstrooiingspotentiaal centraal is alsmede invariant onder rotaties in de spinruimte. In dat geval zal de differentiële werkzame doorsnede qua spinafhankelijkheid alleen van de behouden totale spin van het 2-deeltjes botsingssysteem afhangen (zie § 1.6.3). Het verstrooiingsprobleem kan derhalve het beste opgesplitst worden in termen van de verschillende eigentoestanden van de totale 2-deeltjes spinoperatoren \hat{S}^2 en \hat{S}_z .

De spin-singlet eigentoestand met $S = m_s = 0$ is volledig antisymmetrisch in de spinruimte en moet derhalve ruimtelijk symmetrisch zijn. In dat geval geldt voor de differentiële werkzame doorsnede dat

$$\frac{d\sigma^{(S=0)}}{d\Omega} = |f_+^{(S=0)}(k, \theta)|^2, \quad f_+^{(S=0)}(k, \theta) = f^{(S=0)}(k, \theta) + f^{(S=0)}(k, \pi - \theta). \quad (340)$$

De drie spin-triplet eigentoestanden met $S = 1$ en $m_s = 0, \pm 1$ zijn volledig symmetrisch in de spinruimte en moeten derhalve ruimtelijk antisymmetrisch zijn. In dat geval geldt voor de differentiële werkzame doorsnede dat

$$\frac{d\sigma^{(S=1)}}{d\Omega} = |f_-^{(S=1)}(k, \theta)|^2, \quad f_-^{(S=1)}(k, \theta) = f^{(S=1)}(k, \theta) - f^{(S=1)}(k, \pi - \theta). \quad (341)$$

Als de botsende deeltjes ongepolariseerd zijn, d.w.z. dat de oriëntatie van de spins volledig random is, dan wordt de bijbehorende differentiële werkzame doorsnede verkregen door te middelen over alle vier spincombinaties:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{ongepol}} &= \frac{1}{4} \frac{d\sigma^{(S=0)}}{d\Omega} + \frac{3}{4} \frac{d\sigma^{(S=1)}}{d\Omega} \\ &= \frac{1}{4} |f^{(S=0)}(k, \theta) + f^{(S=0)}(k, \pi - \theta)|^2 + \frac{3}{4} |f^{(S=1)}(k, \theta) - f^{(S=1)}(k, \pi - \theta)|^2. \end{aligned} \quad (342)$$

Als de verstrooiingspotentiaal ook nog eens spinonafhankelijk is, zoals bijvoorbeeld het geval is bij Coulomb-achtige interacties, dan geldt

$$f^{(S=0)}(k, \theta) = f^{(S=1)}(k, \theta) \equiv f(k, \theta) \quad (343)$$

en

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{ongepol}} = |f(k, \theta)|^2 + |f(k, \pi - \theta)|^2 - \text{Re}\left(f(k, \theta) f^*(k, \pi - \theta)\right). \quad (344)$$

De laatste term wordt weer de interferentieterm genoemd. Verder zien we dat de differentiële werkzame doorsnede wederom symmetrisch is rond $\theta = \pi/2$ in het CM-systeem, alwaar het de waarde $|f(k, \theta = \pi/2)|^2$ aanneemt. Dit laatste resultaat is slechts de helft van het klassieke resultaat, een vierde van het bosonische resultaat en precies hetzelfde als het resultaat voor onderscheidbare deeltjes.

Deze typische eigenschappen van de verstrooiing van identieke spin-1/2 deeltjes zijn inderdaad experimenteel aangetoond, bijvoorbeeld bij elastische botsingen van elektronen en bij laag-energetische elastische botsingen van protonen.

7 Wisselwerking tussen kwantumsystemen en straling/externe velden (geen tentamenstof)

In dit hoofdstuk zal een eerste stap worden gedaan in de beschrijving van de interacties tussen elektromagnetische straling/velden en kwantumsystemen, zoals een waterstofatoom. We gaan met name kijken naar magnetische interacties en naar aspecten die te maken hebben met absorptie en gestimuleerde emissie. In feite worden de absorptie/emissieverschijnselen geïnduceerd door de kwanta van het elektromagnetische veld, de fotonen (zie het college Kwantummechanica 3). Als de fotondichtheid zeer groot is, dan is het aantal fotonen als een continue variabele te beschouwen die klassiek te beschrijven is en die volgt uit de Maxwell-vergelijkingen. Dit klassieke elektromagnetische veld kan vervolgens interageren met een kwantumsysteem. Aangezien over het algemeen slechts één foton per keer kan worden geabsorbeerd of geëmitteerd, is de invloed hiervan op het aanwezige elektromagnetische veld verwaarloosbaar.

Verschijnselen die met (in totaal) kleinere aantallen fotonen te maken hebben, zoals aangeslagen kwantumsystemen die in afwezigheid van een elektromagnetisch veld door middel van de spontane emissie van een foton terugvallen naar een lager-energetische toestand, worden in het college Kwantummechanica 3 behandeld. Hierbij zal ook het elektromagnetische veld gekwantiseerd moeten gaan worden.

7.1 Klassieke elektromagnetische velden

We gaan uit van de Maxwell-vergelijkingen voor een elektromagnetisch veld in het vacuüm met ladingsdichtheid $\rho_c(\vec{r}, t) = 0$ en stroomdichtheid $\vec{j}_c(\vec{r}, t) = \vec{0}$:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathcal{B}}(\vec{r}, t) = 0 \quad , \quad \vec{\nabla} \times \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{\mathcal{B}}(\vec{r}, t) \quad , \quad (345)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\epsilon_0} \rho_c(\vec{r}, t) = 0 \quad , \quad (346)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{\mathcal{B}}(\vec{r}, t) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) + \mu_0 \vec{j}_c(\vec{r}, t) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) \quad . \quad (347)$$

Hier zijn $\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t)$ en $\vec{\mathcal{B}}(\vec{r}, t)$ de reële elektrische en magnetische velden. Verder zijn ϵ_0 en μ_0 de permittiviteit en permeabiliteit van het vacuüm, die via de relatie

$$\epsilon_0 \mu_0 = 1/c^2 \quad (348)$$

verbonden zijn met de lichtsnelheid c in het vacuüm.

Voer vervolgens de reële scalaire potentiaal $\phi(\vec{r}, t)$ en de reële vectorpotentiaal $\vec{A}(\vec{r}, t)$ in, zodanig dat geldt

$$\boxed{\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla}\phi(\vec{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t}\vec{A}(\vec{r}, t) \quad , \quad \vec{\mathcal{B}}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t)} \quad . \quad (349)$$

Op die manier is automatisch aan de eerste twee Maxwell-vergelijkingen (345) voldaan, aangezien op algemene gronden geldt dat $\vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t)) = 0$ en $\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla}\phi(\vec{r}, t)) = \vec{0}$. De potentialen $\phi(\vec{r}, t)$ en $\vec{A}(\vec{r}, t)$ zijn door de conditie (349) niet volledig vastgelegd. Immers, voor willekeurige reële differentieerbare functies $\chi(\vec{r}, t)$ geven de getransformeerde potentialen

$$\boxed{\vec{A}'(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}\chi(\vec{r}, t) \quad \text{en} \quad \phi'(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t}\chi(\vec{r}, t)} \quad (350)$$

aanleiding tot precies dezelfde elektrische/magnetische velden en beschrijven dus dezelfde fysica. Deze keuzevrijheid wordt de ijkvrijheid genoemd. Door Maxwell-vergelijking (346) te combineren met de ijkvrijheid kunnen we de potentialen in een zodanige vorm gieten dat ze ook voldoen aan de zogenaamde Coulomb-condities

$$\boxed{\vec{\nabla} \cdot \vec{A}'(\vec{r}, t) = 0 \quad \text{en} \quad \phi'(\vec{r}, t) = 0} \quad , \quad (351)$$

zodat

$$\boxed{\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t}\vec{A}'(\vec{r}, t) \quad \text{en} \quad \vec{\mathcal{B}}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}'(\vec{r}, t)} \quad . \quad (352)$$

Deze ijkkeuze wordt de Coulomb-ijk genoemd.

Bewijs (stap 1): kies $\chi_1(\vec{r}, t)$ zodanig dat $\vec{\nabla}^2 \chi_1(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t)$. De volgens formule (350) getransformeerde potentialen $\phi_1(\vec{r}, t)$ en $\vec{A}_1(\vec{r}, t)$ voldoen dan aan

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A}_1(\vec{r}, t) = 0 \quad , \quad \phi_1 = \phi - \frac{\partial}{\partial t}\chi_1(\vec{r}, t) \quad \Rightarrow \quad 0 \stackrel{(346)}{=} \vec{\nabla} \cdot \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) \stackrel{(349)}{=} -\vec{\nabla}^2 \phi_1(\vec{r}, t) .$$

Bewijs (stap 2): kies $\chi_2(\vec{r}, t)$ zodanig dat $\partial\chi_2(\vec{r}, t)/\partial t = \phi_1(\vec{r}, t)$ en $\vec{\nabla}^2 \chi_2(\vec{r}, t) = 0$. Dit laatste is consistent met het feit dat op grond van stap 1 moet gelden dat $\vec{\nabla}^2 \phi_1(\vec{r}, t) = 0$. Door nu $\chi(\vec{r}, t) = \chi_1(\vec{r}, t) + \chi_2(\vec{r}, t)$ te gebruiken in formule (350) vinden we tenslotte voor de getransformeerde potentialen $\phi'(\vec{r}, t)$ en $\vec{A}'(\vec{r}, t)$ dat

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A}'(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}^2 \chi_1(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}^2 \chi_2(\vec{r}, t) = 0 \quad ,$$

$$\phi'(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t}\chi_1(\vec{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t}\chi_2(\vec{r}, t) = \phi_1(\vec{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t}\chi_2(\vec{r}, t) = 0 \quad .$$

Uiteindelijk moet alleen nog worden voldaan aan Maxwell-vergelijking (347). Hiertoe gebruiken we dat

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}'(\vec{r}, t)) \stackrel{\text{algemeen}}{=} \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{A}'(\vec{r}, t)) - \vec{\nabla}^2 \vec{A}'(\vec{r}, t) \stackrel{(351)}{=} -\vec{\nabla}^2 \vec{A}'(\vec{r}, t) \quad .$$

Als we deze identiteit combineren met de uitdrukkingen in vergelijking (352), dan kan de Maxwell-vergelijking (347) worden omschreven tot de elektromagnetische golfvergelijking

$$\boxed{\nabla^2 \vec{A}'(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{A}'(\vec{r}, t) = 0} . \quad (353)$$

Ook de elektrische en magnetische velden voldoen dan aan deze golfvergelijking.

Monochromatische vlakke golven: een speciale set van oplossingen van deze golfvergelijking voor een vrij elektromagnetisch veld wordt gevormd door de zogenaamde monochromatische vlakke golven. Deze hebben de volgende vorm:

$$\vec{A}'(\vec{r}, t) = A_0(\omega) \vec{\epsilon}(\vec{e}_k) \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega) , \quad (354)$$

waarbij \vec{k} de propagatievector (golfvector) is en

$$\omega \equiv |\vec{k}|c \equiv kc \quad , \quad \vec{e}_k \equiv \frac{\vec{k}}{k} = \text{propagatierichting} . \quad (355)$$

De coëfficiënt $A_0(\omega)$ en de fase δ_ω zijn allebei reëel. Voor de polarisatievector $\vec{\epsilon}(\vec{e}_k)$ geldt

$$\vec{\epsilon}(\vec{e}_k) \cdot \vec{k} \stackrel{(351)}{=} 0 \quad \text{en} \quad \vec{\epsilon}^2(\vec{e}_k) \equiv 1 , \quad (356)$$

zodat we te maken hebben met een zogenaamde transversale golf die loodrecht op de propagatierichting \vec{e}_k staat. Uit vergelijking (352) volgen dan de bijbehorende oplossingen voor de elektrische en magnetische velden:

$$\begin{aligned} \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) &= -\frac{\partial}{\partial t} \vec{A}'(\vec{r}, t) = \mathcal{E}_0(\omega) \vec{\epsilon}(\vec{e}_k) \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega) , \\ \vec{\mathcal{B}}(\vec{r}, t) &= \vec{\nabla} \times \vec{A}'(\vec{r}, t) = \frac{1}{c} \mathcal{E}_0(\omega) (\vec{e}_k \times \vec{\epsilon}(\vec{e}_k)) \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega) , \end{aligned} \quad (357)$$

met

$$\mathcal{E}_0(\omega) \equiv -\omega A_0(\omega) . \quad (358)$$

Hieruit lezen we onmiddellijk af dat $\vec{\mathcal{E}}$, $\vec{\mathcal{B}}$ en \vec{k} loodrecht op elkaar staan en derhalve de 3-dimensionale ruimte opspannen. Omdat $\vec{\mathcal{E}}$ in dit geval in een specifieke richting $\vec{\epsilon}(\vec{e}_k)$ wijst spreken we van een lineair gepolariseerde elektromagnetische golf. Let wel, de polarisatievector heeft twee vrijheidsgraden en kan derhalve in het algemeen geschreven worden als een superpositie van twee orthonormale polarisatievectoren $\vec{\epsilon}_1(\vec{e}_k)$ en $\vec{\epsilon}_2(\vec{e}_k)$:

$$\vec{\epsilon}(\vec{e}_k) = \sum_{\lambda=1}^2 c_\lambda \vec{\epsilon}_\lambda(\vec{e}_k) , \quad \text{met} \quad \sum_{\lambda=1}^2 |c_\lambda|^2 = 1 . \quad (359)$$

Het verband met de elektromagnetische kwanta: de energiedichtheid van het elektromagnetisch veld wordt gegeven door

$$\frac{\epsilon_0}{2} \left(\vec{\mathcal{E}}^2(\vec{r}, t) + c^2 \vec{\mathcal{B}}^2(\vec{r}, t) \right) \stackrel{(357)}{=} \epsilon_0 \mathcal{E}_0^2(\omega) \sin^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega) , \quad (360)$$

zodat de tijdgemiddelde energiedichtheid van de monochromatische vlakke golf gelijk is aan

$$\rho_E(\omega) = \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathcal{E}_0^2(\omega) . \quad (361)$$

Dit kunnen we nu vertalen naar monochromatische energie-kwanta $\hbar\omega$, d.w.z. naar fotonen. Laat $N(\omega)$ het tijdgemiddelde aantal fotonen zijn dat zich in een ruimtelijk volume V bevindt, dan geldt

$$N(\omega) = \frac{V\rho_E(\omega)}{\hbar\omega} = \frac{\epsilon_0}{2\hbar\omega} V \mathcal{E}_0^2(\omega) \Rightarrow |\mathcal{E}_0(\omega)| = \left(\frac{2\hbar\omega N(\omega)}{\epsilon_0 V} \right)^{1/2} . \quad (362)$$

De energieflex van de monochromatische vlakke golf loodrecht op de propagatierichting wordt dan gegeven door

$$I(\omega) = c\rho_E(\omega) = \hbar\omega c \frac{N(\omega)}{V} . \quad (363)$$

Realiteit: elektromagnetische golven zijn nooit echt monochromatisch, maar vormen een superpositie of statistisch mengsel van monochromatische vlakke golven. Neem aan dat de propagatierichting \vec{e}_k van de golf vastligt, maar dat ω kan variëren. Dan vinden we

$$\vec{A}'(\vec{r}, t) = \vec{e}(\vec{e}_k) \int_0^\infty d\omega A_0(\omega) \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega) . \quad (364)$$

Vraag: *Hoe moet met de fases δ_ω worden omgegaan?*

Als de elektromagnetische golf afkomstig is van een laser of maser, dan zullen de verschillende componenten van de elektromagnetische golf nagenoeg in fase zijn en hebben we te maken met coherente straling. De fases δ_ω zijn dan nagenoeg onafhankelijk van ω . Als de elektromagnetische golf opgebouwd is uit onafhankelijk geëmitteerde fotonen, zoals het geval is bij warmtestraling, dan zijn de fases δ_ω random verdeeld en hebben we te maken met incoherente straling.

In dit laatste geval verdwijnen alle interferentietermen uit producten als $\vec{\mathcal{E}}^2(\vec{r}, t)$ en hoeft er in feite geen dubbele integraal te worden uitgevoerd. De totale tijdgemiddelde energiedichtheid ρ_E en totale energieflex I voor incoherente straling worden dan

$$\rho_E = \int_0^\infty d\omega \rho_E(\omega) \quad \text{en} \quad I = \int_0^\infty d\omega I(\omega) . \quad (365)$$

Het bewijs voor het verdwijnen van de interferentietermen laten we hier achterwege, aangezien daarvoor de gekwantiseerde elektromagnetische theorie zoals behandeld in het college *Kwantummechanica 3* beter geschikt is.

7.2 Interacties met kwantummechanische systemen

In de klassieke elektrodynamica wordt de invloed van een klassiek elektromagnetisch veld op een klassiek deeltje met massa m en lading q weergegeven via de minimale substitutie (zie opgave 24 van het werkcollege). Daarbij wordt de Hamiltoniaan $H = \vec{p}^2/(2m) + V(\vec{r})$ van het klassieke deeltje vervangen door $H = [\vec{p} - q\vec{A}(\vec{r}, t)]^2/(2m) + [q\phi(\vec{r}, t) + V(\vec{r})]$. In de eerste term representeert \vec{p} de kanonieke impuls van het deeltje in aanwezigheid van het elektromagnetisch veld. De tweede term representeert de potentiële energie van het deeltje in aanwezigheid van het elektromagnetisch veld.

De Schrödinger-vergelijking voor een kwantummechanisch spin-0 deeltje onder invloed van een klassiek elektromagnetisch veld wordt dan

$$\boxed{i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad , \quad \hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\hat{\vec{p}} - q\vec{A}(\hat{\vec{r}}, t) \right)^2 + q\phi(\hat{\vec{r}}, t) + V(\hat{\vec{r}})} . \quad (366)$$

De Hamilton-operator is netjes hermitisch omdat de elektromagnetische potentialen $\phi(\vec{r}, t)$ en $\vec{A}(\vec{r}, t)$ reëel zijn. In de plaatsrepresentatie wordt de Hamilton-operator gegeven door

$$\hat{H} \stackrel{\text{plaatsrepr.}}{\sim} \frac{1}{2m} \left[-i\hbar \vec{\nabla} - q\vec{A}(\vec{r}, t) \right]^2 + q\phi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) . \quad (367)$$

Zoals in opgave 25 van het werkcollege zal worden bewezen is deze Schrödinger-vergelijking invariant onder de volgende ijktransformaties:

$$\boxed{\begin{aligned} \vec{A}(\vec{r}, t) &\rightarrow \vec{A}'(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}\chi(\vec{r}, t) , \\ \phi(\vec{r}, t) &\rightarrow \phi'(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t}\chi(\vec{r}, t) , \\ \psi(\vec{r}, t) &\rightarrow \psi'(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}, t) \exp(iq\chi(\vec{r}, t)/\hbar) , \end{aligned}} \quad (368)$$

hetgeen wil zeggen dat de Schrödinger-vergelijking dezelfde vorm heeft in termen van de grootheden met en zonder accent. De functie $\chi(\vec{r}, t)$ is weer een willekeurige reële differentieerbare functie.

Deze ijkvrijheid wordt nu gebruikt om de Coulomb-condities (351) aan de elektromagnetische potentialen op te leggen. Dit leidt tot de volgende vereenvoudigde vorm van de Schrödinger-vergelijking in de Coulomb-ijk:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi'(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) + i\hbar \frac{q}{m} \vec{A}'(\vec{r}, t) \cdot \vec{\nabla} + \frac{q^2}{2m} A'^2(\vec{r}, t) \right] \psi'(\vec{r}, t) . \quad (369)$$

Voor deeltjes met spin zal aan bovenstaande (klassiek gemotiveerde) interactie ook nog een additionele kwantummechanische interactie tussen het magneetveld en het intrinsiek magnetisch dipoolmoment van het deeltje moeten worden toegevoegd (zie § 7.4).

7.3 Dipoolbenadering voor 1-elektron atomen

Als eerste toepassing bekijken we de interactie tussen 1-elektron atomen en een klassiek elektromagnetisch veld. In overeenstemming met de Born–Oppenheimer benadering wordt de beweging van de “logge” kern buiten beschouwing gelaten. Op die manier blijft een interactie over tussen het elektromagnetische veld en een deeltje met gereduceerde massa $\mu \approx m_e$ en lading $q = -|e|$. De invloed van de kern op de Hamilton-operator van dit systeem blijft beperkt tot de aanwezigheid van een attractieve Coulomb-interactie tussen de positief geladen kern en het negatief geladen atomaire elektron. In het zwaartepuntstelsel dat langzaam met de kern meebeweegt wordt de Schrödinger-vergelijking in de Coulomb-ijk gegeven door

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi'(\vec{r}, t) = \hat{H}(t) \psi'(\vec{r}, t) = \left[\hat{H}_0 - \frac{i\hbar|e|}{m_e} \vec{A}'(\vec{r}, t) \cdot \vec{\nabla} + \frac{e^2}{2m_e} \vec{A}'^2(\vec{r}, t) \right] \psi'(\vec{r}, t) ,$$

met $\hat{H}_0 \stackrel{\text{plaatsrepr.}}{\sim} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 - \frac{Z\alpha\hbar c}{r} .$ (370)

Hier is voor het gemak de spin van het elektron en de daarmee samenhangende interactie met het magneetveld buiten beschouwing gelaten. De reden hiervoor is dat in onderstaande (realistische) benadering het magneetveld verwaarloosd zal mogen worden. Verder herkennen we \hat{H}_0 als de ongestoorde Hamilton-operator van een 1-elektron atoom zonder elektromagnetisch veld [zie vergelijking (133)].

Neem vervolgens aan dat het elektromagnetisch veld zwak is, zodat de elektromagnetische interacties als zwakke tijdsafhankelijke storingen kunnen worden beschouwd. Deze aanname is dus niet van toepassing op intense stralingsbronnen als lasers en masers. Op eerste orde in storingstheorie hoeft dan alleen de lineaire term in $\vec{A}'(\vec{r}, t)$ te worden meegenomen in vergelijking (370). Pas op tweede orde in storingstheorie draagt ook de kwadratische term in $\vec{A}'(\vec{r}, t)$ bij. In eerste-orde benadering zullen absorptie en emissie dan met één foton tegelijk gaan (zie het college Kwantummechanica 3). Voor absorptie- en emissie-overgangen van relatief lichte 1-elektron atomen (zoals waterstof) geldt verder dat het elektromagnetisch veld als nagenoeg homogeen mag worden beschouwd over de afmetingen van het atoom. Kijk bijvoorbeeld naar de overgang van een toestand met $n = 2$ naar een toestand met $n = 1$. Deze overgang gaat gepaard met een energieverval $\Delta E = 3m_e c^2 (Z\alpha)^2 / 8$. Dit komt overeen met een golflengte van de elektromagnetische storing van $\lambda = 2\pi\hbar c / \Delta E \approx (1.2/Z^2) \times 10^{-7} \text{ m}$, hetgeen voor niet te grote waarden van Z veel groter is dan de $\mathcal{O}(10^{-10} \text{ m})$ afmeting van de ladingsdistributie van het 1-elektron atoom. Vervang $\vec{A}'(\vec{r}, t)$ derhalve door $\vec{A}'(t) \equiv \vec{A}'(\vec{0}, t)$ in vergelijking (370). Deze veelgebruikte collectieve set van benaderingen, die samen de dipoolbenadering wordt genoemd, resulteert in

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) , \quad \text{met} \quad \hat{V}(t) \approx -\frac{i\hbar|e|}{m_e} \vec{A}'(t) \cdot \vec{\nabla} . \quad (371)$$

Waarom dit de dipoolbenadering wordt genoemd wordt pas duidelijk als we wederom gebruik maken van de ijkvrijheid. Een ijktransformatie met $\chi(\vec{r}, t) = -\vec{A}'(t) \cdot \vec{r}$ levert op grond van de vergelijkingen (368)

$$\begin{aligned}\vec{A}''(\vec{r}, t) &= \vec{A}'(t) - \vec{\nabla}(\vec{A}'(t) \cdot \vec{r}) = \vec{0} \quad , \quad \phi''(\vec{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}'(t) \cdot \vec{r} \stackrel{(352)}{=} -\vec{\mathcal{E}}(t) \cdot \vec{r} \quad , \\ \psi''(\vec{r}, t) &= \psi'(\vec{r}, t) \exp(i|e|\vec{A}'(t) \cdot \vec{r}/\hbar) \quad .\end{aligned}\tag{372}$$

De Schrödinger-vergelijking wordt dan simpelweg

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi''(\vec{r}, t) \stackrel{(366)}{=} \left[\hat{H}_0 - |e|\phi''(\vec{r}, t) \right] \psi''(\vec{r}, t) \stackrel{(372)}{=} \left[\hat{H}_0 + |e|\vec{\mathcal{E}}(t) \cdot \vec{r} \right] \psi''(\vec{r}, t) \quad .\tag{373}$$

De storing

$$\boxed{\hat{V}(t) = -\vec{\mathcal{E}}(t) \cdot \vec{D}(\hat{\vec{r}}) \quad , \quad \vec{D}(\hat{\vec{r}}) = q\hat{\vec{r}} = -|e|\hat{\vec{r}}}\tag{374}$$

herkennen we als een dipoolinteractie. De operator $\vec{D}(\hat{\vec{r}}) = -|e|\hat{\vec{r}}$ wordt dan ook de elektrische dipooloperator van het 1-elektron atoom genoemd. Voorbeelden van deze dipoolbenadering zijn al uitvoerig aan bod gekomen in de werkcollege-opgaven.

In de dipoolbenadering verdwijnt dus het magneetveld. Ook klassiek is dit te begrijpen. Een klassiek elektron ondervindt onder invloed van een elektromagnetisch veld de Lorentz-kracht $\vec{F} = -|e|(\vec{\mathcal{E}} + \vec{v}_e \times \vec{\mathcal{B}})$. Echter, voor monochromatische golven geldt dat $|\vec{\mathcal{B}}|/|\vec{\mathcal{E}}| = 1/c$, zodat het magneetveld verwaarloosbaar is in de Lorentz-kracht als $v_e/c \ll 1$. Voor een 1-elektron atoom geldt $v_e \approx Z\alpha c \approx c(Z/137) \ll c$ voor relatief lichte atomen. In de dipoolbenadering geldt dus klassiek dat $\vec{F} = -|e|\vec{\mathcal{E}}(t) = -\vec{\nabla}V$, in termen van de potentiaal $V = |e|\vec{\mathcal{E}}(t) \cdot \vec{r}$. Dit is inderdaad ook klassiek gezien een dipoolinteractie.

7.3.1 Tijdsafhankelijke storingstheorie voor de dipoolbenadering

Beschouw een monochromatische elektromagnetische storing in de dipoolbenadering:

$$\begin{aligned}\hat{V}(t) &= -\vec{\mathcal{E}}(t) \cdot \vec{D}(\hat{\vec{r}}) \stackrel{(357)}{=} -\mathcal{E}_0(\omega) \vec{\epsilon}(\vec{e}_k) \cdot \vec{D}(\hat{\vec{r}}) \sin(\delta_\omega - \omega t) \\ &= \mathcal{E}_0(\omega) \vec{\epsilon}(\vec{e}_k) \cdot \vec{D}(\hat{\vec{r}}) \frac{\exp(i[\omega t - \delta_\omega]) - \exp(-i[\omega t - \delta_\omega])}{2i} \quad ,\end{aligned}\tag{375}$$

die op tijdstip $t = 0$ wordt aangeschakeld. Dit kan worden omschreven tot

$$\hat{V}(t) \equiv \begin{cases} 0 & \text{voor } t < 0 \\ \hat{A} \exp(i\omega t) + \hat{A}^\dagger \exp(-i\omega t) & \text{voor } t \geq 0 \end{cases} \quad ,$$

$$\text{met } \hat{A} = \mathcal{E}_0(\omega) \vec{\epsilon}(\vec{e}_k) \cdot \vec{D}(\hat{\vec{r}}) \frac{\exp(-i\delta_\omega)}{2i} \quad .\tag{376}$$

Deze storing is precies van de vorm die in §5.2 is behandeld. Voor $t \gg 2\pi/\omega$ vinden we derhalve het volgende op eerste orde in storingstheorie.

Absorptie: bekijk de overgang van een niet-ontaarde begintoestand met energie $E_a^{(0)}$ naar een niet-ontaarde eindtoestand met energie $E_b^{(0)} \approx E_a^{(0)} + \hbar\omega$. De bijbehorende overgangswaarschijnlijkheid wordt op grond van formule (283) gegeven door

$$P_{ba}^{(1)}(t) \approx \frac{2}{\hbar^2} |A_{ba}^\dagger|^2 F(t, \omega_{ba} - \omega) \stackrel{(376)}{=} \frac{\mathcal{E}_0^2(\omega)}{2\hbar^2} |\vec{\epsilon}(\vec{e}_k) \cdot \vec{D}_{ba}(\vec{r})|^2 F(t, \omega_{ba} - \omega)$$

$$\stackrel{(361),(363)}{=} \frac{I(\omega)}{\hbar^2 c \epsilon_0} |\vec{\epsilon}(\vec{e}_k) \cdot \vec{D}_{ba}(\vec{r})|^2 F(t, \omega_{ba} - \omega). \quad (377)$$

Voor incoherente niet-monochromatische straling wordt dit

$$P_{ba}^{(1)}(t) = \frac{|\vec{\epsilon}(\vec{e}_k) \cdot \vec{D}_{ba}(\vec{r})|^2}{\hbar^2 c \epsilon_0} \int_0^\infty d\omega I(\omega) F(t, \omega_{ba} - \omega). \quad (378)$$

Het niet-monochromatische stralingsspectrum voegt zo dus een continuümelement aan de overgang toe, ook als de eindtoestand b zelf niet in het continuüm ligt. Het feitelijke absorptieproces is dan ook niet $a \rightarrow b$, maar $a + \gamma \rightarrow b$ waarbij γ het geabsorbeerde foton aangeeft.

Let wel, zoals in §5.1 is opgemerkt mag t niet te groot worden willen we storingstheorie kunnen gebruiken. Dit kan worden verwezenlijkt door de incoherente stralingsbron kort genoeg te laten aanstaan, maar nog wel zodanig lang dat $2\pi/\omega_{ba}$ in vergelijking zeer kort is. In het rekenvoorbeeld van §7.3 is $2\pi/\omega_{ba} = \lambda/c < 10^{-15}$ sec inderdaad zeer klein. In het algemeen varieert $I(\omega)$ langzaam over het interval $\omega \in (\omega_{ba} - 2\pi/t, \omega_{ba} + 2\pi/t)$. In dat geval kunnen we Fermi's Gouden Regel toepassen:

$$\boxed{W_{ba}^{\text{abs}} = \frac{d}{dt} P_{ba}^{(1)}(t) = \frac{\pi I(\omega_{ba})}{\hbar^2 c \epsilon_0} |\vec{\epsilon}(\vec{e}_k) \cdot \vec{D}_{ba}(\vec{r})|^2}. \quad (379)$$

Voor ongepolariseerde isotrope straling is $\vec{\epsilon}(\vec{e}_k)$ random georiënteerd en moet er voor gelijkblijvende $\omega = \omega_{ba}$ over deze oriëntaties worden gemiddeld:

$$|\vec{\epsilon}(\vec{e}_k) \cdot \vec{D}_{ba}(\vec{r})|^2 \equiv \cos^2(\theta_{\epsilon D}) |\vec{D}_{ba}(\vec{r})|^2 \xrightarrow{\text{gemiddeld}} \overline{\cos^2(\theta_{\epsilon D})} |\vec{D}_{ba}(\vec{r})|^2,$$

$$\text{met } \overline{\cos^2(\theta_{\epsilon D})} = \frac{\int_{-1}^1 d\cos(\theta_{\epsilon D}) \cos^2(\theta_{\epsilon D})}{\int_{-1}^1 d\cos(\theta_{\epsilon D})} = \frac{1}{3}. \quad (380)$$

Deze middeling is het elektromagnetische analogon van de middeling die in §5.1 werd uitgevoerd voor eindtoestanden met dezelfde energie. Aan de hand van de overgangswaarschijnlijkheid per tijdseenheid W_{ba}^{abs} voor de absorptie-overgang $a \rightarrow b$ kunnen we

nu de werkzame doorsnede σ_{ba}^{abs} voor deze absorptie-overgang bepalen. Deze werkzame doorsnede is gelijk aan de geabsorbeerde energie per seconde per atoom in de toestand a gedeeld door de energieflex van het elektromagnetisch veld bij de energie $\hbar\omega_{ba}$:

$$\boxed{\sigma_{ba}^{\text{abs}} = \frac{\hbar\omega_{ba} W_{ba}^{\text{abs}}}{I(\omega_{ba})} = \text{effectief } a \rightarrow b \text{ absorptietrefvlak per atoom in de toestand } a}, \quad (381)$$

waarbij $I(\omega_{ba})/(\hbar\omega_{ba})$ de fotonflux is bij de energie $\hbar\omega_{ba}$.

Gestimuleerde emissie: bekijk nu de omgekeerde (emissie-)overgang $b \rightarrow a$ voor dezelfde twee niet-ontaarde atoomtoestanden. Het voorgaande verhaal herhaalt zich dan met $|A_{ba}^\dagger|^2$ vervangen door $|A_{ab}|^2 = |A_{ab}^*|^2 = |A_{ba}^\dagger|^2$ en $F(t, \omega_{ba} - \omega)$ vervangen door $F(t, \omega_{ab} + \omega)$. Dit resulteert dan in

$$\boxed{W_{ab}^{\text{em}} = W_{ba}^{\text{abs}} \quad \text{en} \quad \sigma_{ab}^{\text{em}} = \sigma_{ba}^{\text{abs}}}. \quad (382)$$

Onder invloed van hetzelfde stralingsveld is het aantal excitatie-overgangen $a \rightarrow b$ per tijdseenheid en per atoom in de atoomtoestand a gelijk aan het aantal omgekeerde overgangen $b \rightarrow a$ per tijdseenheid en per atoom in de atoomtoestand b . Deze symmetrie-eigenschap, die detailed balancing wordt genoemd, speelt een belangrijke rol bij de beschrijving van thermodynamisch evenwicht tussen kwantummechanische systemen (zoals atomen) en gekwantiseerde elektromagnetische straling, zoals in het college Kwantummechanica 3 zal worden gebruikt bij de afleiding van de stralingswet van Planck voor zwarte lichamen.

Voor overgangen naar een ontaarde set eindtoestanden moet de overgangswaarschijnlijkheid per tijdseenheid (en dus ook de werkzame doorsnede) worden gesommeerd over deze verschillende eindtoestanden:

$$W_{ba}^{\text{abs}} \rightarrow \sum_{r=1}^{\alpha_b} W_{b_r a}^{\text{abs}}, \quad W_{ab}^{\text{em}} \rightarrow \sum_{s=1}^{\alpha_a} W_{a_s b}^{\text{em}}, \quad (383)$$

met α_a en α_b de ontaardingsgraden van de atoomtoestanden a en b . Evenzo moet er bij foto-ionisatie overgangen naar een groep eindtoestanden in het continuüm op de gebruikelijke wijze worden geïntegreerd en gemiddeld (zie § 5.1).

De dipoolsomregel: beschouw een ongestoord systeem bestaande uit een deeltje met massa m en lading q dat beweegt onder invloed van een potentiaal $V(\vec{r})$. Neem voor het gemak even aan dat het om een spin-0 deeltje gaat en dat het ongestoorde systeem uitsluitend niet-ontaarde discrete energie-eigenwaarden heeft. Voor zo'n systeem geldt

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}) \\ \Rightarrow \quad [[\hat{x}, \hat{H}_0], \hat{x}] &= 2\hat{x}\hat{H}_0\hat{x} - \hat{H}_0\hat{x}^2 - \hat{x}^2\hat{H}_0 = \frac{i\hbar}{m} [\hat{p}_x, \hat{x}] = \frac{\hbar^2}{m} \hat{1}. \end{aligned} \quad (384)$$

Deze commutatierelatie geldt in feite voor een willekeurig te kiezen Cartesische coördinaat, zoals bijvoorbeeld $\vec{\epsilon}(\vec{e}_k) \cdot \vec{r}$. Voor de genormeerde energie-eigenstoestand $|\psi_a^{(0)}\rangle$ wordt de verwachtingswaarde van deze commutatierelatie gegeven door

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{m} & \equiv \langle \psi_a^{(0)} | [[\hat{x}, \hat{H}_0], \hat{x}] | \psi_a^{(0)} \rangle = \langle \psi_a^{(0)} | (2\hat{x}\hat{H}_0\hat{x} - \hat{H}_0\hat{x}^2 - \hat{x}^2\hat{H}_0) | \psi_a^{(0)} \rangle \\ & \stackrel{(21)}{=} 2 \sum_n \langle \psi_a^{(0)} | \hat{x}\hat{H}_0 | \psi_n^{(0)} \rangle \langle \psi_n^{(0)} | \hat{x} | \psi_a^{(0)} \rangle - 2E_a^{(0)} \sum_n \langle \psi_a^{(0)} | \hat{x} | \psi_n^{(0)} \rangle \langle \psi_n^{(0)} | \hat{x} | \psi_a^{(0)} \rangle \\ & \xrightarrow{x_{an} = x_{na}^*} \text{Thomas-Reiche-Kuhn somregel} : \quad \boxed{\sum_n \omega_{na} |x_{na}|^2 = \frac{\hbar}{2m}}. \quad (385) \end{aligned}$$

Beschouw nu de invloed van een elektromagnetische storing in de dipoolbenadering ten gevolge van incoherente, niet-monochromatische straling met vaste propagatie- en polarisatierichting. De werkzame doorsneden voor absorptie en gestimuleerde emissie voldoen op grond van vergelijkingen (379), (381) en (382) aan de dipoolsomregel

$$\boxed{\sum_{E_b^{(0)} > E_a^{(0)}} \sigma_{ba}^{\text{abs}} - \sum_{E_b^{(0)} < E_a^{(0)}} \sigma_{ba}^{\text{em}} = \sum_b \frac{\pi q^2}{\hbar c \epsilon_0} \omega_{ba} |\vec{\epsilon}(\vec{e}_k) \cdot \vec{r}_{ba}|^2 \stackrel{(385)}{=} \frac{\pi q^2}{2mc\epsilon_0}}. \quad (386)$$

Dit is identiek aan de dipoolsomregel in de klassieke elektrodynamica, zoals het verdwijnen van \hbar in de kwantummechanische uitdrukking al doet vermoeden. Deze dipoolsomregel geldt onafhankelijk van de begintoestand a , de propagatierichting \vec{e}_k en de polarisatierichting $\vec{\epsilon}(\vec{e}_k)$. Voor systemen met ontaarde en/of continue energie-eigenwaarden hoeft alleen de sommatie op overeenkomstige wijze te worden aangepast. Het toevoegen van een eindige spin voor het deeltje verandert niets.

7.3.2 Selectieregels voor discrete dipoolovergangen

Bovenstaande discussie brengt ons tot de volgende voor de spectroscopie fundamentele vraag: *Welke elektrische dipoolovergangen zijn nu eigenlijk toegestaan?*

Beschouw hiertoe de absorptie- en emissie-overgangen tussen de twee discrete ongestoorde energie-eigenstostanden $a = (n, \ell, m_\ell, m_s)$ en $b = (n', \ell', m'_\ell, m'_s)$ van een 1-elektron atoom. Omdat de elektrische dipooloperator spinonafhankelijk is, is de storingsmatrix diagonaal in de spinruimte en zijn alleen overgangen mogelijk met $m'_s = m_s$.

Voor de baanimpulsmomentoperator $\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x$ gelden de volgende nuttige commutatierelaties:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_z, \hat{x}] &= [\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x, \hat{x}] \stackrel{(36)}{=} i\hbar\hat{y} \quad , \quad [\hat{L}_z, \hat{y}] = -i\hbar\hat{x} \quad , \quad [\hat{L}_z, \hat{z}] = 0 \\ \Rightarrow \quad [\hat{L}_z, [\hat{L}_z, \hat{x}]] - \hbar^2\hat{x} &= 0 \quad , \quad [\hat{L}_z, [\hat{L}_z, \hat{y}]] - \hbar^2\hat{y} = 0 \quad , \quad [\hat{L}_z, \hat{z}] = 0. \quad (387) \end{aligned}$$

Aan de hand hiervan kunnen de selectieregels voor het kwantumgetal m_ℓ worden afgeleid:

$$\begin{aligned}
\langle \psi_b | ([\hat{L}_z, [\hat{L}_z, \hat{x}]] - \hbar^2 \hat{x}) | \psi_a \rangle &= \hbar^2 ([m'_\ell - m_\ell]^2 - 1) \langle \psi_b | \hat{x} | \psi_a \rangle = 0 , \\
\langle \psi_b | ([\hat{L}_z, [\hat{L}_z, \hat{y}]] - \hbar^2 \hat{y}) | \psi_a \rangle &= \hbar^2 ([m'_\ell - m_\ell]^2 - 1) \langle \psi_b | \hat{y} | \psi_a \rangle = 0 , \\
\langle \psi_b | [\hat{L}_z, \hat{z}] | \psi_a \rangle &= \hbar (m'_\ell - m_\ell) \langle \psi_b | \hat{z} | \psi_a \rangle = 0 .
\end{aligned} \tag{388}$$

De x - en y -componenten van het elektrisch veld geven aanleiding tot dipoolovergangen met $m'_\ell = m_\ell \pm 1$ en de z -component van het elektrisch veld geeft aanleiding tot dipoolovergangen met $m'_\ell = m_\ell$. Let wel: een overgang treedt pas op als $\langle \psi_b | \hat{r} | \psi_a \rangle \neq \vec{0}$.

De dipooloperator $\propto \hat{r}$ is niet invariant onder willekeurige rotaties en ook niet onder pariteit, zodat het kwantumgetal ℓ niet behouden is bij de dipoolovergangen. Aangezien de operator \hat{r} oneven is onder pariteit en de ongestoorde golffuncties even/oneven zijn onder pariteit als het kwantumgetal ℓ even/oneven is, weten we op grond van de pariteitsselectieregel (124) dat de combinatie $\ell + \ell'$ oneven moet zijn. Om de precieze selectieregels af te leiden maken we gebruik van de volgende commutatierelatie (zonder bewijs):

$$[\hat{L}^2, [\hat{L}^2, \hat{r}]] = 2\hbar^2 (\hat{r} \hat{L}^2 + \hat{L}^2 \hat{r}) . \tag{389}$$

Hieruit volgt:

$$\begin{aligned}
\langle \psi_b | ([\hat{L}^2, [\hat{L}^2, \hat{r}]] - 2\hbar^2 \hat{r} \hat{L}^2 - 2\hbar^2 \hat{L}^2 \hat{r}) | \psi_a \rangle \\
= \hbar^4 ([\ell'(\ell' + 1) - \ell(\ell + 1)]^2 - 2\ell(\ell + 1) - 2\ell'(\ell' + 1)) \langle \psi_b | \hat{r} | \psi_a \rangle \\
= \hbar^4 [(\ell' - \ell)^2 - 1][(\ell' + \ell + 1)^2 - 1] \langle \psi_b | \hat{r} | \psi_a \rangle = \vec{0} ,
\end{aligned} \tag{390}$$

zodat alleen overgangen plaatsvinden naar toestanden met $\ell' = \ell \pm 1 \geq 0$. Dit hangt samen met het feit dat bij een dipoolovergang precies één spin-1 foton wordt geabsorbeerd of geëmitteerd (zie het college Kwantummechanica 3).

Dit resulteert in de volgende dipoolselectieregels:

$$\boxed{|\Delta\ell| = |\ell' - \ell| = 1 \quad , \quad |\Delta m_\ell| = |m'_\ell - m_\ell| = 0, 1 \quad , \quad \Delta m_s = m'_s - m_s = 0} , \tag{391}$$

waarbij de selectieregel $|\Delta m_\ell| = 1$ geldt voor de x - en y -componenten van het elektrisch veld en de selectieregel $\Delta m_\ell = 0$ voor de z -component van het elektrisch veld. Dipoolovergangen die hier niet aan voldoen heten verboden. Het uiterlijke kenmerk van de dipoolselectieregels is dat toegestane dipoolovergangen aanleiding geven tot intense spectraallijnen en verboden dipoolovergangen tot zwakke spectraallijnen. De zwakke spectraallijnen zijn het gevolg van magnetische interacties (bijv. magnetische dipoolinteracties), tweede-orde storingsbijdragen ($\propto \vec{A}'^2$) en interacties met niet-homogene elektrische velden (bijv. elektrische quadropoolinteracties).

7.4 Interacties met constante homogene magneetvelden

Als tweede toepassing beschouwen we een elektromagnetisch veld met $\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) = \vec{0}$ en $\vec{\mathcal{B}}(\vec{r}, t) = \vec{\mathcal{B}}$. Voor de bijbehorende potentialen in de Coulomb-ijk kunnen we dan kiezen:

$$\phi'(\vec{r}, t) = 0 \quad \text{en} \quad \vec{A}'(\vec{r}, t) = \vec{A}'(\vec{r}) = \frac{1}{2} \vec{\mathcal{B}} \times \vec{r}. \quad (392)$$

Bewijs: omdat $\vec{\mathcal{B}}$ constant is geldt automatisch dat $\partial \vec{A}'(\vec{r}) / \partial t = \vec{0}$, zodat het elektrisch veld op grond van vergelijking (352) afwezig is. Verder geldt dat

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot (\vec{\mathcal{B}} \times \vec{r}) &= \vec{r} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{\mathcal{B}}) - \vec{\mathcal{B}} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{r}) = \vec{0}, \\ \vec{\nabla} \times (\vec{\mathcal{B}} \times \vec{r}) &= \vec{\mathcal{B}} (\vec{\nabla} \cdot \vec{r}) + (\vec{r} \cdot \vec{\nabla}) \vec{\mathcal{B}} - (\vec{\mathcal{B}} \cdot \vec{\nabla}) \vec{r} - \vec{r} (\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathcal{B}}) = 2\vec{\mathcal{B}}, \end{aligned}$$

zodat voldaan is aan de Coulomb-condities (351) alsmede aan vergelijking (352) voor een constant homogeen magneetveld $\vec{\mathcal{B}}$.

De elektromagnetische interacties voor een spin-0 deeltje in vergelijking (369) worden dan

$$\begin{aligned} \frac{i\hbar q}{m} \vec{A}'(\vec{r}, t) \cdot \vec{\nabla} &= \frac{i\hbar q}{2m} (\vec{\mathcal{B}} \times \vec{r}) \cdot \vec{\nabla} = \frac{i\hbar q}{2m} \vec{\mathcal{B}} \cdot (\vec{r} \times \vec{\nabla}) = -\frac{q}{2m} \vec{\mathcal{B}} \cdot \hat{L}, \\ \frac{q^2}{2m} \vec{A}'^2(\vec{r}, t) &= \frac{q^2}{8m} (\vec{\mathcal{B}} \times \vec{r})^2 = \frac{q^2}{8m} [\vec{\mathcal{B}}^2 r^2 - (\vec{\mathcal{B}} \cdot \vec{r})^2] \equiv \frac{q^2}{8m} [\mathcal{B}^2 r^2 - (\vec{\mathcal{B}} \cdot \vec{r})^2]. \end{aligned}$$

Voor atomaire systemen kunnen we iets zeggen over de sterkte van deze twee interacties. Stel dat de afmeting van het atomaire systeem d is, dan is de kwadratische term in $\vec{\mathcal{B}}$ van $\mathcal{O}(q^2 d^2 \mathcal{B}^2 / 8m)$ en de lineaire term van $\mathcal{O}(|q| \hbar \mathcal{B} / 2m)$ voor toestanden met baanimpulsmoment kwantumgetal $\ell = \mathcal{O}(1)$. De verhouding van kwadratische en lineaire termen is dan van $\mathcal{O}(|q| d^2 \mathcal{B} / 4\hbar)$. Voor een 1-elektron atoom wordt deze verhouding $\mathcal{O}(|e| a_0^2 \mathcal{B} / 4\hbar) = \mathcal{B} \times \mathcal{O}(10^{-6} \text{ T}^{-1})$. Deze verhouding is dus klein voor magneetvelden die in het laboratorium worden opgewekt [$\mathcal{B}_{\text{max}} = \mathcal{O}(10^3 \text{ T})$ voor pulsmagneten], maar niet voor astrofysische magneetvelden [$\mathcal{B}_{\text{max}} = \mathcal{O}(10^8 \text{ T})$ aan het oppervlak van neutronensterren]. In vele gevallen kan de kwadratische term dan ook verwaarloosd worden ten opzichte van de lineaire term.

De lineaire term beschrijft de interactie $-\hat{\mathcal{M}}_L \cdot \vec{\mathcal{B}}$ tussen het magneetveld en het door het baanimpulsmoment geïnduceerde magnetisch dipoolmoment

$$\boxed{\hat{\mathcal{M}}_L = \frac{q}{2m} \hat{L}} \quad (393)$$

van het deeltje. Uit de Stern–Gerlach experimenten volgt verder dat deeltjes met spin ook nog een interactie van de vorm $-\hat{\mathcal{M}}_S \cdot \vec{\mathcal{B}}$ moeten hebben. Dit is een interactie tussen het magneetveld en het door de spin geïnduceerde intrinsiek magnetisch dipoolmoment

$$\boxed{\hat{\mathcal{M}}_S = -\frac{|e|\hbar}{2m} g \frac{\hat{S}}{\hbar} \equiv -\frac{2\gamma}{\hbar} \hat{S}} \quad (394)$$

van het deeltje. In de niet-relativistische QM komt deze interactie als empirisch uit de lucht vallen. Pas in de context van de relativistische QM wordt de oorsprong van deze interactie duidelijk (zie het college Kwantummechanica 3). Om een paar voorbeelden te geven:

$$\begin{aligned}
\text{elektron } e &: \frac{|e|\hbar}{2m_e} \equiv \mu_B \approx 5.79 \times 10^{-5} \text{ eV T}^{-1} \quad (\text{Bohr-magneton}) , \\
\hat{S} &= \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} , \quad g_e \approx 2 , \\
\text{nucleonen } N &: \frac{|e|\hbar}{2m_N} \equiv \mu_N \approx 3.15 \times 10^{-8} \text{ eV T}^{-1} \quad (\text{kern-magneton}) , \\
\hat{S} &= \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} , \quad g_p \approx -5.59 \text{ (proton)} , \quad g_n \approx 3.83 \text{ (neutron)} . \quad (395)
\end{aligned}$$

Op grond hiervan zien we onmiddellijk dat de magnetische spininteractie van een kerndeeltje veel zwakker is dan de magnetische spininteractie van een elektron, in verband met de extra onderdrukkingsfactor $\mu_N/\mu_B = m_e/m_N = \mathcal{O}(10^{-3})$.

De Schrödinger-vergelijking voor interacties tussen willekeurig sterke homogene magnetevelden $\vec{\mathcal{B}}$ en deeltjes met lading q en massa m ziet er dan als volgt uit:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi'(\vec{r}, t) &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) - \hat{\mathcal{M}} \cdot \vec{\mathcal{B}} + \frac{q^2}{8m} [\mathcal{B}^2 r^2 - (\vec{\mathcal{B}} \cdot \vec{r})^2] \right) \psi'(\vec{r}, t) , \\
\text{met } \hat{\mathcal{M}} &\equiv \hat{\mathcal{M}}_L + \hat{\mathcal{M}}_S . \quad (396)
\end{aligned}$$

7.4.1 Geladen vrije deeltjes in een constant homogeen magnetveld

Als specifiek voorbeeld nemen we aan dat het beschouwde deeltje een vrij elektron is. Om de energie-eigenwaarden van dit systeem te bepalen leggen we de z -as langs het magnetveld. Om optimaal gebruik te kunnen maken van symmetrie-eigenschappen gaan we nu werken met de elektromagnetische potentialen

$$\phi'(\vec{r}, t) = 0 \quad \text{en} \quad \vec{A}'(\vec{r}, t) = \vec{A}'(\vec{r}) = -\mathcal{B}y \vec{e}_x , \quad (397)$$

die op triviale wijze voldoen aan de Coulomb-condities (351) alsmede aan vergelijking (352) voor een constant homogeen magnetveld $\vec{\mathcal{B}} = \mathcal{B} \vec{e}_z$. De Hamilton-operator waarmee we uiteindelijk gaan werken wordt dan

$$\begin{aligned}
\hat{H} &\stackrel{(366)}{=} \frac{1}{2m_e} \left(\hat{p} + |e|\vec{A}'(\vec{r}, t) \right)^2 + 2\omega_L \hat{S}_z = \frac{(\hat{p}_x - 2m_e \omega_L \hat{y})^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m_e} + 2\omega_L \hat{S}_z , \\
\text{met } \omega_L &= \frac{\mu_B \mathcal{B}}{\hbar} = \frac{|e|\mathcal{B}}{2m_e} = \underline{\text{Larmor-frequentie}} . \quad (398)
\end{aligned}$$

Deze Hamilton-operator is invariant onder rotaties rond de z -as in de spinruimte en onder ruimtelijke translaties in de x - en z -richtingen: $[\hat{H}, \hat{S}_z] = [\hat{H}, \hat{p}_x] = [\hat{H}, \hat{p}_z] = 0$. We gaan

derhalve op zoek naar simultane eigenfuncties van \hat{H} , \hat{S}_z , \hat{p}_x en \hat{p}_z . Deze eigenfuncties kunnen in de plaatsrepresentatie worden geschreven als

$$\begin{aligned}\psi_{Kknm_s}(\vec{r}, \sigma) &= \exp(i[xK + zk]) f_n(y) \chi_{\frac{1}{2}, m_s} \quad (K, k \in \mathbb{R}, m_s = \pm \frac{1}{2}), \\ \hat{H} \psi_{Kknm_s}(\vec{r}, \sigma) &= \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + 2m_s \hbar \omega_L + \frac{\hat{p}_y^2}{2m_e} + 2m_e \omega_L^2 \left(\hat{y} - \frac{\hbar K}{2m_e \omega_L} \right)^2 \right] \psi_{Kknm_s}(\vec{r}, \sigma) \\ &= E_{Kknm_s} \psi_{Kknm_s}(\vec{r}, \sigma).\end{aligned}\quad (399)$$

Deze eigenwaardenvergelijking herkennen we onmiddellijk als de eigenwaardenvergelijking voor een lineaire harmonische oscillator met $\omega = 2\omega_L$ en een verschoven evenwichtspositie $y_0(K) = \hbar K / (2m_e \omega_L)$. In termen van de energie-eigenfuncties $\psi_n(v)$ van een lineaire harmonische oscillator bij de energie-eigenwaarden $2\hbar\omega_L(n + \frac{1}{2})$ vinden we

$$\begin{aligned}\psi_{Kknm_s}(\vec{r}, \sigma) &= \exp(i[xK + zk]) \psi_n(y - y_0(K)) \chi_{\frac{1}{2}, m_s}, \\ E_{Kknm_s} &= E_{knm_s} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + 2\hbar\omega_L \left(n + m_s + \frac{1}{2} \right), \\ \text{met } y_0(K) &= \frac{\hbar K}{2m_e \omega_L}, \quad K, k \in \mathbb{R}, \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \quad \text{en} \quad n = 0, 1, \dots.\end{aligned}\quad (400)$$

Deze energieniveaus worden de Landau-niveaus genoemd. Op basis van het kwantumgetal K zijn al deze niveaus ∞ -voudig ontaard. Voor vaste waarden van K en k zijn alle energieniveaus met uitzondering van $E_{k0, -\frac{1}{2}}$ nog steeds tweevoudig ontaard, aangezien $E_{kn\frac{1}{2}} = E_{k, n+1, -\frac{1}{2}}$.

Vraag: *Hoe is dit te rijmen met de klassieke cirkelbeweging van een elektron rond \vec{B} ?*

Bovenstaande eigentoestanden hebben een oscillatorische beweging in de y -richting met de juiste cyclotronfrequentie $\omega = 2\omega_L$, maar de constante kanonieke impuls in de x -richting lijkt het rotatiefeestje te verstoren. De kinematische impuls $m_e v_x$ voldoet dan echter aan de vergelijking $\hbar K = m_e v_x - |e| A'_x = m_e (v_x + \omega y)$, zoals afgeleid in opgave 24 van het werkcollege. Dit komt inderdaad overeen met een superpositie van cirkelbewegingen in het xy -vlak rond de punten (x_0, y_0) , met $y_0 = \hbar K / (m_e \omega)$ en met x_0 willekeurig. Immers, voor een oscillatorische beweging $y(t) = y_0 + C \sin(\omega t)$ in de y -richting wordt de snelheid in de x -richting gegeven door $v_x = dx(t)/dt = \omega [y_0 - y(t)] = -\omega C \sin(\omega t)$, zodat ook in de x -richting een oscillatorische beweging $x(t) = x_0 + C \cos(\omega t)$ plaatsvindt rond een willekeurig punt x_0 . Samen levert dit de vertrouwde cirkelbeweging op die we kennen uit de klassieke theorie.

Op volledig analoge wijze worden de energieniveaus voor willekeurige geladen vrije deeltjes in een constant homogeen magneetveld gegeven door

$$E_{Kknm_s} = E_{knm_s} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{q\hbar\mathcal{B}}{m} \left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{g|e|\hbar\mathcal{B}}{2m} m_s ,$$

met $K, k \in \mathbb{R}$, $m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s$ en $n = 0, 1, \dots$. (401)

7.4.2 Atomen in een zwak constant homogeen magneetveld

Tenslotte beschouwen we de invloed van zwakke homogene magneetvelden $\vec{\mathcal{B}} = \mathcal{B}\vec{e}_z$ op (1-elektron) atomen. In §1.6.6 is het anomale Zeeman-effect behandeld voor 1-elektron atomen inclusief spin–baan koppeling. Als de magneetvelden veel zwakker zijn dan het interne $\mathcal{O}(10\text{ T})$ magneetveld van het atoom ten gevolge van het baanimpulsmoment van het elektron, dan kan storingstheorie in $\mu_B\mathcal{B}$ worden uitgevoerd. Op eerste orde in deze storingstheorie draagt alleen de lineaire interactie uit formule (396) bij. De resulterende kleine magnetische correctie op de fijnstructuursplitsing ziet er dan effectief uit als de eerste-orde storingscorrectie afkomstig van een interactie van de vorm

$$\hat{V}_{\text{perm}} = -\hat{\mathcal{M}}_{\text{perm}} \cdot \vec{\mathcal{B}} \quad , \quad \hat{\mathcal{M}}_{\text{perm}} = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{\vec{J}} . \quad (402)$$

De effectieve operator $\hat{\mathcal{M}}_{\text{perm}}$ beschrijft het permanent magnetisch dipoolmoment van het 1-elektron atoom. De Landé g-factor kan worden uitgedrukt in termen van de atomaire kwantumgetallen ℓ , s en j :

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)} . \quad (403)$$

Ongestoorde atomaire toestanden met een positieve $\vec{\mathcal{M}}_{\text{perm}}$ -component in de richting van het magneetveld ($m_j < 0$) hebben derhalve een lagere magnetische energie dan atomaire toestanden met een negatieve $\vec{\mathcal{M}}_{\text{perm}}$ -component ($m_j > 0$). Bij thermodynamisch evenwicht van 1-elektron atomen in een homogeen magneetveld zitten de meeste atomen derhalve in toestanden met een positieve $\vec{\mathcal{M}}_{\text{perm}}$ -component in de richting van het magneetveld (zie het college Kwantummechanica 3): de magnetische momenten van de atomen worden gedeeltelijk parallel aan het magneetveld uitgelijnd (paramagnetisme). Op orde $\mu_B^2\mathcal{B}^2$ moeten twee effecten worden meegenomen. Allereerst is er de positieve (diamagnetische) bijdrage tot de energie ten gevolge van de kwadratische interactie uit formule (396). Tenslotte is er de tweede-orde storingsbijdrage van de lineaire term, hetgeen negatief (paramagnetisch) is voor de grondtoestand (zie §1.6.5). Deze twee termen spelen een belangrijke rol bij het bepalen van de magnetische eigenschappen van multi-elektron atomen met totale-impulsmoment kwantumgetal $J = 0$. Bij een N -elektron atoom onder

invloed van een zwak homogeen magnetisch veld tellen de individuele magnetische interacties van de elektronen op tot de volledig symmetrische uitdrukking

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{\mu_B}{\hbar} \mathcal{B} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) + \frac{e^2}{8m_e} \mathcal{B}^2 \sum_{j=1}^N (\hat{x}_j^2 + \hat{y}_j^2). \quad (404)$$

Hier is \hat{H}_0 de Hamilton-operator van het atoom in afwezigheid van het magnetisch veld. Verder zijn \hat{L} en \hat{S} de gebruikelijke operatoren behorende bij het totale baanimpulsmoment en de totale spin van de N elektronen. Een atoom dat in een ongestoorde toestand met $L = S = J = 0$ zit zal alleen de diamagnetische bijdrage ondervinden (Langevin, 1905). Dit treedt bijvoorbeeld op bij de grondtoestand van edelgasatomen zoals helium. Als het atoom in een toestand met $J = 0$ zit, dan verdwijnt de storingsbijdrage op $\mathcal{O}(\mu_B \mathcal{B})$ en moeten in het algemeen beide $\mathcal{O}(\mu_B^2 \mathcal{B}^2)$ termen worden meegenomen (Van Vleck, 1929). Bewijs voor het verdwijnen van de $\mathcal{O}(\mu_B \mathcal{B})$ term: stel het ongestoorde atoom zit in de toestand $|\psi_0\rangle$ met $J = 0$. Dan geldt $\hat{J}_x |\psi_0\rangle = \hat{J}_y |\psi_0\rangle = \hat{J}_z |\psi_0\rangle = 0$, immers

$$0 = J(J+1)\hbar^2 \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | \hat{J}^2 | \psi_0 \rangle = \langle \hat{J}_x \psi_0 | \hat{J}_x \psi_0 \rangle + \langle \hat{J}_y \psi_0 | \hat{J}_y \psi_0 \rangle + \langle \hat{J}_z \psi_0 | \hat{J}_z \psi_0 \rangle$$

$$\xrightarrow{\langle \hat{J}_k \psi_0 | \hat{J}_k \psi_0 \rangle \geq 0} \hat{J}_x |\psi_0\rangle = \hat{J}_y |\psi_0\rangle = \hat{J}_z |\psi_0\rangle = 0.$$

Op grond hiervan geldt dan

$$\langle \psi_0 | (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) | \psi_0 \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_0 | [\hat{L}_x + 2\hat{S}_x, \hat{J}_y] | \psi_0 \rangle = 0.$$

De g-factoren van atomaire systemen met $J \neq 0$ kunnen bijvoorbeeld experimenteel worden gemeten door middel van elektron-spin resonantie (ESR). Hierbij wordt aan $\vec{\mathcal{B}}$ een additionele zwakke periodieke component toegevoegd die loodrecht op $\vec{\mathcal{B}}$ staat. Zoals in §5.2 en opgave 20 van het werkcollege is aangetoond zal het zwakke periodieke veld alleen een merkbare invloed op het oorspronkelijke systeem hebben als de bijbehorende frequentie ω in resonantie is met een overgang tussen twee magnetische energieniveaus, oftewel $\omega \approx g \mu_B \mathcal{B} / \hbar = g \omega_L$.

Opmerking: op dezelfde manier kan het magnetisch moment van de kern onderzocht worden door middel van kern-spin resonantie (NMR). Het NMR principe wordt bijvoorbeeld uitgebreid toegepast in de medische wereld in de vorm van “magnetic resonance imaging” (MRI), waarbij het lichaam in kaart wordt gebracht aan de hand van (met name) de kern-spin resonanties van moleculaire waterstofkernen, zoals waterstofkernen in H_2O -moleculen of vetten. Let wel: de magnetische interacties ten gevolge van kernen zijn zeer klein vergeleken bij de magnetische interacties ten gevolge van elektronen, aangezien ze onderdrukt zijn met een extra factor $\mu_N / \mu_B = m_e / m_N = \mathcal{O}(10^{-3})$. Kern-spin resonanties vinden dan ook plaats bij veel lagere frequenties dan elektron-spin resonanties.

A Fourier-reeksen en Fourier-integralen

In dit dictaat wordt op een aantal plaatsen gebruik gemaakt van Fourier-decomposities. De relevante aspecten van deze decomposities worden hier kort op een rijtje gezet.

A.1 Fourier-reeksen

Systemen met een ringvormige structuur en systemen die ruimtelijk ingeperkt zijn laten zich beschrijven in termen van toestandsfuncties met een bepaalde periodiciteit. Beschouw hiertoe een 1-dimensionale functie $f(x)$, waarvoor geldt dat de functie en de ruimtelijke afgeleide stapsgewijs continu zijn op het interval $x \in (-L/2, L/2)$ én waarvoor tevens geldt dat aan de ruimtelijke periodiciteitsconditie $f(x) = f(x+L)$ is voldaan. De Fourier-analyse (zie het college Mechanische Golven) zegt ons dan dat zo'n functie te ontbinden is ten opzichte van een basis van periodieke vlakke golven (Fourier-modes):

$$f_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp(2\pi i n x / L) \equiv \frac{1}{\sqrt{L}} \exp(i k x) \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) . \quad (\text{A.1})$$

Deze functies herkennen we onmiddellijk als impulseigenfuncties bij de gekwantiseerde impulseigenwaarden $\hbar k$. Voor deze basis geldt de orthonormaliteitsrelatie

$$\frac{1}{L} \int_{x_0}^{x_0+L} dx \exp(i x [k - k']) = \delta_{kk'} , \quad (\text{A.2})$$

waarbij x_0 willekeurig te kiezen is. Omdat x meestal op het interval $(-L/2, L/2)$ wordt beschouwd, is het handig om $x_0 = -L/2$ te nemen. Op basis van de volledighedsrelatie bij de periodieke Fourier-modes wordt de Fourier-ontbinding van een periodieke functie $f(x)$ gegeven door de Fourier-reeks

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{A_n}{\sqrt{L}} \exp(2\pi i n x / L) \quad (\text{A.3})$$

$$= \frac{A_0}{\sqrt{L}} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{A_n + A_{-n}}{\sqrt{L}} \cos(2\pi n x / L) + i \frac{A_n - A_{-n}}{\sqrt{L}} \sin(2\pi n x / L) \right]$$

$$\equiv \frac{B_0}{\sqrt{L}} + \sum_{n=1}^{\infty} \sqrt{\frac{2}{L}} \left[B_n \cos(2\pi n x / L) + C_n \sin(2\pi n x / L) \right] , \quad (\text{A.4})$$

met

$$A_n = \frac{1}{\sqrt{L}} \int_{-L/2}^{L/2} dx f(x) \exp(-2\pi i n x / L) . \quad (\text{A.5})$$

A.2 Fourier-integralen

De Fourier-ontbinding van niet-periodieke kwadratisch integreerbare functies wordt verkregen door de continuümlimiet $L \rightarrow \infty$ te nemen in het bovenstaande periodieke geval. Om deze overgang netjes uit te voeren moet er wel voor gezorgd worden dat de basis van vlakke golven nu op een δ -functie genormeerd is. Daarbij maken we gebruik van het feit dat $k = 2\pi n/L$, zodat voor $L \rightarrow \infty$ het k -spectrum oneindig dicht komt te liggen en de n -sommities overgaan in k -integralen:

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \xrightarrow{L \rightarrow \infty} \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk . \quad (\text{A.6})$$

De gezochte basisfuncties zijn de impulseigenfuncties bij de impulseigenwaarden $\hbar k$:

$$f_k(x) = f_n(x) \sqrt{\frac{L}{2\pi}} \stackrel{(\text{A.1})}{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(ikx) \quad (k \in \mathbb{R}) , \quad (\text{A.7})$$

met orthonormaliteitsrelatie

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(ix[k - k']) = \delta(k - k') . \quad (\text{A.8})$$

De Fourier-reeksontwikkeling gaat over in een Fourier-integraal (Fourier-transformatie):

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk A(k) \exp(ikx) \quad \text{en} \quad A(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) \exp(-ikx) . \quad (\text{A.9})$$

A.2.1 Definitie van de δ -functie van Dirac

De δ -functie in vergelijking (A.8) wordt gedefinieerd aan de hand van een willekeurige continue testfunctie $g(x)$:

$$\forall_g g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' g(x') \delta(x - x') . \quad (\text{A.10})$$

Omdat $g(x)$ willekeurig is moet $\delta(x - x')$ verdwijnen voor $x \neq x'$. De piek van $\delta(x - x')$ bij $x = x'$ moet zodanig zijn dat de integraal over $\delta(x - x')$ rond $x = x'$ altijd precies één oplevert. De δ -functie bestaat derhalve alleen als een limiet van een reeks functies die steeds sterker gepiekt zijn rond $x = x'$. Het resultaat van zo'n limietprocedure wordt een distributie genoemd. Een voorbeeld hiervan is de integraal

$$\delta_\epsilon(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \exp(ikx - \epsilon|k|) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{ix + \epsilon} - \frac{1}{ix - \epsilon} \right) = \frac{1}{\pi} \frac{\epsilon}{x^2 + \epsilon^2} \quad (\epsilon > 0) .$$

Voor afnemende ϵ wordt $\delta_\epsilon(x)$ steeds kleiner voor $x \neq 0$, terwijl tegelijkertijd geldt dat

$$\int_{x_1 < 0}^{x_2 > 0} dx \delta_\epsilon(x) \stackrel{v=x/\epsilon}{=} \frac{1}{\pi} \int_{x_1/\epsilon}^{x_2/\epsilon} \frac{dv}{v^2 + 1} = \frac{1}{\pi} \left(\arctan(x_2/\epsilon) - \arctan(x_1/\epsilon) \right) \xrightarrow{\epsilon \downarrow 0} 1 .$$

De volgende representaties voor de δ -functie zullen worden gebruikt in dit dictaat:

$$\delta(x) = \lim_{\epsilon \downarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{\epsilon}{x^2 + \epsilon^2} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \exp(ikx) , \quad (\text{A.11})$$

$$\delta(x) = \lim_{\epsilon \downarrow 0} \frac{\exp(-x^2/\epsilon)}{\sqrt{\pi\epsilon}} , \quad (\text{A.12})$$

$$\delta(x) = \lim_{\epsilon \downarrow 0} \frac{\sin(x/\epsilon)}{\pi x} , \quad (\text{A.13})$$

$$\delta(x) = \lim_{\epsilon \downarrow 0} \frac{\epsilon}{\pi x^2} [1 - \cos(x/\epsilon)] , \quad (\text{A.14})$$

$$\delta(x) = \lim_{\epsilon \downarrow 0} \frac{\theta(x + \epsilon) - \theta(x)}{\epsilon} = \theta'(x) , \quad (\text{A.15})$$

waarbij $\theta(x)$ de gebruikelijke stapfunctie is.

Voor de δ -functie gelden de volgende handige rekenregels:

$$g(x)\delta(x - c) = g(c)\delta(x - c) , \quad (\text{A.16})$$

alsmede

$$\delta(h(x)) = \sum_j \frac{1}{|h'(x_j)|} \delta(x - x_j) \quad \text{voor } h(x_j) = 0 \text{ en } h'(x_j) \neq 0 , \quad (\text{A.17})$$

vooropgesteld dat $h(x)$ voldoende net is rond de wortels van de vergelijking $h(x) = 0$.

In drie dimensies wordt tenslotte de volgende compacte notatie gebruikt:

$$\delta(\vec{r}) \equiv \delta(x)\delta(y)\delta(z) \Rightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \stackrel{(\text{A.11})}{=} \delta(\vec{r}) . \quad (\text{A.18})$$

B Afleiding van de onzekerheidsrelatie

Beschouw de gelijktijdige meting van de dynamische variabelen \mathcal{A} en \mathcal{B} met bijbehorende observabelen \hat{A} en \hat{B} . De meting vindt plaats aan een systeem met genormeerde toestandsfunctie $|\psi\rangle$ en wordt dus gekarakteriseerd door de verwachtingswaarden $\langle \hat{A} \rangle \equiv \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$ en $\langle \hat{B} \rangle \equiv \langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle$, alsmede de kwantummechanische onzekerheden

$$\Delta A \equiv (\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2)^{1/2} \geq 0 \quad \text{en} \quad \Delta B \equiv (\langle \hat{B}^2 \rangle - \langle \hat{B} \rangle^2)^{1/2} \geq 0 . \quad (\text{B.1})$$

Voor $\Delta B \neq 0$ kan de volgende operator worden gedefinieerd:

$$\hat{C} \equiv \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle + i\lambda (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) \quad (\lambda \in \mathbb{R}). \quad (\text{B.2})$$

Uit deze definitie volgt dan de ongelijkheid

$$\forall_{\lambda} 0 \leq \langle \hat{C}\psi | \hat{C}\psi \rangle \stackrel{(4),(12)}{=} \langle \hat{C}^\dagger \hat{C} \rangle \stackrel{\langle \psi | \psi \rangle = 1}{=} (\Delta A)^2 + \lambda^2 (\Delta B)^2 + \lambda \langle i[\hat{A}, \hat{B}] \rangle, \quad (\text{B.3})$$

waarbij $i[\hat{A}, \hat{B}]$ een hermitische operator is. De rechterkant van de vergelijking heeft nu een minimum voor $\lambda = -\frac{1}{2} \langle i[\hat{A}, \hat{B}] \rangle / (\Delta B)^2$ met waarde

$$(\Delta A)^2 - \frac{\langle i[\hat{A}, \hat{B}] \rangle^2}{4(\Delta B)^2} \geq 0 \stackrel{(B.1)}{\implies} (\Delta A)(\Delta B) \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|. \quad (\text{B.4})$$

Dit is precies de onzekerheidsrelatie van Heisenberg zoals geformuleerd in vergelijking (35). Als $\Delta B = 0$ en $\Delta A \neq 0$, dan moet in bovenstaande afleiding overal \hat{A} en \hat{B} worden verwisseld. In het geval $\Delta A = \Delta B = 0$ volgt rechtstreeks uit de ongelijkheid (B.3) dat $\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle = 0$, in overeenstemming met de onzekerheidsrelatie van Heisenberg.

C Nuttige integralen

Exponentiële integralen: met behulp van partiële integratie is voor $n = 0, 1, \dots$ en $\text{Re}(d) > 0$ af te leiden dat

$$\int_0^\infty dx x^n \exp(-x/d) = n! d^n \int_0^\infty dx \exp(-x/d) = n! d^{n+1}. \quad (\text{C.1})$$

Gaussische integralen: met behulp van partiële integratie is voor $n = 0, 1, \dots$ en $d > 0$ af te leiden dat

$$\int_0^\infty dx x^{2n} \exp(-x^2/d^2) = \frac{(2n)!}{n!} \left(\frac{d}{2}\right)^{2n} \int_0^\infty dx \exp(-x^2/d^2) = \sqrt{\pi} \frac{(2n)!}{n!} \left(\frac{d}{2}\right)^{2n+1}, \quad (\text{C.2})$$

$$\int_0^\infty dx x^{2n+1} \exp(-x^2/d^2) = n! d^{2n} \int_0^\infty dx x \exp(-x^2/d^2) = \frac{n!}{2} d^{2n+2}. \quad (\text{C.3})$$

Fase-integralen voor $\alpha, \beta \in \mathbb{R}$:

$$\int_{-\infty}^\infty dx \exp(i\alpha x^2) \exp(i\beta x) = \left(\frac{i\pi}{\alpha}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{\beta^2}{4i\alpha}\right), \quad (\text{C.4})$$

$$\int_{-\infty}^\infty dx \exp(i\beta x) = 2\pi \delta(\beta). \quad (\text{C.5})$$

De hier optredende δ -functie is gedefinieerd in appendix A.

D Impulsmoment en spin: een kort resumé

In deze appendix worden de relevante aspecten van impulsmoment en spin in de kwantummechanica op een rijtje gezet. Dit is een kort resumé van de stof die in het college Kwantummechanica 1 is behandeld.

Impulsmomentoperatoren: de vectoroperator \hat{J} heet een impulsmomentoperator als de componenten \hat{J}_x , \hat{J}_y en \hat{J}_z hermitisch zijn en voldoen aan de commutatierelaties

$$\boxed{[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z \quad (\text{cyclisch}) \quad \Rightarrow \quad \hat{J} \times \hat{J} = i\hbar \hat{J}}. \quad (\text{D.1})$$

Met “(cyclisch)” wordt aangegeven dat de relatie ook geldt voor cyclische permutaties van (x, y, z) . Dit houdt in dat de afzonderlijke componenten van \hat{J} niet commensurabel zijn, hetgeen een puur kwantummechanisch effect is. Verder kunnen we hieruit afleiden dat

$$\hat{J}^2 \equiv \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \quad (\text{D.2})$$

commuteert met alle componenten van \hat{J} , oftewel

$$\boxed{[\hat{J}^2, \hat{J}] = 0}. \quad (\text{D.3})$$

Bewijs: $[\hat{J}^2, \hat{J}_x] \stackrel{(33)}{=} [\hat{J}_x^2, \hat{J}_x] + \hat{J}_y [\hat{J}_y, \hat{J}_x] + [\hat{J}_y, \hat{J}_x] \hat{J}_y + \hat{J}_z [\hat{J}_z, \hat{J}_x] + [\hat{J}_z, \hat{J}_x] \hat{J}_z$
 $\stackrel{(D.1)}{=} -i\hbar (\hat{J}_y \hat{J}_z + \hat{J}_z \hat{J}_y) + i\hbar (\hat{J}_z \hat{J}_y + \hat{J}_y \hat{J}_z) = 0.$

De bewijzen voor \hat{J}_y en \hat{J}_z gaan volledig analoog.

Dit betekent automatisch dat er een simultane set eigenfuncties $\{|jm_j\rangle\}$ van \hat{J}^2 en \hat{J}_z moet bestaan. Voor deze eigenfuncties geldt het volgende:

$$\boxed{\begin{aligned} \hat{J}^2 |jm_j\rangle &\equiv j(j+1)\hbar^2 |jm_j\rangle \quad , \quad \hat{J}_z |jm_j\rangle \equiv m_j \hbar |jm_j\rangle \quad , \\ j &= 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots = \underline{\text{impulsmoment kwantumgetal}} \quad , \\ m_j &= -j, -j+1, \dots, j-1, j = \underline{\text{magnetisch kwantumgetal}} \quad . \end{aligned}} \quad (\text{D.4})$$

De mogelijke meetresultaten van \hat{J}^2 en \hat{J}_z zijn dus gekwantiseerd.

Bewijs: voer de zogenaamde “raising” en “lowering” operatoren

$$\boxed{\hat{J}_+ \equiv \hat{J}_x + i\hat{J}_y \quad \text{en} \quad \hat{J}_- \equiv \hat{J}_x - i\hat{J}_y = \hat{J}_+^\dagger} \quad (\text{D.5})$$

in, alsmede de toestanden $|\phi_\pm\rangle \equiv \hat{J}_\pm |jm_j\rangle$. Met behulp van de identiteiten

$$\hat{J}_\mp \hat{J}_\pm = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 \pm i[\hat{J}_x, \hat{J}_y] \stackrel{(D.1), (D.2)}{=} \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 \mp \hbar \hat{J}_z \quad \text{en} \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] \stackrel{(D.1)}{=} \pm \hbar \hat{J}_\pm$$

vinden we het volgende voor de toestanden $|\phi_{\pm}\rangle$:

$$0 \leq \langle \phi_{\pm} | \phi_{\pm} \rangle = \langle jm_j | \hat{J}_{\mp} \hat{J}_{\pm} | jm_j \rangle = \hbar^2 [j(j+1) - m_j(m_j \pm 1)] \langle jm_j | jm_j \rangle ,$$

$$\hat{J}_z |\phi_{\pm}\rangle = \hat{J}_z \hat{J}_{\pm} |jm_j\rangle = \hat{J}_{\pm} (\hat{J}_z \pm \hbar) |jm_j\rangle = (m_j \pm 1)\hbar |\phi_{\pm}\rangle .$$

Uit de eerste ongelijkheid leiden we af dat $|m_j| \leq j$. Op grond van de tweede identiteit geldt verder dat het kwantumgetal m_j in stappen van 1 verhoogd (verlaagd) kan worden door telkens \hat{J}_+ (\hat{J}_-) op de eigentoestand $|jm_j\rangle$ te laten werken. Om een conflict met de eis $\langle \phi_{\pm} | \phi_{\pm} \rangle \geq 0$ te voorkomen moet deze reeks aan de bovenkant stoppen omdat $|\phi_+\rangle$ verdwijnt en aan de onderkant omdat $|\phi_-\rangle$ verdwijnt. Dit legt dan het spectrum in vergelijking (D.4) volledig vast.

D.1 Baanimpulsmoment in de kwantummechanica

Een voorbeeld van zo'n impulsmomentoperator is de baanimpulsmomentoperator

$$\boxed{\hat{\vec{L}} \equiv \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}} . \quad (\text{D.6})$$

Bewijs: $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] \stackrel{(33),(36)}{=} -i\hbar \hat{y}\hat{p}_x + i\hbar \hat{p}_y \hat{x} \stackrel{(D.6)}{=} i\hbar \hat{L}_z$ (cyclisch).

In de plaatsrepresentatie wordt dit dus $\hat{\vec{L}} \xrightarrow{\text{plaatsrepr.}} -i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla}$. Om de eigenfuncties in de plaatsrepresentatie te beschrijven gaan we over op bolcoördinaten:

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad , \quad y = r \sin \theta \sin \phi \quad , \quad z = r \cos \theta \quad ,$$

$$\text{met } r \in [0, \infty) \quad , \quad \theta \in [0, \pi] \quad , \quad \phi \in [0, 2\pi] . \quad (\text{D.7})$$

Voor een golffunctie $\psi(r)$ die niet afhangt van de hoeken θ en ϕ geldt dan het volgende:

$$\hat{\vec{L}} \psi(r) = -i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla} \psi(r) = -i\hbar \vec{r} \times \frac{\vec{r}}{r} \frac{d\psi(r)}{dr} = 0 ,$$

zodat de componenten van de baanimpulsmomentoperator uitsluitend werken op het hoekgedeelte van een golffunctie. Dit houdt automatisch in dat een golffunctie $\psi(r)$ een simultane eigenfunctie is van $\hat{\vec{L}}$ en $\hat{\vec{L}}^2$ bij de eigenwaarden 0. Als \hat{r} de operator is die een golffunctie in de plaatsrepresentatie vermenigvuldigt met r , dan geldt dus dat

$$\boxed{[\hat{\vec{L}}, \hat{r}] = 0} . \quad (\text{D.8})$$

Op grond hiervan beperken we de analyse van de simultane eigenfuncties van $\hat{\vec{L}}^2$ en \hat{L}_z tot de ruimtelijke hoekvariabelen. Voor de genormeerde set simultane eigenfuncties $Y_{\ell, m_{\ell}}(\theta, \phi)$ geldt het volgende:

$$\boxed{\begin{aligned} \hat{\vec{L}}^2 Y_{\ell, m_{\ell}}(\theta, \phi) &= \ell(\ell+1)\hbar^2 Y_{\ell, m_{\ell}}(\theta, \phi) & (\ell = 0, 1, \dots) , \\ \hat{L}_z Y_{\ell, m_{\ell}}(\theta, \phi) &= m_{\ell}\hbar Y_{\ell, m_{\ell}}(\theta, \phi) & (m_{\ell} = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell) \end{aligned}} . \quad (\text{D.9})$$

Deze eigenfuncties, die bolfuncties worden genoemd, zijn volledig gespecificeerd door de kwantumgetallen ℓ en m_ℓ (d.w.z. dat er geen verdere ontaarding is in de hoekvariabelen). Het baanimpulsmoment kwantumgetal ℓ neemt alleen geheeltallige waarden aan. Dit is het gevolg van het feit dat een ruimtelijke golffunctie slechts één waarde heeft in een gegeven ruimtelijk punt, oftewel een ruimtelijke golffunctie is enkelvoudig (zie §1.6.3). In termen van de ruimtehoek-integratie

$$\int d\Omega \equiv \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta = \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d\cos \theta \quad (\text{D.10})$$

worden de orthonormaliteits- en volledigheidrelaties voor de bolfuncties gegeven door

$$\boxed{\int d\Omega Y_{\ell', m_{\ell'}}^*(\theta, \phi) Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \phi) = \delta_{\ell\ell'} \delta_{m_\ell m_{\ell'}}}, \quad (\text{D.11})$$

$$\boxed{\sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m_\ell=-\ell}^{\ell} Y_{\ell, m_\ell}^*(\theta', \phi') Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \phi) = \delta(\phi - \phi') \delta(\cos \theta - \cos \theta') \equiv \delta(\Omega - \Omega')}. \quad (\text{D.12})$$

Een willekeurige functie $f(\theta, \phi)$ in de hoekvariabelen is derhalve te schrijven als

$$f(\theta, \phi) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m_\ell=-\ell}^{\ell} a_{\ell, m_\ell} Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \phi) \quad , \quad a_{\ell, m_\ell} = \int d\Omega Y_{\ell, m_\ell}^*(\theta, \phi) f(\theta, \phi) . \quad (\text{D.13})$$

Onder pariteit transformeren de bolcoördinaten overeenkomstig

$$r, \theta, \phi \xrightarrow{\text{pariteit}} r, \pi - \theta, \phi + \pi \quad (\text{D.14})$$

en hebben de bolfuncties de volgende transformatie-eigenschap:

$$\boxed{Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \phi) \xrightarrow{\text{pariteit}} Y_{\ell, m_\ell}(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^\ell Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \phi)}. \quad (\text{D.15})$$

Dus Y_{ℓ, m_ℓ} heeft even/oneven pariteit als ℓ even/oneven is.

D.2 Spin: het intrinsiek impulsmoment

De spin van een “elementair” deeltje is een intrinsieke definiërende eigenschap van dat deeltje. Het volgt uit het relativiteitsprincipe in de relativistische QM (zie het college Kwantummechanica 3), hetgeen zegt dat alle inertiaalsystemen fysisch gezien equivalent zijn. Rotaties in de plaatsruimte worden op die manier vergezeld van een compenserende verandering in de ruimte opgespannen door de intrinsieke (d.w.z. niet-ruimtelijke) vrijheidsgraden van het systeem, zodanig dat de relativistische golfvergelijking precies dezelfde vorm heeft in beide inertiaalstelsels. In de niet-relativistische QM manifesteert de spin van een

deeltje zich via een mysterieuze additionele interactie $\propto \vec{\mathcal{B}} \cdot \hat{\vec{S}}$ met een constant magneetveld $\vec{\mathcal{B}}$. Uit de Stern–Gerlach experimenten volgt dat de spinoperator $\hat{\vec{S}}$ commuteert met de kanonieke plaats/impulsoperatoren en dat $\hat{\vec{S}}$ gekwantiseerde eigenwaarden heeft in de richting van het magneetveld, hetgeen als expliciet ruimtelijke richting gevoelig is voor rotaties in de plaatsruimte. De spinoperator heeft dus de eigenschappen van een impulsmomentoperator en voldoet derhalve aan de commutatierelaties (D.1), zoals je zou verwachten op grond van het relativistische verband met de rotaties in de plaatsruimte. De eigenwaarden van de commuterende observabelen \hat{S}^2 en \hat{S}_z worden gekarakteriseerd door de spin $s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$ en het magnetisch spinkwantumgetal $m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s$. Het fundamentele verschil met het baanimpulsmoment kwantumgetal ℓ is dat de spin s van een deeltje een vaste (definiërende) eigenschap is. Hoe dat precies in zijn werk gaat zal pas duidelijk worden met behulp van de relativistische QM. Op dit moment nemen we alles wat met spin te maken heeft simpelweg aan als empirische feiten. Omdat voor een gegeven deeltje de spin s dus vast ligt kunnen we een vaste $(2s+1)$ -dimensionale spinruimte (gelabeld door de spinvariabele $\sigma = m_s$) toekennen aan deze additionele intrinsieke vrijheidsgraden. In de plaatsrepresentatie ziet dit er als volgt uit:

$$\boxed{\text{spin } 0 : \psi(\vec{r}, t) \rightarrow \text{spin } s : \psi(\vec{r}, \sigma, t) = \sum_{m_s = -s}^s \psi_{m_s}(\vec{r}, t) \chi_{s, m_s} \equiv \begin{pmatrix} \psi_{+s}(\vec{r}, t) \\ \vdots \\ \psi_{-s}(\vec{r}, t) \end{pmatrix}}, \quad (\text{D.16})$$

waarbij de spinvectoren (spinkets) χ_{s, m_s} een basis vormen van de $(2s+1)$ -dimensionale spinruimte. De componenten van de spinoperator $\hat{\vec{S}}$ werken als $(2s+1) \times (2s+1)$ matrices op deze spinruimte. Voor de basisvectoren χ_{s, m_s} , alsmede de bijbehorende rijvectoren (spinbra's) χ_{s, m_s}^\dagger , geldt

$$\boxed{\hat{S}^2 \chi_{s, m_s} = s(s+1)\hbar^2 \chi_{s, m_s} \quad , \quad \hat{S}_z \chi_{s, m_s} = m_s \hbar \chi_{s, m_s} \quad \text{en} \quad \chi_{s, m'_s}^\dagger \chi_{s, m_s} = \delta_{m_s m'_s}}. \quad (\text{D.17})$$

Een genormeerde toestand van een spin- s deeltje moet derhalve voldoen aan

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle \stackrel{(\text{D.16})}{=} \sum_{m_s, m'_s = -s}^s \chi_{s, m'_s}^\dagger \chi_{s, m_s} \int d\vec{r} \psi_{m'_s}^*(\vec{r}, t) \psi_{m_s}(\vec{r}, t) = \sum_{m_s = -s}^s \int d\vec{r} |\psi_{m_s}(\vec{r}, t)|^2 = 1 .$$

De bijbehorende waarschijnlijkheidsinterpretatie van de golffuncties wordt dan

$$\begin{aligned} |\psi_{m_s}(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} &= \text{waarschijnlijkheid om het deeltje in het volume-element } d\vec{r} \text{ rond} \\ &\quad \vec{r} \text{ te vinden op tijdstip } t \text{ met spincomponent } m_s \hbar \text{ langs de } z\text{-as ,} \\ \int d\vec{r} |\psi_{m_s}(\vec{r}, t)|^2 &= \text{waarschijnlijkheid dat het deeltje een spincomponent } m_s \hbar \text{ langs} \\ &\quad \text{de } z\text{-as heeft op tijdstip } t . \end{aligned}$$

Spinonafhankelijke Hamilton-operatoren: als de Hamilton-operator van het systeem niet afhangt van de spin van het beschouwde deeltje, dan mag de \vec{r} - en t -afhankelijkheid buiten beschouwing worden gelaten in de spinruimte. De spintoestand van het deeltje kan dus simpelweg worden beschreven door de spinvector

$$\chi_s = \sum_{m_s=-s}^s a_{m_s} \chi_{s,m_s} , \quad (\text{D.18})$$

met normering

$$\chi_s^\dagger \chi_s = \sum_{m_s, m'_s=-s}^s \chi_{s,m'_s}^\dagger \chi_{s,m_s} a_{m'_s}^* a_{m_s} \stackrel{(\text{D.17})}{=} \sum_{m_s=-s}^s |a_{m_s}|^2 = 1 . \quad (\text{D.19})$$

De coëfficiënt a_{m_s} is dan de waarschijnlijkheidsamplitude om het deeltje in de basispin-toestand χ_{s,m_s} te vinden. De totale golf functie van het systeem voldoet dan in de plaats-representatie aan

$$\psi(\vec{r}, \sigma, t) = \psi(\vec{r}, t) \chi_s \quad , \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t) . \quad (\text{D.20})$$

D.3 De spinruimte voor spin-1/2 deeltjes

Omdat de kwantummechanica wordt overspoeld met spin-1/2 deeltjes (zoals elektronen, nucleonen, etc.) zetten we de eigenschappen van de spin-1/2 spinruimte even apart op een rijtje. De relevante spin-kwantumgetallen zijn $s = 1/2$ en $m_s = \pm 1/2$, hetgeen leidt tot een 2-dimensionale spinruimte opgespannen door de basisvectoren

$$\chi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{en} \quad \chi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} . \quad (\text{D.21})$$

De spinoperator \hat{S} kan als volgt worden geschreven in termen van 2×2 matrices:

$$\boxed{\hat{S} \equiv \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \stackrel{(\text{D.1})}{\longrightarrow} \sigma_k = \sigma_k^\dagger \quad (k = x, y, z) \quad , \quad [\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z \quad (\text{cyclisch})} . \quad (\text{D.22})$$

Omdat de drie matrices σ_k eigenwaarden ± 1 moeten hebben, moeten ze voldoen aan $\text{Tr}(\sigma_k) = 0$ en $\det(\sigma_k) = -1$. Tevens ligt σ_z vast omdat bovenstaande basisvectoren $\chi_{\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}}$ eigenvectoren van σ_z moeten zijn bij de eigenwaarden ± 1 . Een oplossing die aan alle eisen voldoet wordt gegeven door de Pauli-spinmatrices

$$\boxed{\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \text{en} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}} . \quad (\text{D.23})$$

Als we de eenheidsmatrix in de spinruimte aanduiden met I , dan gelden de volgende additionele eigenschappen voor deze Pauli-spinmatrices:

$$\boxed{\sigma_k^2 = I \quad (k = x, y, z) \quad \text{en} \quad \sigma_x \sigma_y = -\sigma_y \sigma_x = i\sigma_z \quad (\text{cyclisch})} . \quad (\text{D.24})$$

Omdat de spinruimte 2-dimensionaal is zal de meest algemene spin-1/2 operator \hat{A}^{spin} in de spinruimte worden gegeven door een 2×2 matrix

$$\boxed{\hat{A}^{\text{spin}} = \hat{A}_0 I + \hat{A}_x \sigma_x + \hat{A}_y \sigma_y + \hat{A}_z \sigma_z \equiv \hat{A}_0 I + \hat{\vec{A}} \cdot \vec{\sigma}}, \quad (\text{D.25})$$

waarbij \hat{A}_0 en $\hat{\vec{A}}$ spinonafhankelijke operatoren zijn. Deze decompositie van een willekeurige spinoperator volgt rechtstreeks uit het feit dat de matrices I en $\vec{\sigma}$ een basis van 2×2 matrices vormen.

D.4 Optellen van impulsmomenten

Een deeltje met spin geeft dus aanleiding tot twee typen van impulsmomentoperatoren: de spinoperator \hat{S} en de baanimpulsmomentoperator \hat{L} . De operator $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ heet dan de totale-impulsmomentoperator van het deeltje. Aangezien \hat{L} alleen werkt op de ruimtelijke hoekvariabelen en \hat{S} alleen op de spinvariabelen, moeten beide vectoroperatoren commuteren:

$$\boxed{[\hat{L}_k, \hat{S}_l] = 0 \quad (k, l = x, y, z)}, \quad (\text{D.26})$$

en voldoet \hat{J} automatisch aan de commutatierelaties (D.1) van een impulsmomentoperator. De simultane eigenwaarden van \hat{J}^2 en \hat{J}_z worden gegeven door (D.4), waarbij het totale-impulsmoment kwantumgetal j de volgende waarden kan doorlopen:

$$\boxed{j = |\ell - s|, |\ell - s| + 1, \dots, \ell + s - 1, \ell + s}. \quad (\text{D.27})$$

Voorbeeld: beschouw een deeltje met spin 1/2. In dat geval doorloopt het totale-impulsmoment kwantumgetal de waarden $j = 1/2$ als $\ell = 0$ en $j = \ell \pm 1/2$ als $\ell \neq 0$.

Op dezelfde wijze kunnen de impulsmomenten van meerdere deeltjes bij elkaar worden opgeteld. Hierbij wordt gebruik gemaakt van het feit dat operatoren die betrekking hebben op verschillende deeltjes onderling commuteren. Zo wordt de totale-impulsmomentoperator van een N -deeltjessysteem gegeven door

$$\hat{J} = \sum_{k=1}^N \hat{J}_k = \sum_{k=1}^N (\hat{L}_k + \hat{S}_k) \equiv \hat{L} + \hat{S}. \quad (\text{D.28})$$

Voorbeeld: beschouw een 2-deeltjessysteem. Dan geldt $\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$ en heeft het kwantumgetal j het bereik $j = |j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2$. De zogenaamde Clebsch–Gordan coëfficiënten $\langle j_1 j_2 m_{j_1} m_{j_2} | j m_j \rangle$ beschrijven de basisovergang van de set eigenfuncties $\{|j m_j\rangle\}$ van \hat{J}^2 en \hat{J}_z naar de set eigenfuncties $\{|j_1 j_2 m_{j_1} m_{j_2}\rangle\}$ van $\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{1z}$ en \hat{J}_{2z} .

E Tijdsafhankelijke storingsreeksen

Beschouw het tijdsafhankelijke energie-eigenwaardenprobleem

$$\hat{H}|\psi_{nr}\rangle \equiv (\hat{H}_0 + \hat{V})|\psi_{nr}\rangle = E_{nr}|\psi_{nr}\rangle, \quad (\text{E.1})$$

waarbij $\hat{V} = \lambda\hat{H}_1$ zodanig zwak is dat de volgende expansie kan worden uitgevoerd:

$$\boxed{\begin{aligned} E_{nr} &= E_n^{(0)} + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j E_{nr}^{(j)} \equiv E_n^{(0)} + \sum_{j=1}^{\infty} \Delta E_{nr}^{(j)} \equiv E_n^{(0)} + \Delta E_{nr}, \\ |\psi_{nr}\rangle &= |\chi_{nr}^{(0)}\rangle + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j |\psi_{nr}^{(j)}\rangle \quad (j = \text{orde van de expansieterm}). \end{aligned}} \quad (\text{E.2})$$

De ongestoorde energie-eigenfuncties $\{|\chi_{nr}^{(0)}\rangle, r = 1, \dots, \alpha_n\}$ vormen een orthonormale basis van oplossingen van de eigenwaardenvergelijking

$$(E_n^{(0)} - \hat{H}_0)|\chi_{nr}^{(0)}\rangle = 0. \quad (\text{E.3})$$

De storingsreeksen (E.2) kunnen uit twee basisvergelijkingen worden afgeleid.

1. De vergelijking waar het allemaal om gaat is

$$\hat{H}|\psi_{nr}\rangle = E_{nr}|\psi_{nr}\rangle \xrightarrow{(\text{E.1}), (\text{E.2})} (E_n^{(0)} - \hat{H}_0)|\psi_{nr}\rangle = (\hat{V} - \Delta E_{nr})|\psi_{nr}\rangle, \quad (\text{E.4})$$

waarbij zowel \hat{V} als ΔE_{nr} tenminste eerste orde zijn in λ . We zouden nu graag gebruik willen maken van de inverse van de operator $(E_n^{(0)} - \hat{H}_0)$ om zo $|\psi_{nr}\rangle$ uit te kunnen drukken in termen die formeel van hogere orde zijn in de storingsreeks. Echter, deze inverse bestaat natuurlijk niet in de eigenruimte van \hat{H}_0 bij de eigenwaarde $E_n^{(0)}$ die wordt opgespannen door $\{|\chi_{nr}^{(0)}\rangle, r = 1, \dots, \alpha_n\}$. In de eigenruimten die hier loodrecht op staan, opgespannen door $\{|\psi_{ks}^{(0)}\rangle, s = 1, \dots, \alpha_k \text{ en } k \neq n\}$, heeft de operator $(E_n^{(0)} - \hat{H}_0)$ wel een inverse. Deze wordt in spectrale vorm gegeven door

$$“(E_n^{(0)} - \hat{H}_0)^{-1}” = \sum_{k \neq n} \sum_{s=1}^{\alpha_k} (E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^{-1} |\psi_{ks}^{(0)}\rangle \langle \psi_{ks}^{(0)}|, \quad (\text{E.5})$$

waarbij met de sommaties impliciet wordt bedoeld dat geïntegreerd moet worden over continue stukken van het ongestoorde eigenwaardenspectrum. De oplossing van vergelijking (E.4) met randvoorwaarde $\lim_{\lambda \rightarrow 0} |\psi_{nr}\rangle = |\chi_{nr}^{(0)}\rangle$ kan dan in de volgende vorm worden gegoten:

$$|\psi_{nr}\rangle = \frac{1}{\sqrt{Z_{nr}(\lambda)}} |\chi_{nr}^{(0)}\rangle + \sum_{k \neq n} \sum_{s=1}^{\alpha_k} (E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^{-1} |\psi_{ks}^{(0)}\rangle \langle \psi_{ks}^{(0)}| (\hat{V} - \Delta E_{nr})|\psi_{nr}\rangle. \quad (\text{E.6})$$

De eerste term in (E.6) is de component van $|\psi_{nr}\rangle$ binnen de eigenruimte van \hat{H}_0 bij de eigenwaarde $E_n^{(0)}$. De positieve reële factor $Z_{nr}^{-1/2}(\lambda) = \langle \chi_{nr}^{(0)}|\psi_{nr}\rangle$ wordt de

golffunctie-renormalisatiefactor genoemd, aangezien deze factor verantwoordelijk zal zijn voor het op één normeren van de eigenfunctie $|\psi_{nr}\rangle$. De tweede term in (E.6) staat loodrecht op de eigenruimte van \hat{H}_0 bij de eigenwaarde $E_n^{(0)}$ en is verantwoordelijk voor het feit dat $Z_{nr}(\lambda) \neq 1$. Deze term is tenminste eerste orde in λ en kan als startpunt worden gebruikt om nogmaals vergelijking (E.6) in te vullen. Door dit procédé te herhalen kan de volledige storingsreeks voor $|\psi_{nr}\rangle$ worden gevonden:

$$\begin{aligned} \sqrt{Z_{nr}(\lambda)} |\psi_{nr}\rangle &\stackrel{(E.6)}{=} |\chi_{nr}^{(0)}\rangle + \sum_{k \neq n} \sum_{s=1}^{\alpha_k} \frac{\langle \psi_{ks}^{(0)} | \hat{V} | \chi_{nr}^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\psi_{ks}^{(0)}\rangle \\ &+ \sum_{k,l \neq n} \sum_{s=1}^{\alpha_k} \sum_{t=1}^{\alpha_l} \frac{\langle \psi_{ks}^{(0)} | (\hat{V} - \Delta E_{nr}) | \psi_{lt}^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \frac{\langle \psi_{lt}^{(0)} | \hat{V} | \chi_{nr}^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}} |\psi_{ks}^{(0)}\rangle + \dots, \end{aligned} \quad (E.7)$$

gebruik makende van $\langle \psi_{k \neq n, s}^{(0)} | (\hat{V} - \Delta E_{nr}) | \chi_{nr}^{(0)} \rangle \stackrel{\text{orth.}}{=} \langle \psi_{k \neq n, s}^{(0)} | \hat{V} | \chi_{nr}^{(0)} \rangle$. Vanwege deze expliciete factor \hat{V} hoeft de energie-eigenwaarde E_{nr} slechts bekend te zijn tot op orde λ^{j-1} om de energie-eigenfunctie tot op orde λ^j te kunnen bepalen.

2. Op grond van $\sqrt{Z_{nr}(\lambda)} \langle \chi_{nr}^{(0)} | \psi_{nr} \rangle = 1$ geldt verder voor de energie-eigenwaarde dat

$$\begin{aligned} \Delta E_{nr} &\stackrel{(E.2)}{=} E_{nr} - E_n^{(0)} = (E_{nr} - E_n^{(0)}) \sqrt{Z_{nr}(\lambda)} \langle \chi_{nr}^{(0)} | \psi_{nr} \rangle \\ &\stackrel{(E.1), (E.3)}{=} \sqrt{Z_{nr}(\lambda)} \langle \chi_{nr}^{(0)} | (\hat{H} - \hat{H}_0) | \psi_{nr} \rangle \stackrel{(E.1)}{=} \sqrt{Z_{nr}(\lambda)} \langle \chi_{nr}^{(0)} | \hat{V} | \psi_{nr} \rangle, \end{aligned} \quad (E.8)$$

waarin (E.7) kan worden ingevuld. Ook hier komt een expliciete factor \hat{V} voor, zodat nu ook het omgekeerde geldt: de energie-eigenfunctie $|\psi_{nr}\rangle$ hoeft slechts bekend te zijn tot op orde λ^{j-1} om de energie-eigenwaarde tot op orde λ^j te kunnen bepalen.

Dit betekent dat de uitdrukkingen (E.7) en (E.8) orde voor orde in elkaar te schuiven zijn, met de storingsreeksen (130) en (131) als resultaat. De golffunctie-renormalisatiefactor zal hierbij pas op tweede orde in storingstheorie tot $|\psi_{nr}\rangle$ bijdragen aangezien

$$Z_{nr}(\lambda) = Z_{nr}(\lambda) \langle \psi_{nr} | \psi_{nr} \rangle \stackrel{(E.7)}{=} 1 + \sum_{k \neq n} \sum_{s=1}^{\alpha_k} \frac{|\langle \psi_{ks}^{(0)} | \hat{V} | \chi_{nr}^{(0)} \rangle|^2}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} + \dots \quad (E.9)$$

Voor $s \neq r$ moet de volgende convergentieconditie gelden als $E_n^{(0)}$ ontaard is:

$$\begin{aligned} \lim_{\lambda \rightarrow 0} |\psi_{nr}\rangle &= |\chi_{nr}^{(0)}\rangle \quad \perp \quad \lim_{\lambda \rightarrow 0} |\psi_{ns}\rangle = |\chi_{ns}^{(0)}\rangle \\ \Rightarrow \langle \chi_{ns}^{(0)} | \hat{V} | \psi_{nr} \rangle &= \langle \chi_{ns}^{(0)} | (\hat{H} - \hat{H}_0) | \psi_{nr} \rangle = (E_{nr} - E_n^{(0)}) \langle \chi_{ns}^{(0)} | \psi_{nr} \rangle \stackrel{(E.7)}{=} 0. \end{aligned} \quad (E.10)$$

Dit moet op elke orde in storingstheorie gelden. Voor de eerste-orde term in \hat{V} vinden we dan dat $\langle \chi_{n, s \neq r}^{(0)} | \hat{V} | \chi_{nr}^{(0)} \rangle = 0$, hetgeen inhoudt dat de storingsmatrix diagonaal moet zijn ten opzichte van de correcte ongestoorde energie-eigenfuncties $\{|\chi_{nr}^{(0)}\rangle, r = 1, \dots, \alpha_n\}$.

F De variatiemethode

Beschouw een systeem met Hamilton-operator \hat{H} . Stel \hat{H} heeft eigenwaarden $\{E_k\}$ en bijbehorende orthonormale set eigenfuncties $\{|\psi_k\rangle\}$, zodanig dat er in ieder geval één gebonden toestand $|\psi_n\rangle$ is met discrete energie-eigenwaarde E_n . Voer dan de volgende functionaal in:

$$E[\phi] = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \langle \hat{H} \rangle_\phi, \quad |\phi\rangle = \text{willekeurige normeerbare toestandsfunctie}. \quad (\text{F.1})$$

Voor $|\phi\rangle = |\psi_n\rangle$, hetgeen als gebonden toestand inderdaad normeerbaar is, levert deze functionaal de eigenwaarde E_n op. De vraag is nu hoe we deze eigenfunctie $|\psi_n\rangle$ kunnen vinden. Beschouw daartoe de infinitesimale variatie

$$|\phi\rangle \rightarrow |\phi\rangle + |\delta\phi\rangle$$

rond de toestandsfunctie $|\phi\rangle$. De variatie van de functionaal $E[\phi]$ wordt dan

$$\langle \phi | \phi \rangle \delta E[\phi] \stackrel{\text{op } \mathcal{O}(\delta\phi)}{=} \langle \delta\phi | (\hat{H} - E[\phi]) | \phi \rangle + \langle \phi | (\hat{H} - E[\phi]) | \delta\phi \rangle. \quad (\text{F.2})$$

Als $E[\phi]$ nu stationair is onder infinitesimale variaties, dan moet gelden

$$\begin{aligned} \forall_{\delta\phi} \delta E[\phi] = 0 &\Rightarrow \forall_{\delta\phi} \langle \delta\phi | (\hat{H} - E[\phi]) | \phi \rangle + \langle \phi | (\hat{H} - E[\phi]) | \delta\phi \rangle = 0 \\ \xrightarrow{|\delta\phi\rangle, |i\delta\phi\rangle} \forall_{\delta\phi} \langle \delta\phi | (\hat{H} - E[\phi]) | \phi \rangle &= \langle \phi | (\hat{H} - E[\phi]) | \delta\phi \rangle = 0 \\ \xrightarrow{\hat{H} = \hat{H}^\dagger} \hat{H} | \phi \rangle &= E[\phi] | \phi \rangle. \end{aligned} \quad (\text{F.3})$$

Dus iedere normeerbare toestandsfunctie $|\phi\rangle$ waarvoor $E[\phi]$ stationair is, is een eigenfunctie van \hat{H} bij de discrete eigenwaarde $E[\phi]$. Omgekeerd: als $|\psi_n\rangle$ een eigenfunctie is van \hat{H} bij de eigenwaarde E_n , dan geldt op grond van (F.1) en (F.2) dat $E_n = E[\psi_n]$ en $\delta E[\psi_n] = 0$. Als we $|\psi_n\rangle$ benaderen door $|\phi\rangle = |\psi_n\rangle + |\delta\phi\rangle$, dan wordt de fout in de bepaling van het energieniveau met behulp van de functionaal $E[\phi]$ gegeven door $E[\phi] - E_n = \mathcal{O}([\delta\phi]^2)$. Dus een matige benadering voor de eigenfunctie kan toch leiden tot een goede benadering van het energieniveau! Dit is een uitstekend startpunt voor het opzetten van een benaderingsmethode.

F.1 Rayleigh–Ritz variatiemethode voor de grondtoestand

We gaan nu proberen bovenstaande eigenschap van de functionaal $E[\phi]$ om te zetten in een expliciete benaderingsmethode voor de grondtoestand. Zet hiertoe eerst de discrete energie-eigenwaarden op volgorde: $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$. Een willekeurige normeerbare

toestandsfunctie kan worden ontbonden in termen van de (te benaderen) eigenfuncties van \hat{H} :

$$|\phi\rangle = \sum_k a_k |\psi_k\rangle \xrightarrow{(F.1)} E[\phi] = \frac{\sum_k |a_k|^2 E_k}{\sum_l |a_l|^2}. \quad (F.4)$$

Met \sum_k wordt zoals gebruikelijk impliciet bedoeld dat geïntegreerd moet worden over continue stukken van het eigenwaardenspectrum.

Voor de grondtoestand met energie E_0 geldt nu

$$E[\phi] - E_0 = \frac{\sum_k |a_k|^2 (E_k - E_0)}{\sum_l |a_l|^2} \xrightarrow{E_k \geq E_0} \boxed{\forall E_0 \leq E[\phi]}. \quad (F.5)$$

De Rayleigh–Ritz variatiemethode om E_0 te benaderen: voer testfuncties $|\phi_0\rangle$ in die afhangen van een aantal variatieparameters én minimaliseer $E[\phi_0]$ voor die parameters. Het verkregen minimum fungeert dan als bovengrens voor de energie E_0 van de grondtoestand en de bijbehorende toestandsfunctie $|\phi_0\rangle$ is dan (na normering) op te vatten als een variationele benadering van de grondtoestandsfunctie.

Neem nu even aan dat de grondtoestand niet-ontaard is, zodat $E_0 < E_1 \leq E_2 \leq \dots$. De kwaliteit van de variationele benadering van de grondtoestandsfunctie $|\psi_0\rangle$ wordt in dat geval gekwantificeerd door de parameter

$$\epsilon_0 \equiv 1 - |\langle \phi_0 | \psi_0 \rangle|^2 \leq \frac{E[\phi_0] - E_0}{E_1 - E_0}. \quad (F.6)$$

Bewijs: schrijf $|\phi_0\rangle = \sum_k b_k |\psi_k\rangle$, zodat $\epsilon_0 = 1 - |b_0|^2 \stackrel{\langle \phi_0 | \phi_0 \rangle = 1}{=} \sum_{k \neq 0} |b_k|^2$. Dan geldt

$$E[\phi_0] - E_0 \stackrel{(F.5)}{=} \sum_{k \neq 0} |b_k|^2 (E_k - E_0) \geq \sum_{k \neq 0} |b_k|^2 (E_1 - E_0) = \epsilon_0 (E_1 - E_0).$$

Een waarde $\epsilon_0 \neq 0$ geeft dus aan dat $|\phi_0\rangle$ een fractie $\sqrt{\epsilon_0}$ aan componenten bevat die orthogonaal zijn met de te benaderen eigenfunctie $|\psi_0\rangle$.

Dit is dus een specifieke versie van de variatiemethode. Let wel, er zijn een aantal vereisten voor de testfuncties. Ze moeten zoveel mogelijk de eigenschappen van de echte grondtoestandsfunctie bevatten (zoals symmetrie-eigenschappen), maar moeten wel tot een relatief makkelijke berekening leiden. De complexiteit van de testfuncties en het aantal variatieparameters hangt natuurlijk af van de beoogde precisie van de benadering. Deze versie van de variatiemethode om de grondtoestandsenergie van een systeem te benaderen is met name populair in de atoom-, molecuul- en kernfysica.

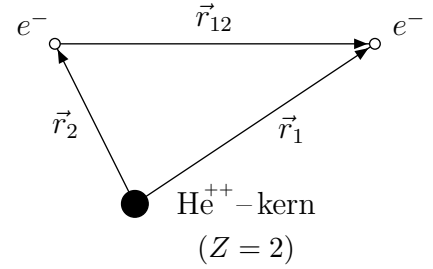
Toepassing van de variatiemethode: ladingsafscherming in een heliumatoom.

De Hamilton-operator voor het heliumatoom wordt bij verwaarlozing van spin–baan en spin–spin interacties bij benadering gegeven door

$$\hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + V(\hat{\vec{r}}_1, \hat{\vec{r}}_2), \quad \text{met} \quad V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\alpha\hbar c \left(\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right)$$

$$\text{en} \quad \hat{T}_i = \frac{\hat{\vec{p}}_i^2}{2m_e} \xrightarrow{\text{bolcoörd.}} \frac{\hat{L}_i^2}{2m_e r_i^2} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} \right) \quad (i = 1, 2).$$

Hier is m_e de massa van een elektron, zijn $r_1 = |\vec{r}_1|$ en $r_2 = |\vec{r}_2|$ de afstanden van de twee elektronen tot de heliumkern, en is $r_{12} = |\vec{r}_{12}| = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ de onderlinge afstand tussen de elektronen (zie schematisch plaatje). Verder zijn \hat{L}_1 en \hat{L}_2 de baanimpulsmomentoperatoren van de twee elektronen ten opzichte van de kern. Deze operatoren werken uitsluitend op de hoekvariabelen van de plaatsvectoren \vec{r}_1 en \vec{r}_2 .



De $1/r_{12}$ -term brengt in rekening dat we niet te maken hebben met twee onafhankelijke 1-elektron systemen. De lading van de heliumkern gezien door één van de elektronen wordt namelijk gedeeltelijk afgeschermd door de ladingswolk van het andere elektron. Om een variationele bovengrens voor de grondtoestandsenergie E_0 te verkrijgen variëren we derhalve de effectieve lading $Z_{\text{eff}} > 0$ in de op vergelijking (168) gebaseerde testfuncties

$$\phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, Z_{\text{eff}}) = \exp(-Z_{\text{eff}} r_1/a_0) \exp(-Z_{\text{eff}} r_2/a_0), \quad \text{met} \quad a_0 = \frac{\hbar}{\alpha m_e c}.$$

Voor deze radiële testfuncties geldt dan dat $\hat{L}_{1,2} \phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, Z_{\text{eff}}) \stackrel{\text{App. (D.1)}}{=} 0$ en

$$\begin{aligned} \langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_0 \rangle &= -\frac{\hbar^2}{m_e} \frac{Z_{\text{eff}}^2}{a_0^2} \langle \phi_0 | \phi_0 \rangle + \left(\frac{2\hbar^2}{m_e} \frac{Z_{\text{eff}}}{a_0} - 4\alpha\hbar c \right) \langle \phi_0 | \frac{1}{\hat{r}_1} | \phi_0 \rangle + \alpha\hbar c \langle \phi_0 | \frac{1}{\hat{r}_{12}} | \phi_0 \rangle \\ &= m_e c^2 \alpha^2 \left[-Z_{\text{eff}}^2 + (2Z_{\text{eff}}^2 - 4Z_{\text{eff}}) + \frac{5}{8} Z_{\text{eff}} \right] \langle \phi_0 | \phi_0 \rangle, \end{aligned}$$

gebruik makende van de integralen

$$\int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \left\{ 1; \frac{1}{r_1}; \frac{1}{r_2}; \frac{1}{r_{12}} \right\} \exp(-2Z_{\text{eff}}[r_1+r_2]/a_0) = \left\{ 1; \frac{Z_{\text{eff}}}{a_0}; \frac{Z_{\text{eff}}}{a_0}; \frac{5Z_{\text{eff}}}{8a_0} \right\} \frac{\pi^2 a_0^6}{Z_{\text{eff}}^6}.$$

De energiefunctonaal wordt dan gegeven door $E[\phi_0] = m_e c^2 \alpha^2 (Z_{\text{eff}}^2 - \frac{27}{8} Z_{\text{eff}})$, hetgeen minimaal is voor een effectieve lading

$$Z_{\text{eff}}^{\text{min}} = \frac{27}{16} = 2 - \frac{5}{16} \Rightarrow E[\phi_0]_{\text{min}} = -\left(\frac{27}{16}\right)^2 m_e c^2 \alpha^2 = -77.489 \text{ eV}.$$

In termen van de experimenteel gemeten grondtoestandsenergie $E_0^{\text{exp}} = -78.975 \text{ eV}$ wordt dit $E[\phi_0]_{\text{min}} = 0.981 E_0^{\text{exp}}$. Dit is een uitstekend resultaat voor zo'n simpele benadering!

Index

- α -verval, 101
- α -deeltje, 101
- β -verval, 115

- absorptie, 109, 138, 180
- absorptie–emissie cyclus, 109
- actie, 30, 33
- adiabatische benaderingen, 116–128
- adiabatische limiet, 113
- adiabatische processen, 116
 - cyclisch, 126
- adiabatische stelling, 117
- afgeschermd Coulomb-potentiaal, 164
- asymptotisch vrij, 154
- Auger-elektron, 135

- baanimpulsmomentoperator, vi, 48
- baryonen, 81
- basis van 2×2 matrices, x
- basisovergang, 16
- beelden, 25
 - Heisenbergbeeld, 26
 - interactiebeeld, 27
 - Schrödingerbeeld, 25
- begintoestand, 106, 161
- behoud van
 - normering, 19
 - pariteit, 54
 - totale energie, 41
 - totale impuls, 43
 - totale impulsmoment, 51
 - waarschijnlijkheid, 10, 20
- behouden grootheid, 22
- behoudswet, 40
- Berry-fase, 126
- bewegingsconstante, 22
- bewegingsvergelijking van Heisenberg, 26
- Bloch-conditie, 44

- Bohr-magneton, 63, 185
- bolfuncties, vii
- Born-benadering, 161
- Born-reeks, 161
- Born–Oppenheimer benadering, 123
- Bose-gas, 80, 140
- Bose–Einstein condensatie, 80, 140
- bosonen, 75
- Breit–Wigner distributie, 137
- bundel, 148

- causaliteit, 160
- centrifugale barrière, 168
- Clebsch–Gordan coëfficiënten, x
- coördinaten, 68
- coherente straling, 176
- collapse, 9
- commensurabel, 12
- commutator, 11
- commuteren, 11
- connectieformule, 92, 93
- Coulomb-condities, 174
- Coulomb-ijk, 174
- Coulomb-potentiaal, 165
- covalente binding, 86

- de Broglie hypothese, 1
- de Broglie-golflengte, 34
- deeltjes–golf dualiteit, 1
- deeltjesflux, 150
- destructieve interferentie, 35, 37
- detailed balancing, 140, 181
- detectiefase, 154
- detector, 150
- diabatische limiet, 113
- diamagnetisch, 187
- differentiële werkzame, 150
- dipoolbenadering, 178

dipoolinteractie, 179
dipoolselectieregels, 183
dipoolsomregel, 182
Dirac-orthonormaliteit, 6
Dopplerkoeling, *zie* laserkoeling
dracht, 164
 eindig, 162, 165
 oneindig, 166
dynamische fase, 118
Dyson-reeks, 130
effectieve bereik, 164
Ehrenfest theorema, 27
eigenfuncties, 4
 complete set, 5
 gemeenschappelijk, 12
 simultaan, *zie* gemeenschappelijk
eigenruimte, 4
eigenwaarden, 4
 continu, 4
 discreet, 4
 gemengd, 4
eindtoestand, 106, 161
elastische botsingen, 151
elektrische dipooloperator, 179
elektrische geleider, 88
elektrische isolator, 88
elektromagnetische golfvergelijking, 175
elektromagnetische velden, 173
elektron-spin resonantie, 188
emissie, 109
energiebanden, 44
entanglement, 71, 78
evaporative cooling, 142
evolutie-operator, 19
exponentieel verval, 137
Fermi-energie, 80
Fermi-gas, 80
fermionen, 75, 76
fijnstructuurconstante, 60
fotonen, 173
Fourier-integraal, ii
Fourier-modes, i
Fourier-reeks, i
Fourier-transformatie, ii
frequentieregel van Bohr, 110, 139
Gamow-factor, 103
geïsoleerd systeem, 20
geleidingsband, 88
gelocaliseerd, 68
gemiddelde levensduur, 137
generator, 15
geometrische fase, 118
gepaarde elektronen, 85
gereduceerde massa, 60, 70, 152
gereduceerde potentiaal, 158
gestimuleerde emissie, 138, 181
Golden Rule, *zie* Gouden Regel
golffunctie, 1
golfvector, 156, 175
Gouden Regel, 136, 139, 180
Greense functie, 158
halfwaardebreedte, 137
Hamilton-operator, 19
harmonische vallen, 121
Hartree–Fock methode, 84
hoekfrequentie van Bohr, 107
Hund’s first rule, 85
identieke deeltjes, 71–88
ijkpotentiaal van Berry, 121
ijktransformaties, 177
ijkvrijheid, 174
impulsmoment kwantumgetal, v
impulsmomentoperator, v
incoherente straling, 176
instantane energie-eigenfuncties, 117
instantane energie-eigenwaarden, 117

interactiefase, 154
 interactieterm, 105
 interactievelde, 106
 interferentieterm, 170, 172
 intrinsieke halfgeleider, 88
 inwendig product, 2

 kern-magneton, 185
 kern-spin resonantie, 188
 kernfusie, 103
 klassiek pad, 29
 klassieke omkeerpunten, 91
 kwantumfluctuaties, 35
 kwantumtunneling, 45, 96

 laboratoriumsysteem, 151
 Lagrangiaan, 29, 33
 Landé g-factor, 63, 187
 Landau-niveaus, 186
 Larmor-frequentie, 185
 laserkoeling, 140
 Lippmann–Schwinger vergelijking, 158
 Lorentz distributie, 137
 lowering operator, v
 luminositeit, 149

 macroscopisch systeem, 35
 magnetic resonance imaging, 188
 magnetic trap, 122
 magnetisch dipoolmoment
 intrinsiek, 184
 permanent, 64, 187
 t.g.v. baanimpulsmoment, 184
 magnetisch kwantumgetal, v
 magnetische val, 122
 magneto-optical trap, 140
 maser, 112
 matrixelement, 3
 maximale meting, 12
 Maxwell-vergelijkingen, 173
 mesonen, 81

 microscopisch systeem, 35
 minimale substitutie, 177
 monochromatische vlakke golven, 175

 naaste-buren benadering, 45
 neutrino-oscillaties, 23
 neutron-interferometrie, 38
 niet-interagerende deeltjes, 70
 niet-interagerende ononderscheidbare deeltjes,
 77
 normeerbaarheid, 3

 observabelen, 5
 complete set, 12
 voor identieke deeltjes, 74
 onderscheidbaar, 68
 ongestoord systeem, 57, 105
 ononderscheidbaar, 71
 ontaarding, 4
 niet-ontaard, 4
 ontaardingsgraad, 4
 onzekerheidsrelatie, 11
 operatoren
 eenheidsoperator, 3
 hermitisch geconjugeerde operator, 4
 hermitische operator, 5
 inverse operator, 4
 lineaire operator, 3
 projectie-operator, 7
 unitaire operator, 13
 orthogonaal, 2
 orthohelium, 82
 orthonormale basis, 6
 overgangen, 106
 overlappende golffuncties, 71

 padintegraal, 31
 maat, 33
 parahelium, 82
 paramagnetisch, 187
 paramagnetisme, 187

pariteit
 eigenfuncties, 52
 observabelen, 54
 pariteits-selectieregels, 54
 pariteitsoperator, 52
 pariteitstransformatie, *zie* ruimtespiegeling
 partiële golven, 167
 partiële-golfontwikkeling, 167
 Pauli-spinmatrices, ix
 Pauli-uitsluitingsprincipe, 77, 79
 periodieke, 44
 periodieke storingen, 138
 periodieke vlakke golven, i
 permutatie-operatoren, 73
 polarisatievector, 175
 populatie-inversie, 110
 potentiaalverstrooiing, 156
 preparatiefase, 154
 propagatievector, 175
 propagator, 30

 Rabi-flopping, 110
 radiële strooigolf, 160
 raising operator, v
 reflectie, 96
 reflectiecoëfficiënt, 97
 representaties, 16
 impulsrepresentatie, 18
 plaatsrepresentatie, 18
 resonantie, 109
 rotaties, 47
 generator, 50
 generator in de plaatsruimte, 48
 generator in de spinruimte, 48
 infinitesimaal, 47
 ruimtelijke kwantisatie, 67
 ruimtespiegeling, 52
 ruimtetranslatie, 41
 generator, 43
 infinitesimaal, 42

 saturatie, 104
 scalaire potentiaal, 174
 Scanning Tunneling Microscope, 101
 Schrödinger-vergelijking, 2, 19
 semi-klassiek, 35, 37, 89
 Slater-determinant, 79
 spectrale decompositie, 7
 spectroscopie, 131
 spectrum, 4
 spin-baan functies, 61
 spinoperator, viii, 48
 spinvectoren, viii
 stationaire toestand, 21
 Stern-Gerlach experiment, 64
 storing, 57, 129
 storingsmatrix, 58
 storingsreeks, 57, 58, 130
 storingstheorie
 tijdsafhankelijk, 129–143
 tijdsonafhankelijk, 56–64
 substitutieregels, 9
 sudden approximation, 115
 superpositieprincipe, 2
 symmetrieën, 40
 pariteitssymmetrie, 54
 rotatiesymmetrie
 continu, 51
 discreet, 51
 ruimtetranslatiesymmetrie
 continu, 43
 discreet, 44
 tijdstranslatiesymmetrie, 41
 symmetriebreking, 55
 symmetrisatie-postulaat, 75
 systeem, 2

 Thomas-Reiche-Kuhn somregel, 182
 tijd-energie onzekerheidsrelatie, 133
 tijdstranslatie
 generator, 20

infinitesimaal, 20
 toestand, 2
 toestandsfunctie, 2
 genormeerd, 3
 producttoestandsfunctie, 71
 volledig antisymmetrisch, 74
 volledig symmetrisch, 74
 totale werkzame doorsnede, 148
 transitie-matrixelement, 160
 transmissie, 96
 transmissiecoëfficiënt, 97
 transversale golf, 175

 uitgewisselde golfvector, 162
 ultrakoude gassen, 80
 unitaire transformaties
 definitie, 14
 infinitesimaal, 15
 transformatie-eigenschappen, 14

 valentie-elektronen, 85
 van der Waals-interactie, 126
 van der Waals-kracht, 126
 variatiemethode, xiii–xiv
 vectorpotentiaal, 174
 veeldeeltjessystemen
 identiek, 71
 onderscheidbaar, 68
 verstrooiingsamplitude, 160
 verstrooiingsexperimenten, 144
 fixed-target, 144
 synchrotron, 145
 vervalbreedte, 137
 verwachtingswaarde, 7
 tijdsafhankelijkheid, 21
 verwisselingsinteractie, 78
 verwisselingsoperator, 73
 viriaalstelling, 23
 volledighedsrelatie, 6
 voorkeursrichting, 51

 waarschijnlijkheidsinterpretatie, 2
 werkzame doorsnede, 181
 WKB benadering, 89–104
 kwantisatieconditie, 94
 kwantumtunneling, 96

 Yukawa-potentiaal, 164

 Zeeman-effect (anomaal), 63
 zwaartepunt, 69
 zwaartepuntssysteem, 151