Kwantummechanica

Prof. dr. Jacques Tempere

Departement Fysica, Faculteit Wetenschappen

Inhoudsopgave

I Fundamentele structuur van de kwantummechanica **1**

1 God dobbelt anders **2**
1.1 De baan van de maan 2
1.2 Eén deeltje, twee spleten 3
1.3 Determinisme en reversibiliteit 6
1.4 Kijken doet afwijken 10
1.5 Geen punten, maar vectoren 12

2 Hilbertruimtes en operatoren **14**
2.1 Definities en basiseigenschap 14
2.2 Bij aankoop vectorruimte, tweede gratis! 15
2.2.1 Overaftelbare basissen en de ruimte 18
2.3 Lineaire operatoren 19
2.4 Promo-actie uitgebreid naar operatoren 22
2.5 Basistransformaties en unitaire operatoren 24
2.6 Stone theorema 26

3 Kwantumtoestanden manipuleren **28**
3.1 Het Stern-Gerlachexperiment 28
3.2 Stern-Gerlachfilters 29
3.3 Stern-Gerlachfilters in serie 31
3.3.1 Van basis veranderen 31
3.3.2 Enkel de initiële toestand telt 33
3.3.3 Ononderscheidbare alternatieven 34
3.4 Implicaties voor amplitudos 35
3.5 Algemene experimentele opstelling 37
3.5.1 Experiment $\leftrightarrow$ operator $\leftrightarrow$ matrix 37
3.5.2 De grot van Plato 39
3.6 Transformaties zijn unitaire operatoren 41
3.7 Observabelen zijn hermitische operatoren 42

II Kwantummechanica in actie **44**

4 Kwantumdynamica **45**
4.1 Evolutie van kets in de tijd 45
4.1.1 De Hamiltoniaan als observabele 47

4.1.2 Tijdsevolutie als (unitaire) transformatie 48
4.1.3 Eigentoestanden van de Hamiltoniaan 49
4.2 Tijdsevolutie van amplitudos 50
4.2.1 Heisenbergbeeld 50
4.2.2 Behouden observabelen 52
4.3 De kwantisatie van een klassieke theorie 53

5 Ammoniak als tweeniveausysteem 55
5.1 Het ammoniakmolecule als twee-niveau systeem 55
5.2 Naar de basis van eigentoestanden 59
5.3 Anticrossing en niveaurepulsie 60
5.4 Rabi-oscillaties 62
5.4.1 De ammoniakmaser 62
5.4.2 Op resonantie 63
5.5 Spectroscopie 65
5.5.1 Emissielijnen 65
5.5.2 Absorptielijnen 66

6 Spins in een magneetveld 67
6.1 Wat is spin? 67
6.1.1 Operator voor de spin in de z-richting 68
6.1.2 Nog meer spinoperatoren 70
6.1.3 Eigenschappen van de spin-operatoren 71
6.2 De Bloch sfeer 73
6.2.1 Bloch spinvector 73
6.2.2 Klassieke limiet 75
6.3 Spinprecessie 75
6.3.1 Hamiltoniaan voor spin in een magneetveld 75
6.3.2 Uitwerking 'the Schrödinger way' 77
6.3.3 Uitwerking op Heisenbergse wijze 79
6.4 Onbepaaldheid van de meting van de spin 82

7 Spins roteren 85
7.1 Rotatie als operator 85
7.1.1 Draaiimpuls als generator van rotaties 85
7.1.2 Een spin-1/2 deeltje roteren 86
7.1.3 Rotaties langs willekeurige hoek 88
7.2 Rotatie voor een willekeurig draaimoment 90
7.2.1 Draaiimpuls-operatoren 90
7.2.2 Commutatierelaties 92
7.2.3 Rotatie-operator 92
7.2.4 Een spin-1 deeltje roteren 93
7.3 Draaiimpuls in de plaatsbasis 94
7.4 De gebroeders SU(2) en SO(3) 96
7.5 Voorbij rotaties 98
7.5.1 Transformaties en Generatoren: samenvatting 98
7.5.2 Voorbeeld: ruimtelijke translaties 98
7.5.3 Toepassing: Het Aharanov-Bohm effect 99

8 Draaiimpulsen "optellen" 104
8.1 Een betere basis voor twee spins . . . 104
8.2 Samenstellen van arbitraire draaiimpulsen . . . 106
8.2.1 Totale draaiimpuls . . . 106
8.2.2 Clebsch-Gordan coëfficiënten . . . 107
8.3 Roteren van moleculen . . . 109
8.4 Spin-baan koppeling . . . 111

9 Dichtheidsmatrices 114
9.1 Kwantumstatistische fysica . . . 114
9.2 Dichtheidsmatrix en thermodynamica . . . 115
9.2.1 Pure toestanden . . . 115
9.2.2 Thermisch evenwicht . . . 116
9.2.3 Entropie . . . 118
9.3 Voorbeelden voor een spin-1/2 systeem . . . 119
9.4 Von Neumann of kwantum-Liouville vergelijking . . . 121
9.5 Tijdsevolutie van kwantumstatistische verwachtingswaarden . . . 122

III Een andere kijk: padintegralen 125

10 Feynman padintegralen 126
10.1 Stern-Gerlach of tweespleten-experiment . . . 126
10.2 Som over paden . . . 127
10.3 amplitudo van een pad . . . 129
10.3.1 Actiefunctionaal . . . 129
10.3.2 Stroboscoopversie van de actie . . . 131
10.4 De propagator . . . 133
10.5 Terug naar Schrödingers golfmechanica . . . 134
10.5.1 Golffuncties . . . 134
10.5.2 Schrödingervergelijking . . . 135

Bijlage: Oefeningen 137

A Opgaves 138
1 Operatoralgebra . . . 139
2 Plaats- en impulsrepresentatie . . . 141
3 Tijdsevolutie van een Gaussisch golfpakket . . . 143
4 Representeer en roteer . . . 145
5 Gemengde toestanden . . . 146
6 Nucleaire Magnetische Resonantie . . . 148

B Oplossingen 150
1 Operatoralgebra . . . 151
2 Plaats-en impulsrepresentatie . . . 155
3 Tijdsevolutie van een Gaussisch golfpakket . . . 157
4 Representeer en roteer . . . 159
5 Gemengde toestanden . . . 162
6 Nucleaire Magnetische Resonantie . . . 166

Voorwoord

Inleidende boeken over kwantummechanica volgen vaak één van twee stramienen. In het vaakst voorkomende schema wordt er begonnen met de Schrödingervergelijking en hoe je die oplost. Hieruit worden de principes van de kwantummechanica gedistilleerd. Een redelijk compleet naslagwerk vanuit dit standpunt is Cohen-Tannoudji's tweedelige turf "Quantum Mechanics" (Wiley-VCH, 1992).

Een andere aanpak, geïntroduceerd door Feynman, focust op kwantumtoestanden als elementen van een vectorruimte (de Hilbertruimte), en bouwt de kwantummechanica in een autonoom kader op, los van de klassieke mechanica, waarbij fundamentele principes berusten op symmetrie-overwegingen en niet op het correspondentieprincipe. Hierbij word je als student geconfronteerd met een nieuwe logica, die fundamenteel verschilt van de logica van klassieke mechanica. Het is deze weg die we volgen om de kennis die je in kwantummechanica I verwoven hebt, uit te diepen en aan te vullen. Deze weg werd voor het eerst uitgewerkt door Feynman, in de Feynman Lectures volume III. Dit boek, uit 1963, ligt aan de basis van enkele modernere handboeken kwantummechanica: Sakurai's "Modern Quantum Mechanics" (tweede uitgave, Pearson Education, 2011), en Michel Le Bellac's "Quantum Physics" (Cambridge University Press, 2007). Het is dan ook voornamelijk uit de Feynman Lectures volume III dat ik de mosterd heb gehaald voor deze cursus. Het laat toe om voorbij de golfmechanica te kijken, en na te denken over wat kwantumtoestanden zijn.

Nog een andere kijk wordt gegeven door het padintegraal-formalisme. We kunnen hier niet diep op ingaan, want om het grondig uit te leggen is een volledige cursus nodig (het vak "padintegralen" in de master). Maar het is wel een bijzonder mooie kijk, die zich laat samenvatten tot het axioma dat –in tegenstelling tot klassieke mechanica– elk pad, elke mogelijke mogelijkheid, bijdraagt aan de werkelijkheid, elk met een gegeven gewicht. Deze kijk volgt uit het tweespleten-experiment, eerder dan uit het Stern-Gerlach experiment dat de focus is van de rest van de cursus. Voor dit hoofdstuk kan je het boek van Feynman en Hibbs, "Quantum Mechanics and Path Integrals" (McGraw-Hill, 1965) er op naslaan.

Deel I

Fundamentele structuur van de kwantummechanica

Hoofdstuk 1

God dobbelt anders

> Things on a very small scale behave like nothing that you have a direct experience about. They do not behave like waves, they do not behave like particles, they do not behave like clouds, or billiard balls, or weights on springs, or like anything you have ever seen — *Richard P. Feynman.*

1.1 De baan van de maan

De titel van dit hoofdstuk is een woordspeling op Einstein's beroemde uitspraak "God dobbelt niet" ("Gott würfelt nicht"). Einstein gaf hiermee aan dat hij niet geloofde dat de fundamentele theorie van de werkelijkheid een probabilistisch karakter heeft. Het verwoordde zijn kritiek op de kwantummechanica, die behept is met een soort willekeur en onbepaaldheid[1]. Maar kwantummechanica blijkt wel een heel speciaal soort onbepaaldheid te hebben, eentje die anders is dan de stochastiek die je bij het dobbelspel zou hanteren. Om dit te illustreren gaan we in deze inleiding een aantal voorbeelden bespreken die recht naar het hart van de kwantummechanica gaan. Hiertoe gaan we een contrast maken tussen klassieke (Newtoniaanse) mechanica, stochastische mechanica en kwantummechanica. Stochastische mechanica is gelijk aan de klassieke mechanica, maar af en toe geven we een random duwtje aan het object dat we bestuderen. Aan de hand van de voorbeelden gaan we zien dat kwantummechanica absoluut niet hetzelfde is als de klassieke mechanica met af en toe een random stootje, een verstoring of een meetfoutje. God dobbelt anders.

Als eerste voorbeeld beschouwen we de baan van de maan rond de aarde (of, evengoed, van een elektron rond een proton). We gaan dit vanuit drie verschillende standpunten bekijken.

- **Klassieke Mechanica** — Jullie hebben dit allen al bestudeerd in het vak analytische mechanica. Gegeven de klassieke bewegingsvergelijkingen (van Newton of, iets geavanceerder, van Lagrange) en gegeven de beginpositie en -snelheid van de maan, kan je exact voorspellen waar de maan zal zijn

[1] Om het opnieuw met de woorden van de meester te zeggen: "A philosopher once said, 'It is necessary for the very existence of science that the same conditions always produce the same results.' Well they don't!" — *Richard P. Feynman.*

op elk ogenblik in de toekomst. Banen uitrekenen is waar de klassieke mechanica in uitmunt. Natuurlijk, als je een kleine meetfout Δx_0 in de beginvoorwaarden hebt, dan zal de fout in de voorspelling groeien met de tijd, typisch $\Delta x_t \approx e^{\lambda t} \Delta x_0$ waarin λ de Lyapunovexponent genoemd wordt. Als de Lyapunovexponent groot is, met andere woorden als een kleine wijziging in de beginvoorwaarden leidt tot een groot verschil in de voorspelde waarde, dan noemen we het systeem "chaotisch". Maar de klassieke mechanica legt geen principiële beperkingen op aan de nauwkeurigheid van de meting, zodat chaotisch gedrag geen afbreuk doet aan het exacte karakter van de klassieke mechanica. Kortom, in principe kunnen we de positie van de maan *exact* voorspellen.

- **Stochastische Mechanica** — Stel dat we de maan af en toe een klein duwtje geven. God dobbelt en naargelang de uitkomst van de dobbelsteen duwt Hij de maan wat vooruit of vertraagt Hij die een beetje. Hiermee introduceren we een fundamentele onzekerheid op de plaats van de maan: we kunnen geen exacte voorspelling meer maken. Maar het is geen kwantummechanische onbepaaldheid. Het verschil ligt hem er in dat die duwtjes ook een beetje extra energie leveren aan de maan of er van afnemen, en dat betekent dat de energie niet behouden is.

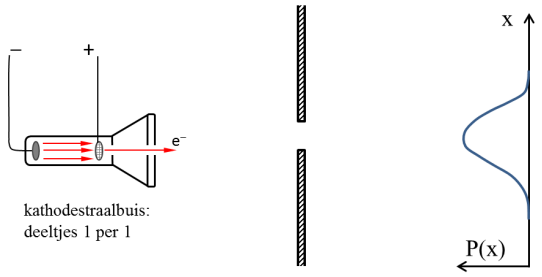
- **Kwantummechanica** — Ook hier is er onbepaaldheid op de positie van de maan: er is een onbepaaldheid in de positie van de maan wanneer die gemeten wordt. Maar in tegenstelling tot het geval van de stochastische mechanica blijft de energie exact behouden.

1.2 Eén deeltje, twee spleten

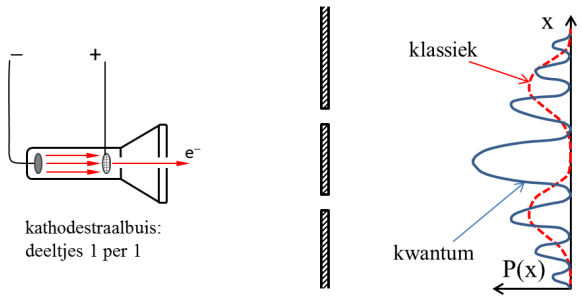
Het tweede voorbeeld is het **tweespletenexperiment**. Dit experiment illustreert de essentie van het mysterieuze gedrag van kwantummechanica. Het is absoluut onmogelijk om de resultaten van dit experiment te verklaren aan de hand van klassieke mechanica. In het experiment worden deeltjes afgeschoten naar een plaat waar twee spleten in gefreesd zijn, parallel aan elkaar. We bekijken het patroon van de kogelinslagen op een scherm dat achter de plaat staat.

Eerst beginnen we met één enkele spleet, de tweede is dichtgetimmerd. We vuren kogels af naar het scherm. In de klassieke mechanica weten we exact waar de kogels terecht komen maar als we er zoals voorheen af en toe een stootje aan geven (of bibberen terwijl we het machinegeweer afvuren), dan weten we dat niet precies meer en ontstaat er op het scherm een verdeling van kogelgaten $P(x)$ zoals aangegeven in de figuur hieronder. De meeste kogelimpacts vinden we achter de spleet. Dit resultaat is essentieel hetzelfde in de kwantummechanica: de kwantummechanische onbepaaldheid zal een gelijkaardige verdeling geven

van de impacts van deeltjes afgevuurd op het scherm.



Nu openen we de tweede spleet. Opnieuw worden de deeltjes één per één afgevuurd, je mag zo lang wachten als je wil tussen het afvuren van de deeltjes. Nu zien we wel een duidelijk onderscheid tussen de kwantummechanische "randomness" en de klassieke stochastiek. Klassiek: wanneer we de deeltjes willekeurige stootjes geven, verwachten we twee gebieden met veel inslagen, één achter elke spleet. Maar het kwantummechanische gedrag is van een heel ander kaliber, en geeft aanleiding tot het ontstaan van een interferentiepatroon. Het openen van de tweede spleet heeft er toe geleid dat er nu plekken zijn waar er helemaal geen deeltjes meer komen, terwijl ze dat met slechts één spleet open wel konden. Deze destructieve interferentie vergt een heel nieuw concept dat buiten de klassieke mechanica valt.



Je zou nog kunnen argumenteren dat interferentie ook voorkomt in de klassieke mechanica, in golffenomenen. Stuur een golf naar een dijk waarin twee bressen geslagen zijn en achter die dijk zal je ook een interferentiepatroon waarnemen zoals in de figuur hierboven. Maar herinner je dat we de deeltjes één per één afvuren met zoveel tijd ertussen als je maar wilt. Het uiteindelijke interferentiepatroon is een patroon van individuele kogelgaten in het scherm, niet van een ganse golf in één keer, en dat maakt het juist zo onbegrijpelijk volgens klassieke logica. Soms wordt er in de populariserende pers geponeerd dat een deeltje daarom zowel deeltjes- als golfkarakter heeft, maar dat is eigenlijk onjuist: het is geen van beide (herlees het citaat aan het begin van dit hoofdstuk. . .).

Het tweespletenexperiment illustreert nog een ander kwantummysterie. Je kan proberen na te gaan door welke spleet het deeltje gevlogen is. Door een lamp achter de plaat te zetten, zie je het deeltje als een flitsje bij de ene of de andere spleet — het deeltje verstrooit immers licht wanneer het voorbij

komt. Wat blijkt? Wanneer je de deeltjes op die manier waarneemt, verdwijnt het interferentiepatroon en krijg je opnieuw het klassieke resultaat met twee impactzones. We komen verderop in dit hoofdstuk nog terug op het feit dat kijken de uitkomst van een experiment kan beïnvloeden.

Eerst gaan we de conclusies uit dit experiment samenvatten in een vorm die veralgemening toelaat. We zoeken het antwoord op de vraag: wat is de kans $P(x)$ dat het deeltje op plaats x op het scherm aankomt? Omdat interferentie optreedt, is de fundamentele variabele echter geen kans maar een *amplitudo*. Een amplitudo is een complex getal met modulus en fase, net zoals een golf, en golven hebben we nodig om interferentie te krijgen. De amplitudo en de kans worden gelinkt door de eerste regel hieronder. De andere twee regels vertellen ons dat we de amplitudos moeten optellen als er alternatieven zijn waaronder het experiment geen onderscheid kan maken en dat we het klassiek gedrag met te sommeren waarschijnlijkheden hebben als het experiment wel onderscheid kan maken. De samenvatting van het tweespletenexperiment is hiermee:

1. De waarschijnlijkheid P van een gebeurtenis is gegeven door de modulus kwadraat van een complex getal dat we de waarschijnlijkheidsamplitudo[2] (of kortweg amplitudo) ϕ noemen:

$$P = |\phi|^2 . \tag{1.1}$$

2. Wanneer een gebeurtenis via verschillende alternatieven kan plaatsvinden, dan is de amplitudo gegeven door de som van de amplitudos van de afzondelijke alternatieven: $\phi = \phi_1 + \phi_2$. Interferentie kan plaatsvinden aangezien

$$P = |\phi_1 + \phi_2|^2 \tag{1.2}$$

kruistermen bevat.

3. Wanneer een experiment wordt uitgevoerd dat achterhaalt welke van de twee alternatieven gevolgd werd, dan is de kans gegeven door de som van de aparte kansen $P_1 = |\phi_1|^2$ en $P_2 = |\phi_2|^2$, met andere woorden

$$P = P_1 + P_2 = |\phi_1|^2 + |\phi_2|^2 . \tag{1.3}$$

Interferentie gaat verloren.

Wat is het mechanisme achter deze wetmatigheden? Niemand weet het, het kan niet op een fundamentelere manier uitgelegd worden. Bovenstaande drie wetten moeten we aannemen als de basisaxioma's van kwantummechanica, als het startpunt van de beschrijving van de wereld. Kader ze in en hang ze boven de schouw. Of wacht nog een beetje. Tegen het einde van deze cursus kom je nog het laatste axioma tegen, dat vertelt hoe we ϕ berekenen.

[2] We schrijven amplitudo met een o in plaats van amplitude om het onderscheid te maken met de amplitude of grootte van bvb. een elektrisch veld. Amplitudo is een complex getal. Niet iedereen volgt die conventie, in veel boeken en teksten (en in het Engels) wordt alles amplitude genoemd.

1.3 Determinisme en reversibiliteit

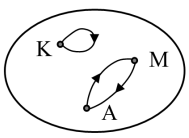
Het derde voorbeeld gaat over determinisme en reversibiliteit. Eerst moeten we deze begrippen uitleggen en daarom gaan we een kleine zijsprong maken en ons afvragen "Wat is een natuurwet?".

1) We gaan hiertoe een aantal aannames maken om de wereld te vereenvoudigen:

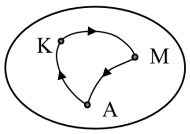
- Ten eerste gaan we de tijd in stapjes laten vooruitgaan, als in een soort stroboscopische wereld. Niemand weet of het aantal punten in ruimtetijd overaftelbaar is of aftelbaar, het kan zijn dat de ruimtetijd voor ons continu lijkt omdat we de wereld rondom ons op een heel grove schaal waarnemen. Geen erg, om ons verhaal duidelijk te houden gaan we er dus van uit dat de wereld frame per frame vooruitgaat.

- Ten tweede gaan we simpele systemen beschouwen, waarmee we systemen bedoelen die slechts een klein aantal *zijnstoestanden* kunnen hebben. Een muntstuk kan bijvoorbeeld in "kop" of "munt" zijn. Een dobbelsteen heeft zes mogelijke toestanden. Het klein aantal zijnstoestanden is geen beperking, je kan evengoed heel veel toestanden beschouwen maar dan wordt het verhaal onoverzichtelijker. Deze zijnstoestanden kunnen we in een verzameling steken, de toestandsruimte of faseruimte.

2) Wat we ons in de mechanica (kwantum of klassiek) nu afvragen, is hoe systemen veranderen in de tijd. Gegeven de toestand nu moet de wet voorspellen wat de volgende toestand zal zijn. Beschouw een systeem met drie zijnstoestanden: kop (K), munt (M) en ajuin (A). Een wet is dan een resem beweringen als "kop gaat naar ...." of "munt gaat naar ....", en we kunnen die wet grafisch voorstellen in de faseruimte:



een "wet"

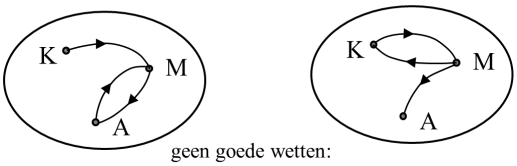


een andere "wet"

De linkse tekening toont een wet waarbij, eens je in toestand K zit, je in toestand K blijft en als je in één van de twee andere toestanden zit, dan alterneert de toestand. Rechts is een andere wet (niet compatibel met de eerste!) afgebeeld. Beide bovenstaande wetten voor de evolutie van het systeem zijn OK als natuurwet. Immers, gegeven de zijnstoestand nu kunnen we exact de volgende zijnstoestand bepalen.

3) Deze eigenschap, dat we alles in de toekomst kunnen voorspellen gegeven de toestand nu, is *determinisme*. In onze grafische voorstellingen komt dit er op neer dat vanuit elk punt slechts één pijl vertrekt. Meer bepaald is zo'n wet *deterministisch naar de toekomst*. Je kan ook eisen dat een wet deterministisch is naar het verleden. Wetten die deterministisch zijn naar het verleden zullen maximum één pijl hebben die in elk punt aankomt, zodat je je stappen achteruit exact kan terug traceren. De fundamentele wetten van de klassieke fysica zijn

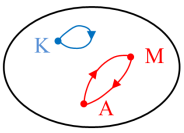
deterministisch zowel naar de toekomst als naar het verleden en hebben dus één uitgaande en één inkomende pijl voor elk punt in de faseruimte.



geen goede wetten:
niet deterministisch naar verleden / toekomst

De voorbeelden in deze figuur zijn dus niet deterministisch. Het linkerprentje toont een wet die niet deterministisch is naar het verleden en het rechterprentje één die niet deterministisch is naar de toekomst. Je ziet dat als we een eindig aantal punten in de faseruimte hebben, deze door een deterministische wet wordt gepartitioneerd in groepen van punten die in elkaar overgaan.

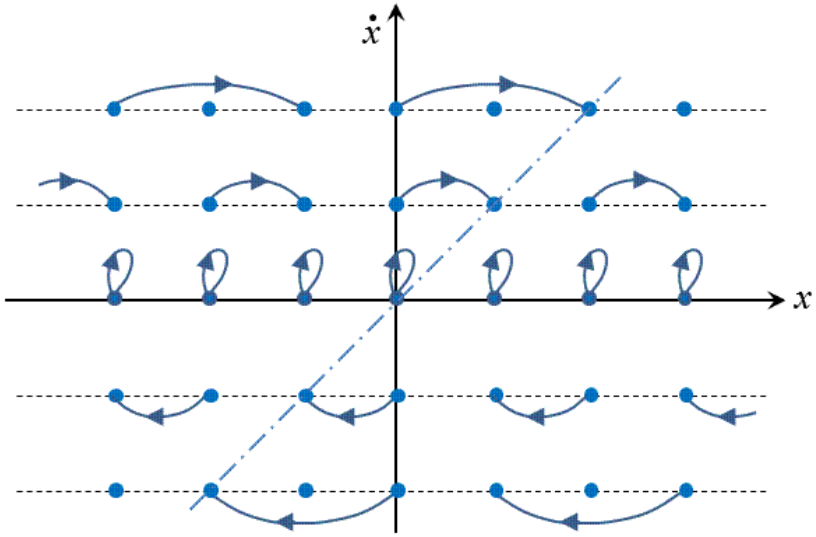
4) Wat is een symmetrie van het systeem? Een symmetrie is een equivalentierelatie tussen de punten van de faseruimte — diegenen onder jullie die ooit verzamelingenleer hebben gezien, herinneren zich wat een equivalentierelatie is: een transitieve, symmetrische en reflexieve relatie. De wetten die de faseruimte regeren, laten toe om een simpele equivalentierelatie te definiëren: twee punten zijn equivalent als ze in causaal verband staan, als ze zich in eenzelfde ketting van pijltjes bevinden.



In deze wet, bijvoorbeeld, zijn M en A equivalent. De verzamelingenleer leert ons dat een equivalentierelatie in een verzameling deze verzameling zal partitioneren, indelen in niet-overlappende groepjes. We kunnen deze partities nummeren en tijdens de evolutie van het systeem zal dit partitienummer behouden blijven. Dus: **symmetrie = equivalentierelatie = partitionering = behouden grootheid** (nl. partitienummer). In het bovenstaande voorbeeld, kunnen we als behouden grootheid "*koppigheid*" invoeren, dat voor de partitie {K} gelijk is aan 1 en voor de partitie {M,A} gelijk is aan 0. De tijdsevolutie behoudt in ons geval de "koppigheid".

5) We veronderstelden dat de toekomstige toestand kan bepaald worden uit de huidige toestand, en dus niet afhangt van wat de toestand dáárvoor was (dit heet de *Markoveigenschap* voor stochastische tijdsreeksen). Wat als dit niet zo is, als we bijvoorbeeld de twee voorgaande toestanden nodig hebben, bv. KM→A, KK→M,...? Geen probleem, dit betekent dat we onze faseruimte niet correct gekozen hadden: de zijnstoestand wordt nu niet eenduidig bepaald door de toestand nu, maar door het koppel van de twee laatste toestanden. We moeten niet meer werken met de verzameling {K,M,A} als faseruimte maar met {KK,KM,KA,MK,MM,MA,AK,AM,AK} en dan hebben we de Markoveigenschap hersteld. Dit kennen we uit een praktijkvoorbeeld: de

klassieke mechanica gebruikt niet alleen de positie x, maar ook de snelheid $\dot{x}$ (die je uit de "vorige" positie, een tijdsstap geleden kan berekenen). De correcte faseruimte is dus de $\{x, \dot{x}\}$-ruimte van plaatsen en snelheden.

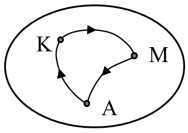


Bovenstaand prentje toont een deterministische wet in de plaats- en snelheidsruimte. In elk punt vertrekt een pijl en komt een pijl aan. Het is de u welbekende wet $x(t+\Delta t) = x(t)+\dot{x}(t)\Delta t$. Merk op dat alle punten op een zelfde horizontale lijn verbonden zijn door een keten van pijlen. De horizontale lijnen partitioneren de faseruimte en de grootheid waarmee we ze kunnen labelen, de grootheid die behouden blijft is de snelheid. De x-as ($\dot{x} = 0$) kunnen we nog verder partitioneren, elk punt op zich is een partitie, en daar is dus ook de plaats behouden.

6) Reversibiliteit is een test voor determinisme. Begin bij een toestand, een punt in de faseruimte. Laat de tijd lopen en gebruik de wet om te stappen van het ene moment naar het volgende. Na enige tijd, bijvoorbeeld 1 miljoen stappen, kom je in een bepaald eindpunt en draai je alle pijlen om in het diagram van de wet. Dit komt er op neer dat je de tijd achteruit gaat laten lopen. We kunnen dan precies evenveel (1 miljoen) stappen terugkeren en wanneer we dan in hetzelfde punt terugkeren als dat waaruit we gestart zijn, dan noemen we de wet *reversibel*. Als een wet niet deterministisch is, weet je niet hoe je moet vooruit of achteruit stappen (er zijn meerdere pijlen) en geraak je niet terug in het oorsponkelijke punt en dan is de wet niet reversibel. Wetten die zowel deterministisch zijn naar de toekomst als naar het verleden zijn reversibel.

Hiermee besluiten we de zijsprong waarin we het karakter van de fysische wetten besproken hebben. We zijn nu klaar om opnieuw klassieke mechanica, stochastische mechanica en kwantummechanica te vergelijken.

- In de klassieke mechanica zijn de fundamentele wetten reversibel en deterministisch[3]. Beschouw onderstaande wet:



  Stel, we vertrekken in M en lopen een miljard stappen vooruit. We komen dan uit bij A. We keren de pijlen om en lopen terug een miljard stappen achteruit. We komen dan met zekerheid terug bij M uit. Het systeem is reversibel.

- In de stochastische mechanica gaan we het systeem af en toe random verstoren. Op een volledig random manier, met een kans van 1/1 000 000, gaat de toestand blijven wat ze is in plaats van een stap vooruit te gaan. Als we nu genoeg stappen nemen om er statistisch redelijk zeker van te zijn dat dit soort random fluctuaties gebeurd zijn, dan zal de reversibiliteitstest falen. Omkeren en teruglopen hoeft ons niet terug naar hetzelfde beginpunt te brengen en determinisme is kapot samen met reversibiliteit. Door de random gebeurtenissen verliezen we informatie naarmate de tijd loopt. Aangezien ontbrekende informatie overeenkomt met entropie (volgens de definitie van Shannon) zal de entropie hier toenemen.

- Hoe zit het met de kwantummechanica? Als we het deeltje uit het tweespletenexperiment niet detecteren (dus het heeft het scherm nog niet geraakt) en dan de wetten van de kwantummechanica omkeren zodat de tijd terugloopt, loopt het deeltje dan terug naar de oorspronkelijke toestand? Ja! De fundamentele wetten van de kwantummechanica zijn, ondanks het bestaan van onbepaaldheid, reversibel en deterministisch. Kwantummechanica is dus helemaal *niet* zoals klassieke mechanica met af en toe een verstorinkje.

In de bovenstaande paragraaf over reversibiliteit in de kwantummechanica is er een belangrijke voorwaarde gesteld: je mag niets doen dat het deeltje verstoort, zoals er een meting op uitvoeren. Als je het deeltje eerst detecteert en dan de wetten omkeert in de tijd, dan werkt het niet, dan komt het deeltje niet noodzakelijk in de oorspronkelijke toestand terecht. We zijn ook zoiets tegengekomen met het tweespletenexperiment: als je het deeltje onderweg waarneemt, is de interferentie weg.

Dat is bizar: in kwantummechanica hangt het gedrag van een deeltje sterk af van de absurde vraag: "Heeft iemand naar het deeltje gekeken?". In de

[3] Het blijft dan ook een mysterie waarom wij de tijd niet als omkeerbaar ervaren, ondanks de reversibiliteit van de fundamentele wetten. Als je een film ziet waarin de tijd achteruit loopt, ga je dat snel in de gaten hebben: vooruit en achteruit zijn niet gelijkwaardig. Over deze onenigheid tussen onze ervaring en de fundamentele wetten zijn al veel boeken geschreven zonder dat er echte consensus is. Het algemene gevoel is dat we op onze macroscopische schaal veel microscopische vrijheidsgraden wegwerken waardoor veel macroscopische variabelen uiteindelijk beter via stochastische mechanica beschreven worden. Schrale troost.

klassieke mechanica kunnen we naar een deeltje kijken zonder het te verstoren, in de kwantummechanica is dat *nooit* het geval.

1.4 Kijken doet afwijken

In dit vierde voorbeeld gaan we proberen om de plaats en de snelheid van een deeltje gelijktijdig te bepalen en we beantwoorden daarmee de vraag waarom een meting het gedrag van kwantummechanische deeltjes verstoort. In de stochastische mechanica, als je een beetje wacht, komt er een onzekerheid op de plaats van het deeltje doordat het deeltje random stootjes krijgt. Denk maar aan de Brownse beweging van een stuifmeelkorrel in een vloeistof. Je kan een waarschijnlijkheidsverdeling gaan opstellen die je de kans geeft om het deeltje ergens te vinden op een later tijdstip, gegeven de positie nu. In principe zou je op elk ogenblik de plaats en de snelheid van de stuifmeelkorrel met arbitraire precisie kunnen meten, en dit zonder de korrel te verstoren.

In de kwantummechanica bestaat er een diepe, ingebakken obstructie om deeltjes waar te nemen zonder ze te verstoren. Om dit te zien gaan we, net zoals Heisenberg, naar een deeltje kijken door het te bombarderen met fotonen, lichtdeeltjes. Door het werk van Einstein en Planck over het foto-elektrisch effect weten we dat de energie van een lichtdeeltje samenhangt met de frequentie ervan,

$$E = \hbar\omega = h\nu,$$

met ω de pulsatie (in rad/sec) en ν de frequentie (in cycli/sec) van de golf. We weten bovendien dat $E = c\,|\boldsymbol{p}|$, waarin c de lichtsnelheid is en $\boldsymbol{p}$ de impuls geassocieerd aan de elektromagnetische golf. Het was de Broglie die de link legde en stelde dat

$$|\boldsymbol{p}| = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$$

waarin $\lambda = c/\nu$ de golflengte is en $k = 2\pi/\lambda$ het golfgetal. De Broglie stelde dat deze relatie niet enkel voor lichtdeeltjes geldt, maar voor alle deeltjes — al is dat voor ons verhaal voorlopig niet van belang.

We willen nu het deeltje fotograferen op zo'n manier dat de foto van het deeltje scherp is over een lengteschaal Δx — we kennen dan de positie van het deeltje met een precisie Δx. Elke fotograaf weet dat als je een resolutie Δx wil, je een golflengte kleiner dan Δx nodig hebt in je verlichting, met andere woorden

$$\lambda < \Delta x,$$

maar dat impliceert ook

$$|\boldsymbol{p}| > \frac{h}{\Delta x}.$$

Hoe meer precisie (hoe kleiner Δx) hoe meer impuls het foton heeft. De botsing tussen het foton en het deeltje zal een onbepaaldheid in de impuls van dat deeltje teweegbrengen van de grootte-orde $\Delta p \gtrapprox h/\Delta x$. Heisenberg kon dit aan de hand van matrixmechanica en commutatoren precieser uitdrukken als $\Delta p \Delta x \geqslant \hbar/2$, cf. cursus kwantummechanica I, sectie 3.2.5. Waar het in deze

inleiding op aankomt, is dat je niet *gelijktijdig*[4] de positie en de plaats van het deeltje kan bepalen.

Er bestaat dus niet zo iets als een arbitrair zachte probe. In de klassieke fysica komt licht niet in energiepakketjes of fotonen. Inderdaad, volgens de Maxwelliaanse fysica kunnen we de amplitude van de oscillerende elektrische vector $\boldsymbol{E}$ van het licht zo klein maken als we willen, voor elke golflengte die we kiezen. We kunnen $\boldsymbol{E}$ dus infinitesimaal klein maken zodat we het systeem niet verstoren. Niet zo in de kwantummechanica! Je kan daar $\boldsymbol{E}$ niet arbitrair klein maken, er is een minimumwaarde. Om dat aan te tonen, gaan we die minimumwaarde berekenen. De energiedichtheid van een elektromagnetische golf, als je $\boldsymbol{E}$ kent, is gegeven door de welbekende formule (die we ook in de cursus elektromagnetisme terugvinden)

$$E = \frac{1}{2}\varepsilon_{vac}\left|\boldsymbol{E}\right|^2,$$

waarbij ε_{vac} de vacuümpermittiviteit voorstelt. Anderzijds is de energie van het elektromagnetisch veld met n fotonen van frequentie ω, gemeten vanaf het donker ($n = 0$) gegeven door

$$E = n\hbar\omega$$

want de elektromagnetische golf is een trilling, een oscillator (zie cursus kwantum I, hoofdstuk 4). De allerzwakste waarde van het elektrisch veld waarbij er nog licht is, vinden we bij $n = 1$, en die waarde is (voor volume=1)

$$|\boldsymbol{E}_{\min}| = \sqrt{\frac{2\hbar\omega}{\varepsilon_{vac}}}.$$

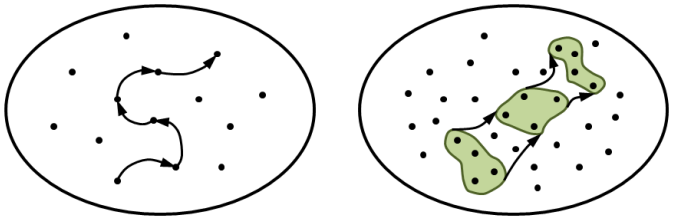
Als er n fotonen zijn met frequentie ω, dan komt dat overeen met een elektrisch veld van $\sqrt{2n\hbar\omega/\varepsilon_{vac}}$.

Wat kunnen we hieruit en uit de vorige drie voorbeelden concluderen? Vooreerst, dat de kwantummechanische onbepaaldheid iets helemaal anders is dan "klassiek + random ruis". Ten tweede, om dit te begrijpen zal er een heel andere logica nodig zijn dan de logica van verzamelingen punten die zijnstoestanden voorstellen. Dit brengt ons tot het fundamentele verschil tussen kwantum en klassiek.

[4] Merk de aanwezigheid op van "gelijktijdig": op hetzelfde tijdstip. Je kan immers wél met onbeperkte nauwkeurigheid de plaats nu en de snelheid op een *ander* tijdstip meten. Neem op tijd t_0 een van je foto's met Δx nauwkeurigheid, wacht lang genoeg tot t_1, en bepaal opnieuw de plaats van het deeltje met nauwkeurigheid Δx. Als je lang gewacht hebt, dan heeft het deetje een afstand D afgelegd die groot is ten opzichte van Δx. De snelheid is dan $D/(t_1 - t_0)$ met een fout $\Delta p = m(2\Delta x)/(t_1 - t_0)$. Door $t_1 - t_0$ groot genoeg te kiezen heb je Δp zo klein je wilt. Het punt is dat je bij elke foto de impuls verandert, je wist op tijd t_0 de positie met nauwkeurigheid Δx, maar je kende toen de impuls niet. De tweede foto, op tijd t_1, geeft je opnieuw de plaats met nauwkeurigheid Δx, maar die meting heeft de impuls verstoord en die ken je niet op t_1. Voor tijden groter dan t_0, en kleiner dan t_1 heb je de impuls bepaald met nauwkeurigheid Δp, maar toen kende je de plaats (nog) niet.

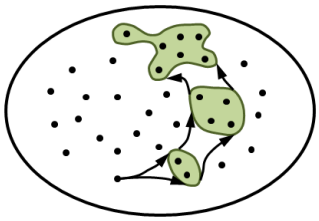
1.5 Geen punten, maar vectoren

In de klassieke mechanica bestaat de faseruimte uit een verzameling punten die de verschillende mogelijke toestanden van het systeem voorstellen. De logica van de klassieke mechanica is de logica van verzamelingenleer, met zijn algebra van unies en doorsnedes. De dynamica van het systeem wordt beschreven door transities van een punt naar het volgende. Er worden geen andere operaties op die punten gedefinieerd, enkel relaties die een fysische wet voorstellen. In de statistische mechanica weten we niet precies in welk punt we starten, en hebben we een ensemble van mogelijke punten. De evolutie behoudt het aantal punten. In de stochastische mechanica (klassiek+ruis) kunnen we mogelijk wel in een bekend punt beginnen, maar door de ruis is er een gebrek aan determinisme en komen we - met een waarschijnlijkheidsverdeling - terecht in een groeiend aantal punten over de faseruimte. We kunnen deze verdeling inkrimpen tot een enkel punt door nauwkeuriger te meten. Uiteindelijk kunnen we dit opnieuw reduceren tot de studie van punten in een verzameling. Gebrek aan informatie vertaalt zich in het invoeren van ensembles van punten waarover we middelen en waarop we statistiek doen. Hoe meer informatie, hoe kleiner het ensemble.

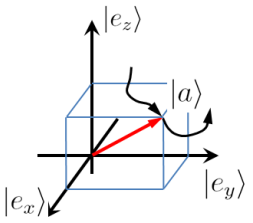


Klassieke mechanica

Statistische mechanica



Stochastische mechanica



Kwantummechanica

In de kwantummechanica vormen de toestanden geen verzameling punten maar zijn het vectoren in een vectorruimte. De faseruimte is een **vectorruimte over de complexe getallen**. In de klassieke mechanica is er geen betekenis aan een lineaire combinatie van zijnstoestanden: een muntstuk kan niet 3 maal kop min 2 maal munt zijn, die uitspraak slaat op niets. Voor een kwantumtoestand is zo'n lineaire combinatie zinvol, want een lineaire combinatie van vectoren is terug een goede vector.

We duiden de elementen van deze vectorruimte niet langer aan met vetgedrukte tekst $\boldsymbol{a}$ of een pijltje $\vec{a}$ maar met de Diracnotatie (cf. Kwantum I,

hoofdstuk 5):

$$|a\rangle.$$

De vetgedrukte tekst (of een pijltje) heeft de connotatie van een driedimensionele vector zoals elektrisch veld of impuls en we behouden deze notaties dus voor de "gebruikelijke" driedimensionale vectoren. De vectorruimte van de kwantumtoestanden kan oneindig veel dimensies hebben. Het is belangrijk om het onderscheid te zien tussen enerzijds de plaatsvector $\boldsymbol{x}$, wat een notatie is voor een locatie (een pointer naar een plaats) en anderzijds $|\boldsymbol{x}\rangle$ wat een toestand voorstelt waarbij een deeltje op de welbepaalde plaats $\boldsymbol{x}$ gelokaliseerd is. Deze notatie voor vectoren in de vectorruimte van kwantumtoestanden noemen we *kets* in navolging van Dirac.

Hoofdstuk 2

Hilbertruimtes en operatoren

> Pure mathematics is, in its way, the poetry of logical ideas — *Albert Einstein.*

Aangezien kwantumtoestanden vectoren zijn, moeten we ons de taal en de logica van vectorruimtes eigen maken, willen we kwantummechanica begrijpen. Dit hoofdstuk overloopt de eigenschappen van vectorruimtes, en zet de wiskundige tools die we nodig gaan hebben netjes op een rij. Het is een erg technisch, wiskundig hoofdstuk, maar om het vervolg van deze cursus te begrijpen moet je jezelf met deze begrippen vertrouwd maken. Beschouw het als de notenleer waar je je moet doorheen worstelen vooraleer je kwantummuziek kan spelen.

2.1 Definities en basiseigenschap

Vectorruimte – Een vectorruimte $\mathcal{V}$ is een verzameling objecten, waarop een bijkomende structuur gedefiniëerd is. De elementen, of vectoren, gaan we niet zoals je in het verleden gedaan hebt, aanduiden met een vectorpijltje $\vec{a}$. In de kwantummechanica gebruiken we voor de vectoren die kwantumtoestanden voorstellen de notatie van Dirac: we schrijven $|a\rangle$ voor een element van de vectorruimte, en noemen dit een "*ket*". Opdat een verzameling een vectorruimte zou zijn, moeten er twee bewerkingen op de elementen bestaan:

1. een bewerking $\mathcal{V} \times \mathcal{V} \rightarrow \mathcal{V}$ die het optellen van vectoren voorstelt, genoteerd als $|a\rangle + |b\rangle$, en
2. een bewerking $\mathcal{V} \times \mathbb{C} \rightarrow \mathcal{V}$ (met $\mathbb{C}$ de verz. complexe getallen); dit is de vermenigvuldiging met een scalair, genoteerd als $\alpha\,|a\rangle$.

Je bent waarschijnlijk gewend om hier de reële getallen te zien maar kwantummechanica werkt met complexe vectorruimten. Optellen van vectoren moet voldoen aan de groepseigenschappen (IANSC):

Inwendig: $\forall \left|a\right\rangle, \left|b\right\rangle \in \mathcal{V} : \left|a\right\rangle + \left|b\right\rangle \in \mathcal{V}$
Associatief: $\forall \left|a\right\rangle, \left|b\right\rangle, \left|c\right\rangle \in \mathcal{V} : (\left|a\right\rangle + \left|b\right\rangle) + \left|c\right\rangle = \left|a\right\rangle + (\left|b\right\rangle + \left|c\right\rangle)$
Neutraal element: $\exists \left|0\right\rangle \in \mathcal{V} : \forall \left|a\right\rangle \in \mathcal{V} : \left|0\right\rangle + \left|a\right\rangle = \left|a\right\rangle + \left|0\right\rangle = \left|a\right\rangle$
Symmetrisch element: $\forall \left|a\right\rangle \in \mathcal{V}, \exists \left|-a\right\rangle \in \mathcal{V} : \left|-a\right\rangle + \left|a\right\rangle = \left|a\right\rangle + \left|-a\right\rangle = \left|0\right\rangle$
Commutatief (niet verplicht, wel leuk): $\forall \left|a\right\rangle, \left|b\right\rangle \in \mathcal{V} : \left|a\right\rangle + \left|b\right\rangle = \left|b\right\rangle + \left|a\right\rangle$

De vermenigvuldiging met een scalair en het optellen van vectoren zijn onderling distributief en $1\left|a\right\rangle = \left|a\right\rangle$. Met deze twee bewerkingen kunnen we *lineaire combinaties* van vectoren construeren: $\alpha\left|a\right\rangle + \beta\left|b\right\rangle$. Die lineaire combinaties nemen een speciale plaats in bij de studie van vectorruimten.

Basis — Een aantal N vectoren zijn *lineair onafhankelijk* als geen enkele vector als een lineaire combinatie van de anderen geschreven kan worden. De deelvectorruimte opgespannen door N vectoren is de verzameling van alle lineaire combinaties van die vectoren. Als de opgespannen deelvectorruimte gelijk is aan de ganse vectorruimte dan noemen we de verzameling *volledig*. Een *basis* is een verzameling lineair onafhankelijke vectoren die de ganse vectorruimte opspannen. Het aantal vectoren in de basis is de *dimensie* van de vectorruimte, deze kan eindig of oneindig zijn. Gegeven een basis $\{\left|e_1\right\rangle, \ldots, \left|e_N\right\rangle\}$ kunnen we elke vector op een unieke manier ontbinden in basisvectoren,

$$\left|a\right\rangle = a_1\left|e_1\right\rangle + \ldots + a_N\left|e_N\right\rangle. \tag{2.1}$$

Het stel getallen $\{a_1, \ldots, a_N\}$ zijn de coördinaten van de vector $\left|a\right\rangle$ ten opzichte van de geordende basis $\{\left|e_1\right\rangle, \ldots, \left|e_N\right\rangle\}$. We gaan die ook als kolomvector noteren,

$$\left|a\right\rangle \longleftrightarrow \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \ldots \\ a_N \end{pmatrix} \tag{2.2}$$

Hilbertruimte – De vectorruimte van kwantumtoestanden is bovendien nog uitgerust met een inprodukt, zoals we verderop zullen zien. Zo'n vectorruimte "deluxe" noemen we een Hilbertruimte. Voor de wiskundig rigoureuzen van geest, er is nog een bijkomende voorwaarde nodig: een Hilbertruimte moet compleet zijn, i.e. elke Cauchy rij convergeert. Zonder deze laatste eigenschap zouden we het een pre-Hilbertruimte noemen... Maar voor de meer praktisch ingestelde fysicus zijn dit allemaal maar details: de grote conceptuele stap was van een gewone verzameling zijnstoestanden naar een vectorruimte.

2.2 Bij aankoop vectorruimte, tweede gratis!

Duale vectorruimte — Met elke vectorruimte komt een *duale vectorruimte* overeen. De duale vectorruimte $\mathcal{V}^*$ is de verzameling van alle lineaire functies van $\mathcal{V}$ naar $\mathbb{C}$,

$$\mathcal{V}^* = \{f : \mathcal{V} \to \mathbb{C},\ f \text{ is lineair}\}. \tag{2.3}$$

Met andere woorden: f neemt een vector als input en geeft een complex getal terug. Een functie is lineair enkel en alleen indien

$$f\left(\alpha\left|a\right\rangle + \beta\left|b\right\rangle\right) = \alpha f(\left|a\right\rangle) + \beta f(\left|b\right\rangle). \tag{2.4}$$

We kunnen twee lineaire functies f en g optellen, en de som $f+g$ is nog steeds een lineaire functie. We kunnen een lineaire functie f vermenigvuldigen met een complex getal γ, en het resultaat γf blijft nog steeds lineair. Dus de verzameling van alle mogelijke lineaire functies van $\mathcal{V}$ naar $\mathbb{C}$ heeft de nodige bewerkingen om ook een vectorruimte te zijn. Het is niet moeilijk in te zien dat deze bewerkingen aan de nodige eigenschappen voldoen en dat $\mathcal{V}^*$ inderdaad een vectorruimte is. Als $\mathcal{V}$ de vectorruimte van kwantumtoestanden voorstelt, dan noteren we de elementen van de duale vectorruimte $\mathcal{V}^*$ niet zomaal als f, maar in Dirac's notatie $\langle f|$, en noemen dit een "*bra*". De lineaire functie die met $\langle c|$ overeenkomt is dus

$$\langle c| \left(\alpha |a\rangle + \beta |b\rangle\right) = \alpha \langle c|a\rangle + \beta \langle c|b\rangle .$$

Duaal geconjugeerde vector – We kunnen elk element van de vectorruimte koppelen met een element van de duale vectorruimte. Met elke kwantummechanische ket $|a\rangle$ komt een bra $\langle a|$ uit de duale vectorruimte overeen. Om dit te doen gaan we eerst een aantal speciale lineaire functies invoeren. Gegeven een basis $\{|e_1\rangle, \ldots, |e_N\rangle\}$ van $\mathcal{V}$, kunnen we de functie

$$\langle e_j| : \mathcal{V} \to \mathbb{C} : |a\rangle \to a_j \tag{2.5}$$

maken die de ket $|a\rangle$ afbeeldt op zijn j-de component in de ontbinding in basisvectoren. Met andere woorden, $\langle e_j|a\rangle = \alpha_j$ voor alle $|a\rangle$. De functie $\langle e_j|$ is duidelijk lineair, dus een element van $\mathcal{V}^*$. We maken met de N basisvectoren van $\mathcal{V}$ dus N functies $\{\langle e_1|, \langle e_2|, ..., \langle e_N|\}$. Wiskundigen hebben bewezen dat $\{\langle e_1|, \langle e_2|, ..., \langle e_N|\}$ een goede basis vormt voor $\mathcal{V}^*$. Met andere woorden, je kan elke lineaire functie van $\mathcal{V}$ naar $\mathbb{C}$, schrijven als lineaire combinatie van deze N basisfuncties:

$$\langle b| = b_1^* \langle e_1| + \ldots + b_N^* \langle e_N| . \tag{2.6}$$

We gaan de coëfficiënten als rijvector rangschikken:

$$\langle b| \longleftrightarrow \begin{pmatrix} b_1^* & b_2^* & \ldots & b_N^* \end{pmatrix} \tag{2.7}$$

De reden waarom we hier de coëfficiënten noteren als complex toegevoegde van b_j's wordt duidelijk in de volgende paragraaf!

We zijn nu klaar om voor elke willekeurige ket $|a\rangle$ een unieke partner bra $\langle a|$ toe te kennen. We gaan dit doen door eerst de ket te ontbinden in de basis $\{|e_1\rangle, \ldots, |e_N\rangle\}$, dan de coëfficiënten complex toe te voegen en te gebruiken als coëfficiënten voor $\{\langle e_1|, \langle e_2|, ..., \langle e_N|\}$. Met andere woorden,

$$\begin{aligned} \text{voor elke } |a\rangle &= a_1 |e_1\rangle + \ldots + a_N |e_N\rangle \text{ definiëren we} \\ \text{de duale } \langle a| &: = a_1^* \langle e_1| + \ldots + a_N^* \langle e_N| . \end{aligned}$$

De afbeelding $\mathcal{V} \to \mathcal{V}^* : |a\rangle \to (|a\rangle)^{duaal} = \langle a|$ noemen we "het duale nemen".

Inproduct — Een inprodukt ken je als het scalair product van twee vectoren $\vec{a} \cdot \vec{b}$. Het is een relatie $\mathcal{V} \times \mathcal{V} \to \mathbb{C}$. Wanneer je op je vectorruimte een inprodukt definiëert, heb je nóg meer structuur gebracht op $\mathcal{V}$ (er is nu een derde bewerking), en die laat je toe om een norm te bouwen. Zoals eerder vermeld noemen we zo'n vectorruimte "deluxe" een *Hilbertruimte*. Er zijn veel

manieren om een inprodukt te construeren, als we enkel willen dat de bewerking "inprodukt" eigenschappen heeft (geconjugeerd zijn, lineair en positief definiet).

We kiezen in de kwantummechanica een specifiek voorschrift om een inprodukt te construeren, dat gebruik maakt van de duale. Om $|a\rangle$ met $|b\rangle$ "scalair te vermenigvuldigen", gaan we in twee stappen te werk: (1) zoek de duale van $|a\rangle$, (2) laat deze duale inwerken op $|b\rangle$. Met andere woorden

$$|a\rangle \cdot |b\rangle := \langle a|b\rangle \,. \tag{2.8}$$

De notatie in het linkerlid gaan we nooit gebruiken. Het inprodukt van kwantumtoestanden is niets anders dan de amplitudo die we besproken hebben in de sectie over het tweespletenexperiment! De Dirac-notatie $\langle a|b\rangle$ lees je dus als "*de amplitudo dat een deeltje start in toestand* $|b\rangle$ *en eindigt in toestand* $|a\rangle$".

Twee vectoren zijn *orthogonaal* als hun inprodukt nul is. De speciale manier waarop we hierboven de duale basis gedefinieerd hebben, maakt onze basis *orthonormaal*:

$$\langle e_i|e_j\rangle = \delta_{ij}, \tag{2.9}$$

waarbij $\delta_{ij} = 1$ als $i = j$ en $\delta_{ij} = 0$ voor $i \neq j$. Immers, de lineaire functie $\langle e_i|$ gaat $|e_j\rangle$ afbeelden op zijn i^{de} coëfficiënt, en deze is δ_{ij}. De coëfficiënten van een willekeurige ket vinden we door middel van het inprodukt

$$a_j = \langle e_j|a\rangle \,. \tag{2.10}$$

en die van de bra door

$$\langle a|e_j\rangle = \sum_{i=1}^{N} a_i^* \langle e_i|e_j\rangle = a_j^* \tag{2.11}$$

Het inprodukt van een willekeurige bra met een willekeurige ket kan worden geschreven aan de hand van hun coëfficiënten als volgt:

$$\langle a|b\rangle = \left(\sum_{i=1}^{N} a_i^* \langle e_i|\right)\left(\sum_{j=1}^{N} b_j |e_j\rangle\right) = \sum_{i,j=1}^{N} a_i^* b_j \langle e_i|e_j\rangle = \sum_{i=1}^{N} a_i^* b_i \tag{2.12}$$

In onze notatie met kolom-en rijvectoren wordt dit

$$\langle a|b\rangle = \begin{pmatrix} a_1^* & a_2^* & \dots & a_N^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \dots \\ b_N \end{pmatrix} \tag{2.13}$$

Hiermee zie je ook een heel belangrijke eigenschap van het inprodukt in de kwantummechanica: wissel de a en b om, en het resultaat wordt complex toegevoegd:

$$\forall\, |a\rangle, |b\rangle \in \mathcal{V} : \langle a|b\rangle = (\langle b|a\rangle)^* \tag{2.14}$$

Een inprodukt met deze eigenschap is "geconjugeerd". Dus, het inprodukt is niet commutatief, voor de meeste gevallen is $|a\rangle \cdot |b\rangle \neq |b\rangle \cdot |a\rangle$.

Norm — Het inprodukt van een ket met zichzelf,

$$\langle a|a\rangle = \sum_{i=1}^{N} |a_i|^2 \tag{2.15}$$

is een som van allemaal positieve getallen, en dus zelf *positief definiet*. Het is alleen maar nul als alle coëfficiënten nul zijn, dus enkel voor het neutraal element. We kunnen het gebruiken om een norm te definiëren,

$$\||a\rangle\| = \sqrt{\langle a|a\rangle} = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} |a_i|^2} \tag{2.16}$$

die braafjes voldoet aan de driehoeksongelijkheid $\||a\rangle + |b\rangle\| \leqslant \||a\rangle\| + \||b\rangle\|$. Een goede norm moet aan bovenstaande eigenschappen voldoen, en je kan die ook op andere manieren invoeren dan via een inprodukt[1].

2.2.1 Overaftelbare basissen en de ruimte

Tot nu toe hebben we een eindig aantal basisvectoren verondersteld voor onze vectorruimte. Dat is goed wanneer we een eindig aantal mogelijke uitkomsten van een meting veronderstellen. Maar wanneer we het hebben over ruimterijd, dan zijn de zaken plots wat grootser: als we ons afvragen waar een deeltje is, dan hebben we oneindig veel mogelijke antwoorden, zelfs overaftelbaar oneindig veel.

Beschouw $|\mathbf{x}\rangle$, de zotte kwantumtoestand waarbij we met oneindige precisie weten dat het deeltje op plaats $\mathbf{x}$ is in de ruimte. We kunnen dit nooit experimenteel bepalen (daar hebben we oneindig veel energie voor nodig) maar tóch worden de plaatsvectoren vaak als basis gebruikt, ze voldoen immers aan de orthogonaliteitseigenschap

$$\langle \mathbf{x}|\mathbf{x}'\rangle = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \tag{2.17}$$

(met $\delta(x - x')$ de Dirac-deltafunctie: de amplitude dat je in x' bent, gegeven dat je zeker weet dat je in x bent, is nul tenzij $x' = x$); en ze zijn volledig.

We noteren de coëfficiënten van kets, ontbonden in deze plaatsbasis, ook een beetje anders. Vergelijk

$$|\psi\rangle = \textstyle\sum_j \psi_j\, |e_j\rangle \qquad \text{met} \qquad |\psi\rangle = \displaystyle\int d\mathbf{x}\; \psi(\mathbf{x})\, |\mathbf{x}\rangle\,. \tag{2.18}$$

Dit is precies hetzelfde: de discrete index j is vervangen door de continue variabele $\mathbf{x}$. We kunnen de plaatsen niet oplijsten, het zijn er overaftelbaar veel, en dus wordt de som een integraal. De welvertrouwde golffunctie $\psi(\mathbf{x})$ is niets anders dan de overaftelbare verzameling coëfficiënten van de ruimtelijke kwantumtoestand $|\psi\rangle$, uitgedrukt in de plaatsbasis opgebouwd door de $|\mathbf{x}\rangle$'en.

[1] Heb je geen inprodukt, maar wel een norm, dan heb je een genormeerde vectorruimte. Als die ook nog compleet is, noemen we dit een *Banachruimte*. Namen, namen, namen.

Een andere overaftelbare basis is $|\mathbf{p}\rangle$, de zotte kwantumtoestanden waarin we met oneindige precisie de impuls van het deeltje kennen. Even gek vanuit het experimentele standpunt, maar mathematisch opnieuw OK als basis.

Hoe ziet het inprodukt er uit in de plaatsbasis? Vergelijk opnieuw

$$\langle\psi|\phi\rangle = \sum_j \psi_j^* \phi_j \qquad \text{met} \qquad \langle\psi|\phi\rangle = \int d\mathbf{x}\ \psi^*(\mathbf{x})\phi(\mathbf{x}) \tag{2.19}$$

Links staat onze notatie uit de eindig-dimensionale vectorruimte, rechts staat de notatie waarmee je al vertrouwd bent uit de inleidende cursus kwantummechanica, voor het produkt van twee golffuncties.

De plaatsbasis (en de impulsbasis) kunnen dan wel nuttig zijn als link met de vertrouwde golffuncties uit uw kinderjaren, maar vaak zijn ze overcompleet, en kunnen we de gewenste Hilbertruimte evenzeer opspannen met een aftelbaar aantal basisfuncties. Je kan bijvoorbeeld de golffunctie vaak ontbinden in Fouriercomponenten, en de sinussen en cosinussen als goede basis gebruiken. Het zijn er nog altijd oneindig veel, maar ze zijn aftelbaar: je kan ze oplijsten.

Je kan je afvragen of het aantal dimensies van de kwantummechanische toestandsruimte echt oneindig is – misschien is die aanname, net zoals het gebruik van de plaatsbasis, slechts een benadering die ons het leven af en toe gemakkelijker maakt omdat we liever integreren dan ingewikkelde sommaties maken. Er is tot nu toe geen enkele manier om experimenteel na te gaan wat de dimensionaliteit van de Hilbertruimte van het universum is! Er is wel een intrigerende hint dat het aantal dimensies van de toestandsruimte voor het universum eindig is. Dat heeft te maken met de entropie van een zwart gat. Die leert ons dat de totale hoeveelheid informatie bevat in een volume ruimte niet onbeperkt groot kan zijn. De maximale hoeveelheid informatie in een volume wordt bepaald door het oppervlakte dat het volume omsluit, uitgedrukt in eenheden van de Planck-oppervlakte ℓ^2_{planck} met $\ell = 1.62 \times 10^{-35}$ m. Het universum heeft een straal van 13.7 miljard lichtjaar (ofte $R_{univ} = 1.30 \times 10^{26}$ m). Dus, het maximaal aantal basistoestanden volgens dit criterium is $(R_{univ}/\ell_{planck})^2$ ofte 6.4×10^{121}. Dat zou dus de dimensie van de vectorruimte van kwantumtoestanden voor het ganse universum zijn, i.e. het aantal basisvectoren dat we nodig hebben. Als je al moeite hebt om je een 4-dimensionele vectorruimte voor te stellen, vergeet het maar voor een 10^{121}-dimensionele. Voor alle praktische doeleinden is 10^{121} hetzelfde als oneindig.

2.3 Lineaire operatoren

Een *operator* is een functie tussen vectorruimten, $\mathcal{V} \to \mathcal{V}$. Het is dus een afbeelding die vectoren (of kets) afbeeldt op vectoren (of kets). Het uitwendig product uit het begin van deze sectie is een voorbeeld van een operator. We duiden operatoren in deze cursus aan door een letter met een hoedje op, bijvoorbeeld $\hat{A}$. Lineaire operatoren voldoen aan

$$\hat{A}\left(\alpha|a\rangle + \beta|b\rangle\right) = \alpha(\hat{A}|a\rangle) + \beta(\hat{A}|b\rangle) \tag{2.20}$$

met $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$.
Als voorbeelden van lineaire operatoren hebben we het *uitprodukt* van een bra en een ket. Dat is een beetje het omgekeerde van een inprodukt, namelijk iets van de vorm $|a\rangle\langle b|$. Dit is inderdaad een operator: als we dit laten inwerken op een ket $|c\rangle \in \mathcal{V}$, dan vinden we

$$|a\rangle\langle b|\left(|c\rangle\right) = |a\rangle\left(\langle b|c\rangle\right). \tag{2.21}$$

Dit is de ket $|a\rangle$, vermenigvuldigd met het complex getal $\langle b|c\rangle$, en dus terug een element van $\mathcal{V}$. Bovendien is het lineair, aangezien het inprodukt lineair is. Niet elke operator laat zich als een uitprodukt schrijven! Sommen van uitprodukten zijn ook lineaire operatoren, en zoals we hieronder verder bespreken, ga je wél elke lineaire operator kunnen schrijven als een som van uitprodukten. Wanneer we het uitprodukt nemen van $|a\rangle$ met zichzelf, dan hebben we de *projectie-operator*:

$$\hat{P}_a = |a\rangle\langle a|. \tag{2.22}$$

Deze gaat elke vector projecteren op $|a\rangle$, nl. $\hat{P}_a|b\rangle = \alpha|a\rangle$ met $\alpha = \langle a|b\rangle$. Projecteren we op een basisvector, dan komt er $\hat{P}_{e_j}|b\rangle = |e_j\rangle\langle e_j|b\rangle = b_j|e_j\rangle$. We kunnen hiermee de ontbinding van een willekeurige ket herschrijven als

$$\begin{aligned} |a\rangle &= |e_1\rangle\langle e_1|a\rangle + \ldots + |e_N\rangle\langle e_N|a\rangle \\ &= \left(\sum_{j=1}^{N} |e_j\rangle\langle e_j|\right)|a\rangle. \end{aligned} \tag{2.23}$$

De volledigheid van de basis kan uitgedrukt worden als

$$\hat{1} = \sum_{j=1}^{N} |e_j\rangle\langle e_j|. \tag{2.24}$$

Hierin is $\hat{1}$ de operator die niets doet, die dus elke ket op zichzelf afbeeldt.

Spectraalontbinding — Eigenvectoren (of *eigenkets*) $|\varphi_n\rangle$ en *eigenwaarden* λ_n van een operator $\hat{A}$ zijn de oplossingen van

$$\hat{A}|\varphi_n\rangle = \lambda_n|\varphi_n\rangle. \tag{2.25}$$

Als de vectorruimte waarop de operator $\hat{A}$ inwerkt dimensie N heeft, dan kunnen er N eigenvectoren (en N eigenwaarden) zijn, die al dan niet samenvallen. Wanneer meerdere eigenwaarden gelijk zijn, spreekt men van *ontaarding*. Aan de hand van de eigenvectoren kan een operator als een lineaire combinatie van projectieoperatoren geschreven worden:

$$\hat{A} = \sum_{n=1}^{N} \lambda_n|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|. \tag{2.26}$$

Dit noemen we de *spectraalontbinding* van de operator. Niet elke operator heeft een spectraalontbinding, maar de compacte hermitische lineaire operatoren die we in deze cursus gaan tegenkomen hebben dat wel.

Voorstelling als matrix – Om te weten wat een operator allemaal uitricht op een willekeurige ket, moeten we slechts $N \times N$ complexe getallen onthouden. Het is immers genoeg om te weten wat de operator met elke basisvector doet, en dan kunnen we de lineaire eigenschap gebruiken:

$$\begin{aligned} |b\rangle &= \hat{A}\,|a\rangle \\ &\Leftrightarrow \quad |b\rangle = \hat{A}\left(\sum_{j=1}^{N} a_j\,|e_j\rangle\right) = \sum_{j=1}^{N} a_j\left(\hat{A}\,|e_j\rangle\right). \end{aligned} \tag{2.27}$$

Het resultaat $|b\rangle$ waarop $|a\rangle$ door de operator $\hat{A}$ wordt afgebeeld, heeft coëfficiënten

$$b_i = \langle e_i|b\rangle = \langle e_i|\sum_{j=1}^{N} a_j\left(\hat{A}\,|e_j\rangle\right) \tag{2.28}$$

Opnieuw gebruiken we de lineariteit:

$$b_i = \sum_{j=1}^{N} a_j\left(\langle e_i|\,\hat{A}\,|e_j\rangle\right) \tag{2.29}$$

Noteer nu

$$A_{ij} = \langle e_i|\,\hat{A}\,|e_j\rangle \tag{2.30}$$

en je vindt

$$b_i = \sum_{j=1}^{N} A_{ij}a_j. \tag{2.31}$$

Het is duidelijk dat de operator $\hat{A}$ voorgesteld kan worden als een matrix

$$\hat{A} \longleftrightarrow \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1N} \\ A_{21} & A_{22} & & A_{2N} \\ \dots & & & \dots \\ A_{N1} & A_{N2} & \dots & A_{NN} \end{pmatrix}. \tag{2.32}$$

Wanneer we $|b\rangle$ en $|a\rangle$ voorstellen door hun kolommen aan coëfficiënten, dan vinden we

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \dots \\ b_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1N} \\ A_{21} & A_{22} & & A_{2N} \\ \dots & & & \dots \\ A_{N1} & A_{N2} & \dots & A_{NN} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \dots \\ a_N \end{pmatrix}. \tag{2.33}$$

De coëfficiënten van $|b\rangle$ vinden we door matrixvermenigvuldiging. De getalletjes in de kolomvectoren en de matrix hangen af van je keuze voor de basis $\{|e_1\rangle, \dots, |e_N\rangle\}$, we zullen verderop zien wat met deze getalletjes gebeurt als je van basis verandert. Het is belangrijk dat je in bovenstaande formule dezelfde basis gebruikt voor alle ingrediënten.

Algebra — De lineaire operatoren die werken op een zelfde Hilbertruime vormen een *algebra*. Algebra's zijn wiskundige structuren zoals groepen of vectorruimtes. In een algebra zijn er drie bewerkingen gedefinieerd. Er is

de optelling van elementen $\hat{A} + \hat{B}$ en de vermenigvuldiging met een scalar $\alpha\hat{A}$ (de verzameling lineaire operatoren met deze twee bewerkingen vormt reeds een vectorruimte, een complexe vectorruimte). De derde bewerking is de vermenigvuldiging van twee operatoren, $\hat{A}\hat{B}$, gedefinieerd door

$$\left(\hat{A}\hat{B}\right)|a\rangle = \hat{A}\left(\hat{B}\,|a\rangle\right). \tag{2.34}$$

Met andere woorden, eerst laten we $\hat{B}$ inwerken op $|a\rangle$ en dan laten we $\hat{A}$ inwerken op dat resultaat. Wanneer deze vermenigvuldiging bilineair is, dan spreken we van een (complexe) algebra[2]. Dit wil zeggen dat de vermenigvuldiging distributief is ten opzichte van de optelling en de vermenigvuldiging met een scalar. Matrices vormen ook een algebra en dat is maar goed ook gezien we lineaire operatoren representeren met matrices. In tegenstelling tot de optelling is de vermenigvuldiging niet-commutatief of *niet-abels*. Dit betekent dat er operatoren bestaan waarvoor $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$. Het verschil tussen de twee volgordes is de *commutator*:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \tag{2.35}$$

2.4 Promo-actie uitgebreid naar operatoren

Bij aankoop lineaire operator, tweede gratis!

Hermitisch toegevoegde operatoren — Met elke operator $\hat{A}$ die inwerkt op de vectorruimte $\mathcal{V}$, kunnen we een operator $\hat{A}^\dagger$ construeren die inwerkt op de duale vectorruimte $\mathcal{V}^*$. We noteren $\hat{A}^\dagger(\langle a|)$ als $\langle a|\,\hat{A}^\dagger$, en construeren die als volgt:

(1) We moeten vertrekken van een element $\langle a|$ uit $\mathcal{V}^*$.
(2) Vind de duale ket, $|a\rangle$
(3) Laat hierop $\hat{A}$ inwerken, en bereken $\hat{A}\,|a\rangle$
(4) Het beeld van $\langle a|$ is het duale van het resultaat, $\left(\hat{A}\,|a\rangle\right)^{duaal}$.

Kortom: gegeven $\hat{A}$, definiëer

$$\hat{A}^\dagger : \mathcal{V}^* \to \mathcal{V}^* \text{ zodanig dat } \langle a| \to \left(\hat{A}\,|a\rangle\right)^{duaal}$$

en noteer hiervoor

$$\langle a|\,\hat{A}^\dagger := \left(\hat{A}\,|a\rangle\right)^{duaal} \tag{2.36}$$

Of nog, de bra $\langle a|\,\hat{A}^\dagger$ is per definitie gelijk aan de duale vector van de ket $\hat{A}\,|a\rangle$. De operator $\hat{A}^\dagger$ wordt de *hermitisch toegevoegde* (of soms gewoon toegevoegde) operator van $\hat{A}$ genoemd.

Herinner u dat

$$\langle b|c\rangle = (\langle c|b\rangle)^*. \tag{2.37}$$

[2] Wanneer we ook nog het nemen van een hermitisch toegevoegde als bewerking in rekening nemen en de operatoren kunnen normeren, dan spreken we niet meer van een complexe algebra, maar van een C*-algebra.

Hierin is $\langle c|$ het duale van $|c\rangle$. Stel nu

$$\begin{aligned} |c\rangle &= \hat{A}\,|a\rangle \\ \Rightarrow \quad \langle c| &= \left(\hat{A}\,|a\rangle\right)^{duaal} = \langle a|\,\hat{A}^\dagger \text{ per definitie van } \hat{A}^\dagger \end{aligned} \tag{2.38}$$

Vullen we dit hierboven in, dan komt er

$$\langle b|\,\hat{A}\,|a\rangle = \left(\langle a|\,\hat{A}^\dagger\,|b\rangle\right)^* \tag{2.39}$$

Dit moet gelden voor alle $|a\rangle$ en $|b\rangle$.

Matrixvoorstelling – We vonden reeds voor $|c\rangle = \hat{A}\,|a\rangle$ de matrixvoorstelling

$$c_i = \sum_{j=1}^{N} A_{ij} a_j \tag{2.40}$$

Hiervan de complex toegevoegde nemen geeft

$$c_i^* = \sum_{j=1}^{N} a_j^* A_{ij}^* \tag{2.41}$$

Anderzijds is $\langle c| = \langle a|\,\hat{A}^\dagger$ waaruit volgt dat

$$c_i^* = \sum_{j=1}^{N} a_j^* A_{ji}^\dagger \tag{2.42}$$

We vinden dus dat $A_{ji}^\dagger = A_{ij}^*$. Dus, om de matrix van $A^\dagger$ te vinden moeten we de matrix van A transponeren én complex toevoegen. Met andere woorden:

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & ... & A_{1N} \\ A_{21} & A_{22} & & A_{2N} \\ ... & & & ... \\ A_{N1} & A_{N2} & ... & A_{NN} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} A_{11}^* & A_{21}^* & ... & A_{N1}^* \\ A_{12}^* & A_{22}^* & & A_{N2}^* \\ ... & & & ... \\ A_{1N}^* & A_{2N}^* & ... & A_{NN}^* \end{pmatrix} \tag{2.43}$$

Rechts staat de matrix voor $\hat{A}^\dagger$. Hiermee is

$$\begin{pmatrix} c_1^* & c_2^* & ... & c_N^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1^* & a_2^* & ... & a_N^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_{11}^* & A_{21}^* & ... & A_{N1}^* \\ A_{12}^* & A_{22}^* & & A_{N2}^* \\ ... & & & ... \\ A_{1N}^* & A_{2N}^* & ... & A_{NN}^* \end{pmatrix} \tag{2.44}$$

de matrixnotatie voor $\langle c| = \langle a|\,\hat{A}^\dagger$. In een gegeven basis geldt zowel voor de coefficiëntenkolom van vectoren als voor de coefficiëntenmatrix van operatoren dat de operatie "het duale nemenövereenkomt met transponeren en complex toevoegen van de coëfficiëntenmatrix (of -kolom).

Hermitische operatoren – Een operator is *hermitisch* als $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$. We moeten dit wat preciseren, want de wiskundige gaat hier zeggen dat je appelen (operatoren op $\mathcal{V}$) vergelijkt met peren (operatoren op een andere verzameling,

$\mathcal{V}^*$). Wat we bedoelen is dat $\hat{A}$ hermitisch is als $\langle a| \hat{A}$ de duale vector is van $\hat{A}|a\rangle$. Nog een andere manier om dit te schrijven is via

$$\hat{A} \text{ is hermitisch } \Leftrightarrow \forall |a\rangle, |b\rangle \in \mathcal{V} : \langle b| \hat{A} |a\rangle = \langle b| \hat{A}^\dagger |a\rangle \tag{2.45}$$

Merk op dat de duale van de ket $\hat{A}\hat{B}|c\rangle$ gegeven is door $\langle c| \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger$, de volgorde draait om in het produkt.

Als je de matrixvoorstelling hebt voor de operator $\hat{A}$ en voor $\hat{A}^\dagger$, dan weet je dat de operator hermitisch is als de twee matrices gelijk zijn. We spreken ook van hermitische matrices.

Hermitische operatoren zullen een belangrijke rol spelen in de kwantummechanica.Dit komt omdat de eigenwaarden van een hermitische (en compacte) operator $\hat{A}$ reëel zijn, en de eigenkets van $\hat{A}$ die horen bij verschillende eigenwaarden orthogonaal zijn.

2.5 Basistransformaties en unitaire operatoren

Je kan een operator invoeren die de oude basis in de nieuwe transformeert:

$$\begin{cases} \hat{T}|e_1\rangle \to |f_1\rangle \\ \hat{T}|e_2\rangle \to |f_2\rangle \\ \quad\ldots \\ \hat{T}|e_N\rangle \to |f_N\rangle \end{cases} \tag{2.46}$$

Met deze transformatie komt een matrix overeen, in de oude basis

$$T_{ij} = \langle e_i| \hat{T} |e_j\rangle = \langle e_i|f_j\rangle \tag{2.47}$$

Dit zijn ook de coëfficiënten van de $\{|f_1\rangle, \ldots, |f_N\rangle\}$ in de oude basis,

$$|f_j\rangle = \sum_{i=1}^{N} |e_i\rangle T_{ij}$$

De inverse transformatie is per definitie wat je terugbrengt van nieuw naar oud:

$$\begin{cases} \hat{T}^{-1}|f_1\rangle \to |e_1\rangle \\ \hat{T}^{-1}|f_2\rangle \to |e_2\rangle \\ \quad\ldots \\ \hat{T}^{-1}|f_N\rangle \to |e_N\rangle \end{cases} \tag{2.48}$$

Deze heeft matrixelementen in de nieuwe basis

$$\left(T^{-1}\right)_{ij} = \langle f_i| \hat{T}^{-1} |f_j\rangle = \langle f_i|e_j\rangle = \left(\langle e_j|f_i\rangle\right)^* = T^*_{ji} \tag{2.49}$$

Een matrix waarvan de inverse $\left(T^{-1}\right)_{ij}$ gelijk is aan de hermitisch toegevoegde T^*_{ji} noemen we *unitair*. Met andere woorden, de operator $\hat{T}$ is unitair enkel en alleen indien

$$\hat{T}^{-1} = \hat{T}^\dagger \tag{2.50}$$

Dit is verschillend van hermitisch, $\hat{T} = \hat{T}^\dagger$. Een operator kan zowel hermitisch als unitair zijn, als hij gelijk is aan zijn inverse. *Unitaire operatoren zijn belangrijk in de kwantummechanica omdat ze transformaties voorstellen.*

Coefficienten van een vector transformeren – Met deze getallen T_{ij} kunnen we de coëfficiënten van een ket $|a\rangle$ in de nieuwe basis vinden uit die van de oude basis. In de *oude* basis zijn de coëfficiënten gegeven door

$$|a\rangle = \sum_{j=1}^{N} a_j^{oud} |e_j\rangle \tag{2.51}$$

De coëfficiënten in de nieuwe basis zijn bepaald door

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^{N} a_i^{nieuw} |f_i\rangle \tag{2.52}$$

We weten al hoe we deze nieuwe coëfficienten kunnen vinden, namelijk

$$a_i^{nieuw} = \langle f_i|a\rangle \,. \tag{2.53}$$

Vullen we nu de oude ontbinding van $|a\rangle$ in, dan vinden we de link:

$$a_i^{nieuw} = \langle f_i| \left(\sum_{j=1}^{N} a_j^{oud} |e_j\rangle \right) = \sum_{j=1}^{N} \langle f_i|e_j\rangle \, a_j^{oud} \tag{2.54}$$

We kunnen $\langle f_i|e_j\rangle = (\langle e_j|f_i\rangle)^* = T_{ji}^*$ gebruiken om dit te herschrijven tot

$$a_i^{nieuw} = \sum_{j=1}^{N} a_j^{oud} T_{ji}^* = \sum_{j=1}^{N} \left(T^{-1}\right)_{ij} a_j^{oud} \tag{2.55}$$

De coefficienten transformeren met T^{-1}, als de basis transformeert met T. Daarom noemen we de coëfficiënten (en de vector) *contra*variant. We moeten de kolomvector a_j^{oud} vermenigvuldigen met de matrix voor T^{-1} om de kolomvector a_i^{nieuw} te vinden. Immers, transformeer je de basis en houd je daarbij de vector $|a\rangle$ vast, zoals we hier doen, dan dit alsof je de basis vasthoudt, en $|a\rangle$ transformeert via T^{-1}.

Coefficientenmatrix van een lineaire operator transformeren – De matrix die met de operator $\hat{A}$ overeenkomt in de nieuwe basis heeft elementen

$$A_{ij}^{nieuw} = \langle f_i| \hat{A} |f_j\rangle \tag{2.56}$$

Voegen we hiertussen de eenheidsontbinding

$$\hat{1} = \sum_{n=1}^{N} |e_n\rangle \langle e_n| \tag{2.57}$$

in dan komt er

$$\begin{aligned} A_{ij}^{nieuw} &= \sum_{n,m=1}^{N} \langle f_i|e_n\rangle \langle e_n| \hat{A} |e_m\rangle \langle e_m|f_j\rangle \\ &= \sum_{n,m=1}^{N} \left(T^{-1}\right)_{in} A_{nm}^{oud} T_{mj} \end{aligned} \tag{2.58}$$

Dit is een matrixprodukt

$$A^{nieuw} = T^{-1} \cdot A^{oud} \cdot T \tag{2.59}$$

Opmerking: kijk goed uit hoe je de transformatie definieert! We hebben hier $T_{ij} = \langle e_i | f_j \rangle$ gebruikt, en definiëren $\hat{T}$ als de operator die de *oude* basisvectoren omzet in de *nieuwe*.

2.6 Stone theorema

Lie groepen – Heel vaak gaan we te maken hebben met unitaire operatoren (transformaties, dus) die van een *continue parameter* afhangen. Denk aan rotaties over een hoek θ, of evolutie in de tijd gedurende een tijdsduur t. Hierin zijn respectievelijk de hoek θ en de tijdsduur t de continue parameters. In het algemeen kunnen schrijven we de afhankelijkheid van de unitaire operator aan de parameter als $\hat{U}(s)$.

Wat we ook heel vaak tegenkomen, is dat twee van de transformaties combineerbaar zijn tot een derde, die ook tot dezelfde familie behoort. Roteer je over een hoek θ_1 en daarna over een hoek θ_2, dan heb je een rotatie over een hoek $\theta_1 + \theta_2$. In onze algemenere notatie, we hebben

$$\hat{U}(s_1)\hat{U}(s_2) = \hat{U}(s_1 + s_2) \tag{2.60}$$

Dit begint er al als een groep uit te zien: combineer twee elementen van de groep, $\hat{U}(s_1)$ en $\hat{U}(s_2)$, en je hebt een nieuw element van de groep, $\hat{U}(s_1 + s_2)$. Het combineren van transformaties is associatief. En inderdaad, er is ook een neutraal element, dat we associeren met $s = 0$, dus $\hat{U}(0) = \hat{1}$. Immers, roteren over nul graden is hetzelfde als niets doen. Het symmetrisch element is dan $\hat{U}^{-1}(s) = \hat{U}(-s)$ wat dus ook gelijk moet zijn aan $\hat{U}^\dagger(s)$ omdat $\hat{U}$ unitair is.

Zo'n groep unitaire operatoren die van een (of meerdere) continue parameters afhangen noemen we een *Lie groep* wanneer de limiet

$$\lim_{\Delta s \to 0} \frac{\hat{U}(s + \Delta s) - \hat{U}(s)}{\Delta s} = \frac{d\hat{U}(s)}{ds} \tag{2.61}$$

bestaat. Deze afgeleide, de limiet zelf, hoeft niet in de groep te zitten, maar het moet een matrix zijn die eenduidig is en geen elementen heeft die oneindig worden!

Theorema van Stone – Voor zo'n familie $\hat{U}(s)$ unitaire operatoren met een (of meerdere) parameter(s) heeft Stone aangetoond dat er een (of meerdere) hermitische operator(en) $\hat{G}$ bestaan, waarmee $\hat{U}(s)$ geschreven kan worden als

$$\hat{U}(s) = \exp\left\{-i\hat{G}s\right\} \tag{2.62}$$

De hermitische operator $\hat{G}$ hangt niet meer van s af, en wordt de *generator van de groep* genoemd. Het *Stone theorema* maakt dus de link tussen de hermitische operatoren (observabelen) en de unitaire operatoren (transformaties) die zij

genereren. De generator $\hat{G}$ moet inderdaad hermitisch zijn opdat $\hat{U}$ unitair is:

$$\begin{aligned}\hat{U}^\dagger(s) &= \exp\left\{+i\hat{G}^\dagger s\right\} \\ &= \exp\left\{+i\hat{G}s\right\} \text{ want } \hat{G}^\dagger = \hat{G} \\ &= \hat{U}(-s) = \hat{U}^{-1}(s). \end{aligned} \tag{2.63}$$

Veel kleintjes maken een grote – Het aangename aan een Lie groep is dat je een "grote transformatie"(bvb. rotatie over een grote hoek) altijd kan zien als een opeenvolging van "kleine transformaties"(bvb. veel rotaties over een kleine hoek, achter elkaar). Met andere woorden,

$$\hat{U}(s) = \underbrace{\hat{U}(s/N)\hat{U}(s/N)....\hat{U}(s/N)}_{N \text{ factoren}} \tag{2.64}$$

We kunnen N zo groot maken als we willen, zodat $\delta s = s/N$ zo klein is als we willen,

$$\hat{U}(s) = \lim_{N\to\infty} \hat{U}(s/N)^N \tag{2.65}$$

De afleidbaarheids-eis (2.61) stelt bovendien dat we een reeksontwikkeling kunnen maken van $\hat{U}(\delta s)$ rond $s = 0$:

$$\hat{U}(\delta s) = \hat{U}(0) + \left.\frac{d\hat{U}(s)}{ds}\right|_{s=0} \delta s + \mathcal{O}(\delta s^2) \tag{2.66}$$

Hierin is $\hat{U}(0) = \hat{1}$. De generator wordt gevonden via de afgeleide in nul:

$$\hat{G} = i \left.\frac{d\hat{U}(s)}{ds}\right|_{s=0} \tag{2.67}$$

$$\Rightarrow \quad \hat{U}(\delta s) = \hat{1} - i\hat{G}\delta s + \mathcal{O}(\delta s^2) \tag{2.68}$$

Inderdaad, gebruiken we nu formule (2.65) met $\delta s = s/N$, dan komt er

$$\hat{U}(s) = \lim_{N\to\infty} \left[\hat{1} - i\hat{G}\frac{s}{N}\right]^N = \exp\left\{-i\hat{G}s\right\} \tag{2.69}$$

zoals beloofd door het Stone theorema. Immers, $\lim_{N\to\infty}(1 + x/N)^N$ is een welbekende limietvoorstelling van e^x.

Hoofdstuk 3

Kwantumtoestanden manipuleren

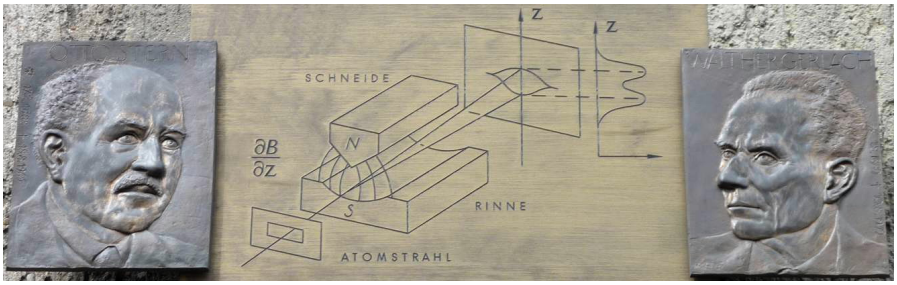
> A simple calculation shows that from the classical theory follows that we should find a broadening of the beam. However, from the quantum theory follows that the beam should split up in two beams corresponding to the two orientations of the magnet. The experiment decided in favor of the quantum theory. — *Otto Stern*

3.1 Het Stern-Gerlachexperiment

Atomen kunnen een magnetisch moment $\boldsymbol{\mu}$ hebben. De energie van een magnetisch moment in een inductieveld $\boldsymbol{B}$ is gelijk aan $-\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B}$. Als het aangelegde magneetveld inhomogeen is en gericht volgens de z-richting, dan ervaren atomen een kracht

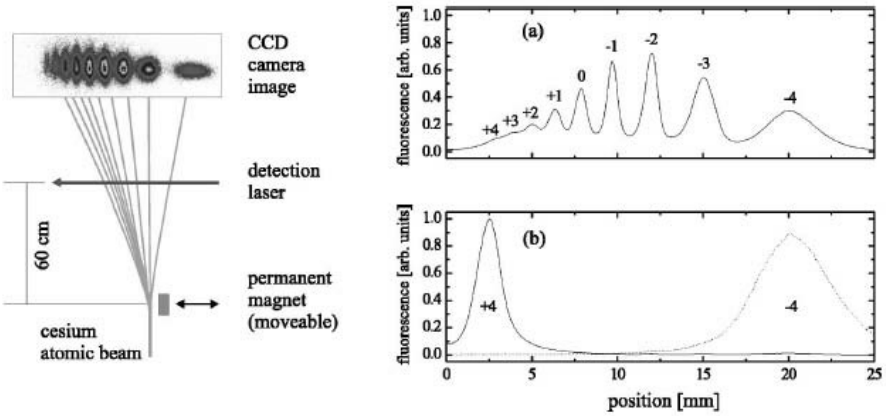
$$F_z = \frac{\partial}{\partial z}(\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B}) = \mu \cos\theta \frac{\partial B}{\partial z},$$

waarin θ de hoek is tussen $\boldsymbol{\mu}$ en het magneetveld. De magnetische momenten van de atomen die uit een oventje komen kunnen klassiek in eender welke richting wijzen, zodat alle hoeken θ mogelijk zijn. Otto Stern en Walther Gerlach hebben een experimentele opstelling gemaakt waarbij ze een bundel zilveratomen door een inhomogeen magneetveld stuurden en dan de afwijking van de bundel maten door de atomen op te vangen op een glasplaat.



De scherpe tip van de noordpoolmagneet zorgt voor een sterke gradiënt in het magneetveld, zodat de atomen met opwaarts gericht magnetisch moment naar

boven en atomen met neerwaarts gericht magnetisch moment naar beneden getrokken worden. Dus, als de atomen uit de magneet tevoorschijn komen, zijn ze uitgesmeerd volgens de z-component van hun magnetisch moment. In de klassieke theorie zijn alle waarden van θ mogelijk zodat we verwachten dat de bundel op het glasplaatje een zilveren streep afzet die uitgesmeerd is in de z-richting. De grootte van de streep zou evenredig zijn met de grootte van het magnetisch moment. Maar dit was niet wat onze pioniers van de kwantummechanica te zien kregen. Ze vonden twee aparte vlekjes op de glasplaat: de bundel zilveratomen was in twee geplitst.



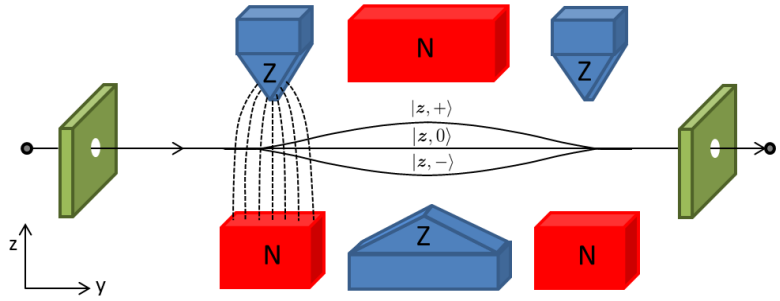
De prent hierboven komt uit een recentere versie van het experiment (Phys. Rev. A **61**, 013405 (1999)). Hier werd een bundel cesiumatomen gebruikt; er zijn tot negen deelbundels zichtbaar. Het is een experimenteel feit dat het magnetisch moment van eender welk atoom in een magneetveld slechts gekwantiseerde waarden kan aannemen. In welke richting je het extern magneetveld legt, doet er hiervoor niet toe. Dit gedrag kan hoegenaamd niet worden uitgelegd door middel van klassieke mechanica of stochastische mechanica. Deze observatie hangt natuurlijk samen met het feit dat het draaimoment gekwantiseerd is, zoals jullie al gezien hebben[1].

3.2 Stern-Gerlachfilters

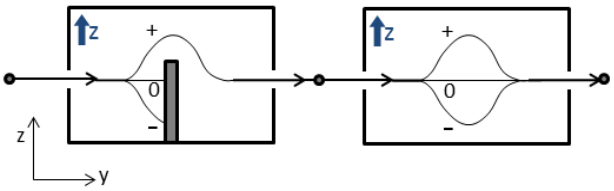
In de rest van dit hoofdstuk gaan we werken met een geïdealiseerd en verbeterd Stern-Gerlachapparaat, hieronder schematisch afgebeeld. Het is een apparaat waarin de atomen starten in positie A, dan door een eerste opstelling magneten in het apparaat getrokken worden en opgesplitst worden in deelbundels, zoals in het oorspronkelijke Stern-Gerlachapparaat. De opstelling van daaropvolgende

[1] Het magnetisch moment μ_z is evenredig met het draaimoment J_z. De verhoudig tussen de twee, μ_z/J_z, is de *gyromagnetische verhouding*. Klassiek, voor een elektron dat rondcirkelt, verwachten we dat die gelijk is aan $e/(2m)$ met e de elektronlading en m de elektronmassa. Dit getal, maal het kwantum van angulair moment $\hbar$, noemen we het *Bohrmagneton* μ_B. Kwantummechanisch vinden we voor de gyromagnetische verhouding $g \times e/(2m)$, met een g-factor die niet gelijk is aan 1, maar voor een bepaald atoom zelfs kan afhangen van de omgeving (de naburen) van dat atoom. Het bepalen van de g-factor gebeurt experimenteel via elektronische paramagetische resonantie (EPR), maar dat is een vak op zich.

magneten brengt de deelbundels terug bij elkaar, zodat de atomen aan het uiteinde van het apparaat terug verschijnen, op positie B. We gaan in ons voorbeeld bovendien spin-1 deeltjes zoals zilveratomen gebruiken. Dit wil zeggen dat er drie deelbundels zijn, die we $+$, 0 en $-$ noemen. We moeten ook specifieren in welke richting het magneetveld de bundels uit elkaar trekt. In het voorbeeld van de figuur hieronder is het magneetveld langs $+\boldsymbol{e}_z$. Daarom noteren we de zijnstoestanden van de twee aparte bundels als $|\boldsymbol{z},+\rangle$, $|\boldsymbol{z},0\rangle$ en $|\boldsymbol{z},-\rangle$.



Het voordeel van dit apparaat is dat we het als een filter kunnen gebruiken wanneer we in het midden een plaatje zetten dat enkel de bovenste bundel doorlaat.



In bovenstaand voorbeeld hebben we het eerste apparaat gebruikt om atomen die uit een oventje komen te filteren zodat we aan het eind van de filter atomen hebben geprepareerd in de $|\boldsymbol{z},+\rangle$ toestand. Inderdaad, het tweede apparaat heeft enkel een bovenste bundel. We kunnen zo'n filter noteren als

$$\left\{\begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array}\middle\|\right\}_{\boldsymbol{z}} .$$

De dubbele lijn toont waar de blokkeringsmaskers geplaatst zijn en de index $\boldsymbol{z}$ geeft de richting van het magneetveld aan.

Stel dat we net zo'n filter atomen klaargemaakt hebben in de $|\boldsymbol{z},+\rangle$ toestand. Wat als we een tweede, zelfde filter achter de eerste plaatsen? Wat komt er uit

$$\left\{\begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array}\middle\|\right\}_{\boldsymbol{z}} \rightarrow \left\{\begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array}\middle\|\right\}_{\boldsymbol{z}} ?$$

Wel, zoals je verwacht, gaan 100% van de atomen die door de eerste filter geraakt zijn, ook door de tweede. Met andere woorden,

$$\langle \boldsymbol{z}, +|\boldsymbol{z}, +\rangle = 1.$$

Herinner je dat we een bracket $\langle a|b\rangle$ lezen als "de amplitudo dat een deeltje dat vertrekt in toestand $|b\rangle$ aankomt in toestand $|a\rangle$". Dus, de ket geeft altijd de *begintoestand* en de bra geeft altijd de *eindtoestand* van het experiment. Stel nu dat we na de eerste filter een tweede zetten die alleen de onderste bundel doorlaat:

$$\left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array} \right\}_{\boldsymbol{z}} \rightarrow \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array} \right\}_{\boldsymbol{z}}.$$

Het is duidelijk dat hier niets meer doorkomt want we hebben in het tweede apparaat enkel de bovenste bundel, en die is nu geblokkeerd. De amplitudo dat een atoom in de $|\boldsymbol{z}, +\rangle$ toestand na de tweede filter in de $|\boldsymbol{z}, -\rangle$ toestand eindigt, is nul:

$$\langle \boldsymbol{z}, -|\boldsymbol{z}, +\rangle = 0.$$

Zolang we beginnen met zuivere toestanden (het resultaat van een filter waarin maar één bundel door mag) zijn er slechts negen amplitudos, die we in een matrix kunnen ordenen,

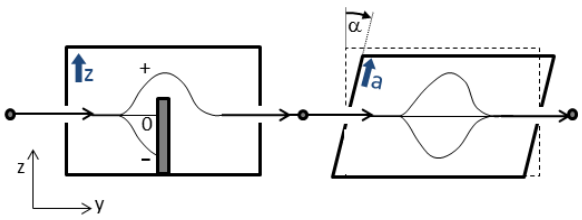
$$\begin{array}{cc|ccc} & & & \text{van} & \\ & & \boldsymbol{z},+ & \boldsymbol{z},0 & \boldsymbol{z},- \\ \hline & \boldsymbol{z},+ & 1 & 0 & 0 \\ \text{naar} & \boldsymbol{z},0 & 0 & 1 & 0 \\ & \boldsymbol{z},- & 0 & 0 & 1 \end{array}.$$

We zien dat de drie kets $|\boldsymbol{z}, +\rangle$, $|\boldsymbol{z}, 0\rangle$ en $|\boldsymbol{z}, -\rangle$ orthonormaal zijn. Hiermee zijn deze drie kets goede kandidaten om een basis te vormen voor de toestand van het spin-1 deeltje, zoals je al kon vermoeden.

3.3 Stern-Gerlachfilters in serie

3.3.1 Van basis veranderen

Nu kunnen we ons richten op de vraag wat er gebeurt als het tweede apparaat gedraaid is ten opzichte van het eerste apparaat, zoals in de figuur hieronder[2]:



[2] Je kan hier zelf mee experimenteren (voor het geval van spin-1/2 deeltjes, dus 2 bundels, via een flash applet op http://phet.colorado.edu/sims/stern-gerlach/stern-gerlach_en.html .

Het tweede apparaat heeft een magneetveld gericht langs, laten we zeggen, $\boldsymbol{a}$. Er is een hoek α tussen $\boldsymbol{a}$ en $\boldsymbol{z}$, het apparaat is geroteerd rondom de y-as. In het tweede apparaat kunnen we een filter plaatsen die de bovenste bundel doorlaat of een filter die enkel de onderste bundel doorlaat. We beschouwen dus de twee gevallen

$$\left\{\begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array}\right\}_{\boldsymbol{z}} \rightarrow \left\{\begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array}\right\}_{\boldsymbol{a}}$$

en

$$\left\{\begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array}\right\}_{\boldsymbol{z}} \rightarrow \left\{\begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array}\right\}_{\boldsymbol{a}} .$$

Wat komt er uit het apparaat aan het einde? Telkens komt er een bepaalde fractie van de atomen die door het eerste apparaat kwamen ook door het tweede aparaat, bijvoorbeeld 60% het eerste geval en 20% in het tweede. Deze fractie hangt af van de hoek tussen de apparaten. Het experiment wijst uit dat als een atoom in een welbepaalde toestand $|\boldsymbol{z},+\rangle$ is (zo klaargemaakt door de eerste filter), het *niet* in dezelfde toestand is ten opzichte van het tweede apparaat dat gedraaid is. Een $|\boldsymbol{z},+\rangle$ toestand is niet hetzelfde als een $|\boldsymbol{a},+\rangle$ toestand. Er is evenwel een bepaalde amplitudo om het atoom te vinden in een $|\boldsymbol{a},+\rangle$, $|\boldsymbol{a},0\rangle$ of $|\boldsymbol{a},-\rangle$ toestand.

Om de kans uit te rekenen dat een atoom geprepareerd in de $|\boldsymbol{z},+\rangle$ toestand (door de eerste filter) door de tweede filter in de $|\boldsymbol{a},-\rangle$ toestand terecht komt, moeten we eerst de amplitudo

$$\langle \boldsymbol{a},-|\boldsymbol{z},+\rangle$$

kennen. Er zijn negen dergelijke amplitudos, die we opnieuw in een matrix kunnen plaatsen,

$$T = \begin{pmatrix} \langle \boldsymbol{a},+|\boldsymbol{z},+\rangle & \langle \boldsymbol{a},+|\boldsymbol{z},0\rangle & \langle \boldsymbol{a},+|\boldsymbol{z},-\rangle \\ \langle \boldsymbol{a},0|\boldsymbol{z},+\rangle & \langle \boldsymbol{a},0|\boldsymbol{z},0\rangle & \langle \boldsymbol{a},0|\boldsymbol{z},-\rangle \\ \langle \boldsymbol{a},-|\boldsymbol{z},+\rangle & \langle \boldsymbol{a},-|\boldsymbol{z},0\rangle & \langle \boldsymbol{a},-|\boldsymbol{z},-\rangle \end{pmatrix} . \tag{3.1}$$

Zonder bewijs geven we hier al de waarden voor deze matrix, als functie van de hoek α :

$$T = \begin{pmatrix} (1+\cos\alpha)/2 & \sin(\alpha)/\sqrt{2} & (1-\cos\alpha)/2 \\ -\sin(\alpha)/\sqrt{2} & \cos\alpha & \sin(\alpha)/\sqrt{2} \\ (1-\cos\alpha)/2 & -\sin(\alpha)/\sqrt{2} & (1+\cos\alpha)/2 \end{pmatrix} . \tag{3.2}$$

Herinner je uit het vorige hoofdstuk dat de kansen gegeven worden door de modulus kwadraat van de amplitudos (cf. postulaat (1.1)), zodat de kans om van $|\boldsymbol{z},+\rangle$ in $|\boldsymbol{a},-\rangle$ terecht te komen is gegeven door

$$P\left(|\boldsymbol{z},+\rangle \rightarrow |\boldsymbol{a},-\rangle\right) = \left|\langle \boldsymbol{a},-|\boldsymbol{z},+\rangle\right|^2 = \langle \boldsymbol{a},-|\boldsymbol{z},+\rangle \langle \boldsymbol{a},-|\boldsymbol{z},+\rangle^* . \tag{3.3}$$

Natuurlijk moet het atoom wel door één van de filters geraken, het atoom verdwijnt niet. Dus moet de som van de kansen dat het atoom in $|\boldsymbol{a},+\rangle$, $|\boldsymbol{a},0\rangle$ en $|\boldsymbol{a},-\rangle$ terechtkomt 1 zijn:

$$\begin{aligned} 1 &= P\left(|\boldsymbol{z},+\rangle \rightarrow \text{ergens}\right) \\ &= P\left(|\boldsymbol{z},+\rangle \rightarrow |\boldsymbol{a},-\rangle\right) + P\left(|\boldsymbol{z},+\rangle \rightarrow |\boldsymbol{a},0\rangle\right) + P\left(|\boldsymbol{z},+\rangle \rightarrow |\boldsymbol{a},+\rangle\right) . \end{aligned} \tag{3.4}$$

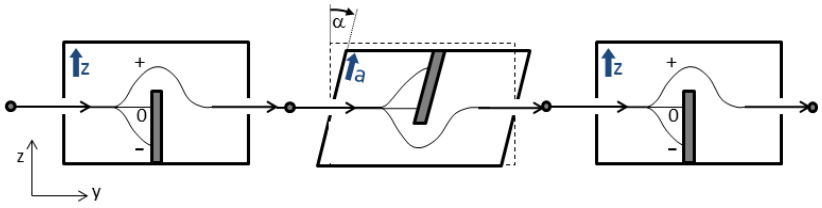
Uitgedrukt met amplitudos

$$\langle \boldsymbol{a}, -|\boldsymbol{z}, +\rangle \langle \boldsymbol{a}, -|\boldsymbol{z}, +\rangle^* + \langle \boldsymbol{a}, 0|\boldsymbol{z}, +\rangle \langle \boldsymbol{a}, 0|\boldsymbol{z}, +\rangle^* + \langle \boldsymbol{a}, +|\boldsymbol{z}, +\rangle \langle \boldsymbol{a}, +|\boldsymbol{z}, +\rangle^* = 1. \tag{3.5}$$

Hetzelfde moet gelden als we beginnen met een atoom in $|\boldsymbol{z}, 0\rangle$ of met eentje in de $|\boldsymbol{z}, -\rangle$ toestand.

3.3.2 Enkel de initiële toestand telt

Nu we twee Stern-Gerlachapparaten achter elkaar gezet hebben, kunnen we er ook drie achtereen zetten en na het gedraaide apparaat terug één zetten met het magneetveld in dezelfde richting als het eerste.



Wat er uit de laatste filter komt zal dus opnieuw in de $|\boldsymbol{z}, +\rangle$, $|\boldsymbol{z}, 0\rangle$ of $|\boldsymbol{z}, -\rangle$ toestanden zitten. Herinneren de atomen zich dat ze oorspronkelijk in de $|\boldsymbol{z}, +\rangle$ toestand zaten? Met andere woorden, wat is de uitkomst van het experiment

$$\left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array} \right\}_{\boldsymbol{z}} \rightarrow \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array} \right\}_{\boldsymbol{a}} \rightarrow \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array} \right\}_{\boldsymbol{z}} ? \tag{3.6}$$

Komen *alle* atomen die door de eerste filter gekomen zijn ook door de laatste? Nee, slechts een deel. Eens de atomen door de $\boldsymbol{a}$-filter gekomen zijn, zijn ze "vergeten" dat ze eerder in toestand $|\boldsymbol{z}, +\rangle$ waren. Als de $\boldsymbol{a}$-filter slechts één enkele bundel doorlaat, dan zal de fractie die door de tweede $\boldsymbol{z}$-filter komt enkel afhangen van de opstelling van de $\boldsymbol{a}$-filter en volledig onafhankelijk zijn van wat daaraan vooraf ging. Dit kunnen we ook als volgt aantonen.

De amplitudo dat een atoom, geprepareerd in de $|\boldsymbol{z}, +\rangle$ toestand door de eerste filter, ten slotte door de laatste filter komt (dus opnieuw in de $|\boldsymbol{z}, +\rangle$ toestand) via de middelste filter die het in de $|\boldsymbol{a}, -\rangle$ toestand dwingt, is

$$\langle \boldsymbol{z}, +|\boldsymbol{a}, -\rangle \langle \boldsymbol{a}, -|\boldsymbol{z}, +\rangle . \tag{3.7}$$

De kans dat een atoom, eenmaal door de eerste filter, ook aan het eind van de resem apparaten te voorschijn komt is dan

$$P_{\text{opstelling 1}} = |\langle \boldsymbol{z}, +|\boldsymbol{a}, -\rangle \langle \boldsymbol{a}, -|\boldsymbol{z}, +\rangle|^2 . \tag{3.8}$$

Dit lezen we van rechts naar links, zoals voorheen. We verschuiven een van de blokkeerplaatjes in de laatste filter om een tweede opstelling te realiseren:

$$\left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array} \right\}_{\boldsymbol{z}} \rightarrow \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array} \right\}_{\boldsymbol{a}} \rightarrow \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array} \right\}_{\boldsymbol{z}} . \tag{3.9}$$

Nu is de amplitudo om door deze serie apparaten te gaan gegeven door $\langle \boldsymbol{z}, 0|\boldsymbol{a}, -\rangle \langle \boldsymbol{a}, -|\boldsymbol{z}, +\rangle$,namelijk de amplitudo om van de $|\boldsymbol{z}, +\rangle$ toestand door de middelste filter in de $|\boldsymbol{a}, -\rangle$ toestand te komen en daarna van $|\boldsymbol{a}, -\rangle$ naar $|\boldsymbol{z}, -\rangle$. Nu is de kans dat een $|\boldsymbol{z}, +\rangle$ atoom door de twee laatste filters gaat gegeven door

$$P_{\text{opstelling 2}} = |\langle \boldsymbol{z}, 0|\boldsymbol{a}, -\rangle \langle \boldsymbol{a}, -|\boldsymbol{z}, +\rangle|^2 . \tag{3.10}$$

De verhouding van deze kansen is onafhankelijk van de toestand waaruit we vertrokken, met andere woorden onafhankelijk van de toestand waarin de eerste filter het atoom geprepareerd heeft:

$$\frac{P_{\text{opstelling 1}}}{P_{\text{opstelling 2}}} = \frac{|\langle \boldsymbol{z}, +|\boldsymbol{a}, -\rangle|^2}{|\langle \boldsymbol{z}, 0|\boldsymbol{a}, -\rangle|^2} . \tag{3.11}$$

De bracket die afhangt van de begintoestand na de eerste filter is weggedeeld. Merk op dat wanneer $\alpha = 90°$, we experimenteel vinden dat $P_{\text{opstelling 1}} = 1/4$ en $P_{\text{opstelling 2}} = 1/2$. Dit leert ons dat de toestand die in de derde filter binnenkomt, volledig bepaald is door de voorafgaande meting: het is $|\boldsymbol{a}, -\rangle$ zonder meer. *Na een meting (hier: door een filter) is de toestand één van de eigentoestanden van het meetapparaat.*

3.3.3 Ononderscheidbare alternatieven

Stel dat we uit het middelste apparaat van de vorige opstelling de blokkeringsplaatjes weghalen. We hebben dus geen filter meer maar een gewoon Stern-Gerlachapparaat dat de bundel in drie splitst en terug bij elkaar brengt zonder dat we atomen tegenhouden. Dit apparaat is niet in staat om te bepalen in welke toestand een deeltje zich bevindt want we brengen de bundels terug samen zonder er iets aan te veranderen. We kunnen zowel opstelling 1 (cf. uitdrukking (3.6)) als opstelling 2 (cf. uitdrukking (3.9)) zo behandelen. Voor opstelling 1 waarin alle blokkeringsplaatjes uit het $\boldsymbol{a}$-apparaat worden weggenomen komt er:

$$\left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array} \begin{array}{c} \\ \| \\ \| \end{array} \right\}_{\boldsymbol{z}} \rightarrow \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array} \right\}_{\boldsymbol{a}} \rightarrow \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array} \begin{array}{c} \\ \| \\ \| \end{array} \right\}_{\boldsymbol{z}} \tag{3.12}$$

en we vinden experimenteel dat alle deeltjes nu doorgaan. Zo gaat $P_{\text{opstelling 1}}$ van 25% naar 100%. Wanneer we dit voor opstelling 2 doen, komt er

$$\left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array} \begin{array}{c} \\ \| \\ \| \end{array} \right\}_{\boldsymbol{z}} \rightarrow \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array} \right\}_{\boldsymbol{a}} \rightarrow \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array} \begin{array}{c} \| \\ \\ \| \end{array} \right\}_{\boldsymbol{z}} . \tag{3.13}$$

Nu komt er geen enkel deeltje meer door. $P_{\text{opstelling 2}}$ gaat van bv. 50% naar 0%. Dit is heel opmerkelijk: ondanks dat we de drie bundels maken en terug bijeen brengen gebeurt er niets, zolang we via blokkeringsplaatjes niet bepalen waar het deeltje zit. Het effect van het $\boldsymbol{a}$-apparaat zonder filterende plaatjes is nihil. Dat de natuur op die manier werkt is niet evident, maar het is een experimenteel feit.

3.4 Implicaties voor amplitudos

Hoe kan het zijn dat als we gaan van (3.9) naar (3.13) door *meer* bundels door te laten, er toch *minder* deeltjes door komen? Dit is het centrale mysterie van de kwantummechanica, dat we ook al in het tweespletenexperiment tegenkwamen: de interferentie van amplitudos. Zolang er verschillende alternatieven (bundels) mogelijk zijn en het experiment het onderscheid niet maakt (geen filters), moeten we postulaat #2 toepassen, uitdrukking (1.2). Dit laat ons toe om de amplitudo dat een deeltje door de laatste twee apparaten komt te schrijven als een som over drie amplitudos, één voor elk van de bundels. Bijvoorbeeld, voor (3.13) komt er

$$\langle \boldsymbol{z}, 0 \,|\text{via bovenste}|\, \boldsymbol{z}, + \rangle + \langle \boldsymbol{z}, 0 \,|\text{via middenste}|\, \boldsymbol{z}, + \rangle + \langle \boldsymbol{z}, 0 \,|\text{via onderste}|\, \boldsymbol{z}, + \rangle \,.$$

Deze totale amplitudo moet gelijk zijn aan nul, want in die opstelling komt er geen enkel deeltje door. Dus,

$$\langle \boldsymbol{z}, 0 | \boldsymbol{a}, - \rangle \langle \boldsymbol{a}, - | \boldsymbol{z}, + \rangle + \langle \boldsymbol{z}, 0 | \boldsymbol{a}, 0 \rangle \langle \boldsymbol{a}, 0 | \boldsymbol{z}, + \rangle + \langle \boldsymbol{z}, 0 | \boldsymbol{a}, + \rangle \langle \boldsymbol{a}, + | \boldsymbol{z}, + \rangle = 0. \tag{3.14}$$

We weten dat de amplitudo voor (3.12) gelijk moet zijn aan 1 — eigenlijk volstaat het dat de amplitudo van de vorm $e^{\mathrm{i}\delta}$ is maar de keuze $\delta = 0$ blijkt geen verlies van algemeenheid in te houden — omdat alle deeltjes er door komen, zodat

$$\langle \boldsymbol{z}, + | \boldsymbol{a}, - \rangle \langle \boldsymbol{a}, - | \boldsymbol{z}, + \rangle + \langle \boldsymbol{z}, + | \boldsymbol{a}, 0 \rangle \langle \boldsymbol{a}, 0 | \boldsymbol{z}, + \rangle + \langle \boldsymbol{z}, + | \boldsymbol{a}, + \rangle \langle \boldsymbol{a}, + | \boldsymbol{z}, + \rangle = 1. \tag{3.15}$$

We zien nu dat, naast de orthogonaliteit van de drie toestanden die een filter kan prepareren, er ook volledigheid is. Schrijven we $|n\rangle$ met $n = 1, 2, 3$ voor $|\boldsymbol{a}, -\rangle, |\boldsymbol{a}, 0\rangle$ en $|\boldsymbol{a}, +\rangle$, dan vinden we dat

$$\sum_n \langle \boldsymbol{z}, 0 | n \rangle \langle n | \boldsymbol{z}, + \rangle = \langle \boldsymbol{z}, 0 | \boldsymbol{z}, + \rangle = 0, \tag{3.16}$$

$$\sum_n \langle \boldsymbol{z}, + | n \rangle \langle n | \boldsymbol{z}, + \rangle = \langle \boldsymbol{z}, + | \boldsymbol{z}, + \rangle = 1. \tag{3.17}$$

We vinden experimenteel dat dit algemeen geldt voor eender welke twee toestanden,

$$\sum_n \langle \psi | n \rangle \langle n | \chi \rangle = \langle \psi | \chi \rangle \,, \tag{3.18}$$

of nog

$$\hat{1} = \sum_n |n\rangle \langle n| \,. \tag{3.19}$$

De volledigheid van de drie toestanden van het $\boldsymbol{a}$-apparaat geldt ook voor het $\boldsymbol{z}$-apparaat. Schrijven we $|m\rangle$ met $m = 1, 2, 3$ voor $|\boldsymbol{z}, -\rangle, |\boldsymbol{z}, 0\rangle$ en $|\boldsymbol{z}, +\rangle$, dan komt er opnieuw

$$\hat{1} = \sum_m |m\rangle \langle m| \,. \tag{3.20}$$

Nu blijkt dat we de matrix T, uitdrukking (3.1), kunnen gebruiken om van basis te veranderen:

$$\sum_n T_{mn} |n\rangle = \sum_n \langle n | m \rangle |n\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n | m \rangle = |m\rangle, \tag{3.21}$$

bijvoorbeeld

$$\begin{aligned}|\boldsymbol{z},+\rangle &= |\boldsymbol{a},+\rangle\langle\boldsymbol{a},+|\boldsymbol{z},+\rangle + |\boldsymbol{a},0\rangle\langle\boldsymbol{a},0|\boldsymbol{z},+\rangle + |\boldsymbol{a},-\rangle\langle\boldsymbol{a},-|\boldsymbol{z},+\rangle \\ &= \frac{1+\cos\alpha}{2}|\boldsymbol{a},+\rangle - \frac{\sin(\alpha)}{\sqrt{2}}|\boldsymbol{a},0\rangle + \frac{1-\cos\alpha}{2}|\boldsymbol{a},-\rangle\,. \end{aligned} \tag{3.22}$$

Nu zien we het opmerkelijke feit dat een lineaire combinatie van de zijnstoestanden van een atoom opnieuw een goede zijnstoestand is. Dit leidt ons tot het idee dat de zijnstoestanden in de kwantummechanica een vectorruimte moeten vormen. Voor een klassiek muntstuk heeft het geen zin om lineaire combinaties van kop en munt te maken, maar in de kwantummechanica moeten we dit wel toelaten als we de postulaten (1.1), (1.2) en (1.3) compatibel willen maken met de Stern-Gerlachexperimenten. Dit is zo belangrijk dat een lineaire combinatie van kwantumtoestanden een nieuwe naam heeft gekregen: een *superpositie van kwantumtoestanden*, of *kwantumsuperpositie*.

Uit de experimenten kunnen we nog een belangrijk feit over amplitudos afleiden. Plaatsen we uitdrukkingen (3.5) en (3.15) naast elkaar,

$$\begin{aligned}1 &= \langle\boldsymbol{a},-|\boldsymbol{z},+\rangle\langle\boldsymbol{a},-|\boldsymbol{z},+\rangle^* + \langle\boldsymbol{a},0|\boldsymbol{z},+\rangle\langle\boldsymbol{a},0|\boldsymbol{z},+\rangle^* + \langle\boldsymbol{a},+|\boldsymbol{z},+\rangle\langle\boldsymbol{a},+|\boldsymbol{z},+\rangle^*\,, \\ 1 &= \langle\boldsymbol{a},-|\boldsymbol{z},+\rangle\langle\boldsymbol{z},+|\boldsymbol{a},-\rangle + \langle\boldsymbol{a},0|\boldsymbol{z},+\rangle\langle\boldsymbol{z},+|\boldsymbol{a},0\rangle + \langle\boldsymbol{a},+|\boldsymbol{z},+\rangle\langle\boldsymbol{z},+|\boldsymbol{a},+\rangle\,,\end{aligned}$$

dan zien we dat beide uitdrukkingen enkel compatibel met elkaar kunnen zijn als

$$\begin{aligned}\langle\boldsymbol{a},-|\boldsymbol{z},+\rangle^* &= \langle\boldsymbol{z},+|\boldsymbol{a},-\rangle\,, \\ \langle\boldsymbol{a},0|\boldsymbol{z},+\rangle^* &= \langle\boldsymbol{z},+|\boldsymbol{a},0\rangle\,, \\ \langle\boldsymbol{a},+|\boldsymbol{z},+\rangle^* &= \langle\boldsymbol{z},+|\boldsymbol{a},+\rangle\,.\end{aligned} \tag{3.23}$$

Aangezien dit ook voor $|\boldsymbol{z},0\rangle$ en $|\boldsymbol{z},-\rangle$ moet gelden, vinden we dat in het algemeen voor eender welke twee kwantummechanische toestanden moet gelden dat $\langle\psi|\chi\rangle^* = \langle\chi|\psi\rangle$. Bovendien zien we uit (3.15) en (3.19) dat voor elke ket die een fysische toestand voorstelt moet gelden dat $\langle\psi|\psi\rangle = 1$. Fysische toestanden zijn niet zomaar vectoren in de vectorruimte, *het zijn de genormeerde vectoren.*

Samenvatting

Laten we even samenvatten wat we tot nu hebben geleerd uit de Stern-Gerlachopstellingen. Elk van de bundels in een bepaald toestel komt overeen met een zijnstoestand $|j\rangle$ en we kunnen een atoom in die toestand prepareren door filters in het apparaat te plaatsen. Deze toestanden vormen een basis voor de vectorruimte van alle mogelijke toestanden $|\psi\rangle$. Wanneer we de toestand meten via Stern-Gerlach filter, is het resultaat dat het deeltje uit het apparaat komt in een van de basistoestanden van het meetapparaat. We vinden:

$$\langle j|j'\rangle = \delta_{jj'}, \tag{3.24}$$

$$\langle\psi|\chi\rangle = \sum_j \langle\psi|j\rangle\langle j|\chi\rangle\,, \tag{3.25}$$

$$\langle\psi|\chi\rangle^* = \langle\chi|\psi\rangle\,. \tag{3.26}$$

Hierin verwijzen j en j' naar alle mogelijke basistoestanden van één welbepaalde voorstelling (een welbepaalde orientatie van het Stern-Gerlachapparaat), terwijl ψ en χ verwijzen naar eender welke mogelijke toestand van het atoom. Deze wetten zeggen niet wélke basis we moeten gebruiken. We hebben verschillende keuzes voor onze basis, net zoals in elke vectorruimte. Bovendien weten we dat we de resultaten vanuit een basis $|j\rangle$ naar een andere basis $|n\rangle$ kunnen "vertalen" via de matrix $\langle j|n\rangle$, want uit (3.25) volgt

$$\langle j|\psi\rangle = \sum_j \langle j|n\rangle \langle n|\psi\rangle \,. \tag{3.27}$$

Postulaat (3.26) bepaalt dat het inprodukt de link legt tussen de vectorruimte en de duale, en heeft een belangrijk gevolg voor de matrixvoorstelling van een operator:

$$\left(A^\dagger\right)_{ij} = \langle i|\,\hat{A}^\dagger\,|j\rangle = \langle j|\hat{A}|i\rangle^* = (A_{ji})^* \,. \tag{3.28}$$

De matrix van de hermitisch toegevoegde operator is de getransponeerde en complex toegevoegde van de matrix van de operator zoals we eerder vonden.

3.5 Algemene experimentele opstelling

3.5.1 Experiment ↔ operator ↔ matrix

Een algemene (spin)zijnstoestand voor het spin-1 deeltje kunnen we dus volledig vastleggen door de coëfficiënten van de ontwikkeling in een basis vast te leggen, waarbij we natuurlijk een welbepaalde basis specifiëren (die basis is echter vrij te kiezen uit oneindig veel mogelijkheden). In onze voorbeelden zijn er maar drie basiskets, maar het kunnen er evengoed twee, vier, vijf of oneindig veel zijn. De resultaten (3.24)-(3.26) blijven geldig.

In deze sectie willen we beschrijven wat er in een algemeen experiment gebeurt met de atomen. Beschouw de volgende experimentele opstelling: we sturen deeltjes in die we prepareren in een bepaalde toestand van een Stern-Gerlachapparaat met magneetveld langs $\boldsymbol{a}$. Dan sturen we hen door de opstelling, waar vanalles kan gemeten worden en gedaan worden met de atomen — we duiden de opstelling aan met "A". Aan het eind van de opstelling komen de atomen naar buiten in een toestand $|\chi\rangle$. Om deze toestand te onderzoeken gaan we weerom een Stern-Gerlachapparaat gebruiken, ditmaal met magneetveld langs $\boldsymbol{b}$. We hebben dus bijvoorbeeld

$$\left\{\begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array}\right\}_{\boldsymbol{a}} \rightarrow \left\{\begin{array}{c} \\ A \\ \\ \end{array}\right\} \rightarrow \left\{\begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array}\right\}_{\boldsymbol{b}} .$$

We zoeken dan de amplitudo dat een deeltje, beginnend in de toestand $|\boldsymbol{a},+\rangle$, door de experimentele opstelling gaat en terecht komt in de toestand $|\boldsymbol{b},0\rangle$. Zo'n amplitudos worden genoteerd als

$$\langle \text{eind}|\text{door apparaat gaan}|\text{start}\rangle \,,$$

of

$$\langle \boldsymbol{b},0|\hat{A}|\boldsymbol{a},+\rangle. \tag{3.29}$$

We interpreteren hierin $\hat{A}\,|\boldsymbol{a},+\rangle$ als de toestandsket van het atoom dat begon in toestand $|\boldsymbol{a},+\rangle$ en dan door de experimentele opstelling ging. Aangezien $\hat{A}$ een ket $|\boldsymbol{a},+\rangle$ transformeert in de ket die de eindtoestand na doorgang door de opstelling voorstelt, is $\hat{A}$ een operator. Dit verantwoordt dus het hoedje. Als de opstelling niets doet, dan is $\hat{A}$ de eenheidsoperator $\hat{1}$ en komt er

$$\langle \boldsymbol{b},0\,\big|\hat{1}\big|\,\boldsymbol{a},+\rangle = \langle \boldsymbol{b},0|\boldsymbol{a},+\rangle. \tag{3.30}$$

Een complete analyse van de experimentele opstelling zou ons moeten toelaten om de amplitudo $\langle\chi|\hat{A}|\psi\rangle$ te berekenen voor elke willekeurig paar toestanden $|\psi\rangle$ en $|\chi\rangle$. We kunnen deze complete analyse in een compacte vorm samenvatten, in met slechts negen getallen en een keuze van een basis!

We kiezen de basis $|j\rangle = \{|\boldsymbol{z},-\rangle\,,|\boldsymbol{z},0\rangle\,,|\boldsymbol{z},+\rangle\}$ van een Stern-Gerlachapparaat met magneetveld langs $\boldsymbol{z}$. Als we geen filters in dit apparaat plaatsen maakt het experiment geen onderscheid tussen de bundels en is er opnieuw interferentie van amplitudos. Er komt

$$\left\{\begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array}\right\}_{\boldsymbol{a}} \rightarrow \left\{\begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array}\right\}_{\boldsymbol{z}} \rightarrow \left\{\begin{array}{c} \\ A \\ \\ \end{array}\right\} \rightarrow \left\{\begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array}\right\}_{\boldsymbol{z}} \rightarrow \left\{\begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array}\right\}_{\boldsymbol{b}}.$$

Gebruik makend van (3.25) vinden we

$$\langle \boldsymbol{b},0|\hat{A}|\boldsymbol{a},+\rangle = \sum_{j,j'} \langle \boldsymbol{b},0|j\rangle\langle j|\hat{A}|j'\rangle\langle j'|\boldsymbol{a},+\rangle. \tag{3.31}$$

We hebben hetzelfde resultaat als we begin- en eindtoestand vervangen door een algemene ket:

$$\langle\chi|\hat{A}|\psi\rangle = \sum_{j,j'} \langle\chi|j\rangle\,\langle j|\hat{A}|j'\rangle\,\langle j'|\psi\rangle\,. \tag{3.32}$$

Eender welke begin- en eindtoestand is volledig bepaald door de ontwikkeling in basisvectoren, meerbepaald — voor spin-1 deeltjes — door de drie complexe getallen $\langle j'|\psi\rangle$. Een experimentele opstelling die toelaat om een of andere observabele waar te nemen voor een spin-1 deeltjes wordt bepaald door een 3×3-matrix $A_{jj'}$:

		van $\boldsymbol{z},+$	van $\boldsymbol{z},0$	van $\boldsymbol{z},-$
	$\boldsymbol{z},+$	$\langle \boldsymbol{z},+\,\hat{A}\,\boldsymbol{z},+\rangle$	$\langle \boldsymbol{z},+\,\hat{A}\,\boldsymbol{z},0\rangle$	$\langle \boldsymbol{z},+\,\hat{A}\,\boldsymbol{z},-\rangle$
naar	$\boldsymbol{z},0$	$\langle \boldsymbol{z},0\,\hat{A}\,\boldsymbol{z},+\rangle$	$\langle \boldsymbol{z},0\,\hat{A}\,\boldsymbol{z},0\rangle$	$\langle \boldsymbol{z},0\,\hat{A}\,\boldsymbol{z},-\rangle$
	$\boldsymbol{z},-$	$\langle \boldsymbol{z},-\,\hat{A}\,\boldsymbol{z},+\rangle$	$\langle \boldsymbol{z},-\,\hat{A}\,\boldsymbol{z},0\rangle$	$\langle \boldsymbol{z},-\,\hat{A}\,\boldsymbol{z},-\rangle$

Daarom zijn kwantummechanica en matrixrekening nauw met elkaar verbonden. We beginnen met de keuze van een basis $|j\rangle$ — het spel bestaat er vaak in om de beste keuze te vinden — en dat geeft ons de coefficienten $\psi_j = \langle j|\psi\rangle$ van een toestand $|\psi\rangle$. In deze basis kunnen we ook de operatoren als matrices voorstellen, namelijk $\langle j|\,\hat{A}\,|j'\rangle = A_{jj'}$. Het effect van een operator op een toestand is dan de matrixvermenigvuldiging van $A_{jj'}$ met de kolomvector $\psi_{j'}$,

$$\hat{A}\,|\psi\rangle \longleftrightarrow \sum_{j'} A_{jj'}\psi_{j'}. \tag{3.33}$$

en de overgangsamplitudo van een initiële toestand $|\psi\rangle$ via apparaat $\hat{A}$ naar een eindtoestand $|\chi\rangle$, uitdrukking (3.32), is

$$\begin{aligned}\langle\chi|\hat{A}|\psi\rangle &= \sum_{j'} \chi_j^* A_{jj'} \psi_{j'} \qquad (3.34)\\ &= \begin{pmatrix} \chi_1^* & \chi_2^* & \chi_2^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

De overgangs*kans*, dat een initiële toestand $|\psi\rangle$ via apparaat $\hat{A}$ in een eindtoestand $|\chi\rangle$ terechtkomt is dan $P = |\langle\chi|\hat{A}|\psi\rangle|^2$. Het is deze grootheid die we nameten met de Stern-Gerlach opstellingen. De diagonaalelementen $A_{jj} = \langle j|\,\hat{A}\,|j\rangle$ van deze matrix spelen een speciale rol en krijgen een speciale naam. Het zijn de *verwachtingswaarden van $\hat{A}$ ten opzichte van $|j\rangle$*. Dit wordt veralgemeend naar een willekeurige toestand: de verwachtingswaarde van $\hat{A}$ ten opzichte van $|\psi\rangle$ is $\langle\psi|\,\hat{A}\,|\psi\rangle$.

Stel dat een experiment $\hat{C}$ is opgebouwd uit een opeenvolging van twee opstellingen $\hat{A}$ en $\hat{B}$. We kunnen dan steeds een basis invoegen tussen $\hat{A}$ en $\hat{B}$,

$$\hat{1} = \sum_n |k\rangle\,\langle k|\,, \qquad (3.35)$$

om te komen tot

$$\langle\chi|\hat{C}|\psi\rangle = \sum_k \langle\chi|\hat{A}|k\rangle\langle k|\hat{B}|\psi\rangle, \qquad (3.36)$$

of, in matrixvorm,

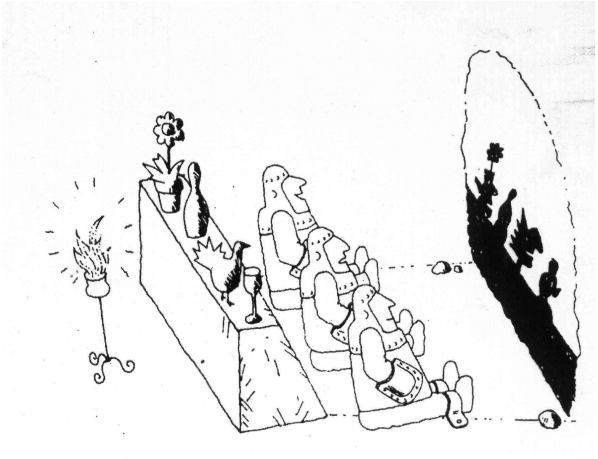
$$C_{ij} = \sum_k A_{ik} B_{kj}. \qquad (3.37)$$

Met andere woorden, het vermenigvuldigen van lineaire operatoren komt overeen met de matrixvermenigvuldiging van de corresponderende matrices. Sterker, er is een algebrahomomorfisme tussen lineaire operatoren en matrices, want ook voor de optelling en vermenigvuldiging met een scalair geldt de overeenkomst met matrices.

3.5.2 De grot van Plato

De Hilbertruimte van kwantumtoestanden is groot – ontieglijk groot. In onze voorbeelden hebben we voor één atoom 3 dimensies van de Hilbertruimte. Voor twee atomen moeten we de toestanden combineren: het eerste atoom kan in de onderste stip terecht komen en het tweede in de bovenste. In totaal zijn er $3^2 = 9$ mogelijkheden. De "twee-atomen toestand" is een element van een negendimensionale vectorruimte. Dit getal ontploft exponentiëel met het aantal deeltjes: er zijn 3^N dimensies van de Hilbertruimte voor N deeltjes.

In de klassieke mechanica werken we niet met vectorruimtes, en moeten we voor de volledige zijnstoestand slechts de lijst van elk van de aparte zijnstoestanden van de atomen bijhouden, het aantal vrijheidsgraden schaalt hierbij lineair met het aantal deeltjes. Dit is veel trager dan de exponentiële groei van de Hilbertruimte. Dit houdt in dat de "klassiek" relevante toestanden slechts een heel kleine deelruimte uitmaken van de volledige Hilbertruimte der kwantumtoestanden. Waarom de wereld zich dan zo klassiek gedraagt (lees:



Figuur 3.1: We kunnen niet rechtstreeks zien wat er gebeurt in de Hilbertruimte, hoogstens kunnen we een projectie of "schaduwbeeld" waarnemen. In de kwantummechanica is het bovendien zo dat een waarneming de objecten platdrukt tegen de muur: na de waarneming is de toestand zijn schaduw geworden...

waarom kwantumtoestanden zelden afwijken van die kleine deelruimte) is nog een open vraag...

Maar we kunnen in de praktijk ook helemaal niet in de Hilbertruimte kijken om te zien hoe de toestandsket daarin rondwandelt. De experimenten die we kunnen uitvoeren projecteren de kwantumtoestanden. Dit doet denken aan de allegorie van grot van Plato. In die grot zitten gevangenen geketend die zich niets herinneren van hun verleden. Het enige wat ze kunnen doen is kijken naar de wand voor hen. In de grot staat een lamp achter de gevangenen en worden een aantal objecten rondgedragen van achter een muurtje, zodat de schaduw van die objecten valt op de muur. Al wat de gevangenen kunnen zien zijn de schaduwen, en ze zullen die gaan interpreteren als de ervaren "werkelijkheid". Op dezelfde manier voeren we in de kwantummechanica experimenten uit die eigenlijk een wand kiezen, en we kunnen enkel naar de schaduwen op die gekozen wand kijken om van daaruit op te maken wat er in de Hilbertruimte aan het gebeuren is.

Edoch, het is in de kwantummechanica nog veel erger dan in Plato's grot. De experimentele meting is niet zozeer het werpen van een schaduw als dan wel het object platdrukken tegen de wanden (waarbij wel hun norm behouden blijft). Dus, je kan geen "tomografisch reconstructie doen" van de objecten in de Hilbertruimte (deze reconstructietechniek komt er op neer om schaduwbeelden langs verschillende richtingen te nemen en dan daaruit gaan bepalen hoe het 3D object in de ruimte er precies uit ziet). Immers, bij elk beeld dat je neemt verander je de toestand... Waarom is dat zo? Niemand weet het. Of, om weerom Feynman te citeren: "I hope you accept Nature as She is: absurd"

3.6 Transformaties zijn unitaire operatoren

Ten slotte, indien je toch niet tevreden bent met de keuze van je basis, kan je overstappen naar een andere basis. De operator $\hat{T}$ zodat

$$\hat{T}\left|\phi_m\right\rangle = \left|\alpha_m\right\rangle \tag{3.38}$$

beeldt de oude basisvectoren $|\phi_m\rangle$ af op de nieuwe basisvectoren $|\alpha_m\rangle$. De matrixelementen van $\hat{T}$ in de oude basis zijn, zoals we reeds zagen:

$$\left\langle\phi_n\right|\hat{T}\left|\phi_m\right\rangle = T_{nm} = \left\langle\phi_n|\alpha_m\right\rangle, \tag{3.39}$$

Dit is de matrixvorm van uitdrukking (3.27). Deze operator kunnen we als volgt construeren:

$$\hat{T} = \sum_j \left|\alpha_j\right\rangle\left\langle\phi_j\right|. \tag{3.40}$$

Het bewijs is eenvoudig: invullen toont aan dat dit de gewenste transformatie uitvoert en dat bovendien de matrixrepresentatie inderdaad is gegeven door

$$T_{nm} = \left\langle\phi_n\right|\hat{T}\left|\phi_m\right\rangle = \sum_j \left\langle\phi_n|\alpha_j\right\rangle\left\langle\phi_j|\phi_m\right\rangle = \sum_j \left\langle\phi_n|\alpha_j\right\rangle\delta_{jm} = \left\langle\phi_n|\alpha_m\right\rangle. \tag{3.41}$$

Met andere woorden, dit is precies de transformatiematrix die we eerder opgesteld hadden om van de oude basis naar de nieuwe te transformeren.

Als we van de nieuwe basis opnieuw naar de oude transformeren, dan hebben we natuurlijk de inverse transformatie bewerkstelligd, $\hat{T}^{-1}$. Deze heeft noodzakelijkerwijs als matrixelementen

$$\left(T^{-1}\right)_{nm} = \left\langle\alpha_n|\phi_m\right\rangle \tag{3.42}$$

want de rol van oud (ϕ) en nieuw (α) zijn dan omgewisseld. Nu kunnen we uitdrukking (3.26) gebruiken:

$$\left(T^{-1}\right)_{nm} = \left\langle\alpha_n|\phi_m\right\rangle = \left(\left\langle\phi_m|\alpha_n\right\rangle\right)^* = T^*_{mn} \tag{3.43}$$

En hierin kunnen we ten slotte uitdrukking (**??**) gebruiken, om te komen tot $T^*_{mn} = \left(T^\dagger\right)_{nm}$ en dus

$$\hat{T}^{-1} = \hat{T}^\dagger. \tag{3.44}$$

We zien dat de inverse van de transformatie-operator gelijk is aan de hermitisch toegevoegde van deze operator. Met andere woorden,

$$\hat{T}\hat{T}^\dagger = \hat{1} = \hat{T}^\dagger\hat{T}. \tag{3.45}$$

Operatoren die hieraan voldoen noemen we *unitaire* operatoren. Een basistransformatie, net zoals nagenoeg alle andere transformaties in de kwantummechanica zijn gegeven door unitaire operatoren. In de volksmond spreekt men van unitaire transformaties en unitaire matrices.

3.7 Observabelen zijn hermitische operatoren

Een fysisch meetbare grootheid is de uitkomst van een experiment, het komt dus overeen met een operator. Maar, niet zomaar eender welke operator: een fysisch meetbare grootheid komt overeen met een lineaire, *hermitische* operator. Daarmee komt ook een hermitische matrix overeen. Zo'n operator noemen we een *observabele*, en we weten uit theorema 1 dat een observabele reële eigenwaarden λ_n heeft en dat er een orthonormale basis van eigenvectoren $|\varphi_n\rangle$ gevonden kan worden. Wanneer een observabele $\hat{A}$ wordt uitgedrukt in de basis van eigenvectoren, dan is de matrix die met deze observabele overeenkomt diagonaal:

$$\langle\varphi_m|\,\hat{A}\,|\varphi_n\rangle = \lambda_n\delta_{mn}, \tag{3.46}$$

$$A_{ij} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \lambda_2 & 0 & \\ 0 & 0 & \lambda_3 & \\ \vdots & & & \ddots \end{pmatrix}. \tag{3.47}$$

Het *diagonaliseren* van een observabele betekent: overgaan op een basis waarin een observabele een matrix heeft die diagonaal is.

Twee observabelen $\hat{A}$ en $\hat{B}$ zijn *compatibel* als ze commuteren,

$$\text{compatibel: } [\hat{A},\hat{B}] = 0 \tag{3.48}$$

en ze zijn incompatibel als ze niet commuteren,

$$\text{incompatibel: } [\hat{A},\hat{B}] \neq 0. \tag{3.49}$$

Voor compatibele observabelen bestaat er een belangrijk theorema, dat ons zegt dat er een basis te vinden is waarin $\hat{A}$ en $\hat{B}$ beiden gediagonaliseerd zijn.

Theorema 1 *Als $\hat{A}$ en $\hat{B}$ compatibele observabelen zijn, dan bestaat er een basis waarin beide gediagonaliseerd zijn.*

Bewijs. Aangezien $\hat{A}$ en $\hat{B}$ observabelen zijn, zijn ze beide diagonaliseerbaar. Gebruik makend van de definitie van compatibele observabelen zien we dat

$$0 = \langle a''|\,[\hat{A},\hat{B}]\,|a'\rangle = \langle a''|\,\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}\,|a'\rangle = a''\,\langle a''|\,\hat{B}\,|a'\rangle - a'\,\langle a''|\,\hat{B}\,|a'\rangle\,.$$

Hierin hebben we gebruikt dat $\hat{A}\,|a'\rangle = a'\,|a'\rangle$ en $\langle a''|\,\hat{A} = a''\,\langle a''|$. Dus is

$$(a'' - a')\,\langle a''|\,\hat{B}\,|a'\rangle = 0 \tag{3.50}$$

Daarom moet dus $\langle a''|\,\hat{B}\,|a'\rangle = 0$ zijn, tenzij $a'' = a'$. Dit betekent net dat $\hat{B}|a'\rangle$ nog steeds een eigenket is van $\hat{A}$ met eigenwaarde a'. Het is dus mogelijk voor de ruimte van eigenkets met dezelfde eigenwaarde een basis te kiezen waarin ook $\hat{B}$ diagonaal is, waarmee we onze stelling bewijzen. ■

Het theorema is in twee richtingen geldig: als er een basis bestaat waarin $\hat{A}$ en $\hat{B}$ beiden diagonaal zijn, dan zijn de observabelen compatibel. Laten we die basis met $|\varphi_n\rangle$ aanduiden en de diagonaalelementen met

$$\begin{aligned} \langle\varphi_m|\,\hat{A}\,|\varphi_n\rangle &= a_n\delta_{mn}, \\ \langle\varphi_m|\,\hat{B}\,|\varphi_n\rangle &= b_n\delta_{mn}. \end{aligned} \tag{3.51}$$

Uit de uniciteit van de expansie in basisvectoren volgt:

$$\begin{aligned} \hat{A}\left|\varphi_n\right\rangle &= a_n\left|\varphi_n\right\rangle, \\ \hat{B}\left|\varphi_n\right\rangle &= b_n\left|\varphi_n\right\rangle. \end{aligned} \tag{3.52}$$

Dus geldt voor elke basisket

$$\begin{aligned} \hat{A}\hat{B}\left|\varphi_n\right\rangle &= \hat{A}\left(b_n\left|\varphi_n\right\rangle\right) = b_n\hat{A}\left|\varphi_n\right\rangle = b_n a_n\left|\varphi_n\right\rangle \\ &= a_n b_n\left|\varphi_n\right\rangle = a_n\hat{B}\left|\varphi_n\right\rangle = \hat{B}\left(a_n\left|\varphi_n\right\rangle\right) = \hat{B}\hat{A}\left|\varphi_n\right\rangle. \end{aligned} \tag{3.53}$$

Aangezien dit moet gelden voor elke $\left|\varphi_n\right\rangle$ moet $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$. Hieruit volgt ook dat voor incompatibele observabelen er geen stel gemeenschappelijke basiskets gevonden kan worden. Voor incompatibele observabelen hebben we nog een tweede belangrijk theorema:

Theorema 2 *Als $\hat{A}$ en $\hat{B}$ incompatibele observabelen zijn, dan kunnen de fysische grootheden ermee geassocieerd niet gelijktijdig bepaald worden met onbeperkte nauwkeurigheid. Er geldt een onbepaaldheidsrelatie.*

$$\Delta A \times \Delta B \geqslant \frac{1}{2}|\langle\left[\hat{A},\hat{B}\right]\rangle| \tag{3.54}$$

waarin de onbepaaldheid gedefinieerd wordt als

$$\Delta A = \sqrt{\langle\hat{A}^2\rangle - \langle\hat{A}\rangle^2} \tag{3.55}$$

(analoog voor ΔB).

We geven hier geen bewijs van, dat vind je terug in de cursus kwantummechanica I. Een welbekend gevolg is de Heisenberg onbepaaldheid $\Delta x\Delta p \geqslant \hbar/2$ aangezien $[\hat{x},\hat{p}] = i\hbar$. We benadrukken dat zulke onbepaaldheidsrelaties gelden voor eender welk koppel incompatibele observabelen!

Deel II

Kwantummechanica in actie

Hoofdstuk 4

Kwantumdynamica

> If we want to describe what happens in an atomic event, we have to realize that the word "happens" can only apply to the observation, not to the state of affairs between two observations — *Werner Heisenberg*

4.1 Evolutie van kets in de tijd

Beschouw een willekeurige toestand $|\psi\rangle$, die in een gegeven basis $|\varphi_n\rangle$ coëfficiënten $c_n = \langle\varphi_n|\psi\rangle$ heeft. We hebben reeds gezien hoe we de werking van een willekeurig apparaat op deze toestand beschrijven, met een operator. Een heel simpel en interessant "apparaat" is een opstelling die een tijdje niets doet. Met andere woorden, je prepareert je toestand $|\psi\rangle$ en dan wacht je een gegeven tijd voordat je deze analyseert. Misschien bevindt het deeltje zich in een elektrisch of magnetisch veld, of in een andere potentiaal, of in de buurt van andere deeltjes. Wat ook de omgevingsfactoren zijn, laat je het deeltje daar zijn ding doen van tijd t_1 tot tijd t_2. Aan het eind van de wachttijd is het deeltje niet meer in precies dezelfde toestand als waarin het zou zijn zonder wachttijd. We kunnen bijvoorbeeld de amplitudo zoeken dat het deeltje na een tijd wachten in de toestand $|\chi\rangle$ terecht is gekomen.

Omdat "wachten" een apparaat als een ander is, kunnen we het opnieuw beschrijven met een operator zoals in uitdrukking (3.34). Het is een speciale operator: we zullen die aanduiden met $\hat{U}(t_2, t_1)$. De tijden zijn twee (continue) parameters waarvan de operator afhangt. De amplitudo die we willen uitrekenen is dan

$$\langle\chi|\,\hat{U}(t_2, t_1)\,|\psi\rangle\,. \tag{4.1}$$

Om dit uit te rekenen kunnen we onze standaardtruc gebruiken, en her en der een basis invoegen:

$$\sum_{n,m} \langle\chi|\varphi_n\rangle\,\langle\varphi_n|\,\hat{U}(t_2, t_1)\,|\varphi_m\rangle\,\langle\varphi_m|\psi\rangle\,. \tag{4.2}$$

De werking van $\hat{U}(t_2, t_1)$ is dan volledig bepaald door de matrixelementen

$$U_{nm}(t_2, t_1) = \langle\varphi_n|\,\hat{U}(t_2, t_1)\,|\varphi_m\rangle\,. \tag{4.3}$$

Hoge-energiefysici hebben vaak een (versneller)opstelling waarin ze beginnen met een aantal deeltjes, die laten interageren, en dan eindigen met een aantal deeltjes. Daarbij is de begintijd lang voor en de eindtijd lang na de botsing. Ze zijn geïnteresseerd in het geval $t_1 \to -\infty$, $t_2 \to +\infty$. In dat geval heet de resulterende matrix de S-matrix, $S_{nm} = U_{nm}(+\infty, -\infty)$. Vaak is dit een eenvoudiger object om uit te rekenen, hoewel het nog altijd heel ingewikkeld blijft.

De tijdsevolutie-operatoren voldoen aan een aantal eigenschappen. Als je drie seconden wacht en daarna twee seconden wacht dan is dat hetzelfde als vijf seconden wachten, dus

$$\hat{U}(t_3, t_1) = \hat{U}(t_3, t_2)\hat{U}(t_2, t_1). \tag{4.4}$$

Twee tijdsevolutieoperatoren samenstellen geeft je opnieuw een tijdsevolutieoperator. Als je ook negatieve tijdsintervallen toelaat, kan je dan met de samenstelling van tijdsevolutieoperatoren een groep met continue parameters vormen. We komen op dat soort groepen later nog terug. Een voordeel hiervan, hét voordeel hiervan, is dat je eigenlijk enkel de tijdsevolutieoperator voor een infinitesimaal tijdsstapje Δt moet kennen. De operator voor een langere tijdsinterval kan je dan vinden door vele operatoren voor kleine stapjes samen te stellen. De hamvraag is dus: wat is de toestand na een klein tijdsintervalletje Δt? We duiden die aan met

$$|\psi(t + \Delta t)\rangle = \hat{U}(t + \Delta t, t)\, |\psi(t)\rangle \tag{4.5}$$

en passen dan weerom onze favoriete truc toe: het invoegen van en projecteren op een basis. Er komt

$$\langle\varphi_n|\psi(t + \Delta t)\rangle = \sum_m \langle\varphi_n|\, \hat{U}(t + \Delta t, t)\, |\varphi_m\rangle \langle\varphi_m|\psi(t)\rangle\,. \tag{4.6}$$

In het linkerlid herkennen we de coëfficiënt van de vector $|\psi(t + \Delta t)\rangle$ op tijd $t + \Delta t$, waarmee we in matrixnotatie vinden dat

$$c_n(t + \Delta t) = \sum_m U_{nm}(t + \Delta t, t)c_m(t). \tag{4.7}$$

Dit is hoe de dynamica van kwantummechanica er uit zal zien. We weten nog niet veel over de U_{nm} maar één ding is alvast duidelijk: als Δt naar nul gaat kan er niets gebeuren. Dus moet $\hat{U}(t, t) = \hat{1}$, en is $U_{nm}(t, t) = \delta_{nm}$. Voor Δt klein genoeg kunnen we dan veronderstellen dat elk van de matrixelementen slechts verschilt van δ_{ij} met een hoeveelheid die evenredig is met Δt, ofwel

$$U_{nm}(t + \Delta t, t) = \delta_{nm} + K_{nm}(t)\Delta t. \tag{4.8}$$

Per conventie (en omdat het mooi staat met het theorema van Stone) nemen we een factor $-\mathrm{i}/\hbar$ voorop en schrijven we bij voorkeur

$$U_{nm}(t + \Delta t, t) = \delta_{nm} - \frac{\mathrm{i}}{\hbar} H_{nm}(t)\Delta t \tag{4.9}$$

De matrixelementen $H_{ij}(t)$ kan je uit U_{nm} vinden via afleiden:

$$H_{ij}(t_1) = \mathrm{i}\hbar \left.\frac{\partial U_{nm}(t_2, t_1)}{\partial t_2}\right|_{t_2 \to t_1}. \tag{4.10}$$

Deze matrix H_{ij} noemt men de hamiltoniaanse matrix. Ja, het is de matrixrepresentatie van de oude gekende Hamiltoniaan! Als we die terug invullen in (4.7), dan vinden we

$$\begin{aligned} c_n(t+\Delta t) &= \sum_m \left[\delta_{nm} - \frac{\mathrm{i}}{\hbar} H_{nm}(t)\Delta t\right] c_m(t) \\ \Leftrightarrow c_n(t+\Delta t) - c_n(t) &= -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\Delta t \sum_m H_{nm}(t) c_m(t) \end{aligned} \tag{4.11}$$

Nemen we nu de limiet voor hele kleine tijdsstapjes na Δt te hebben overgebracht naar het andere lid, dan komt er

$$\lim_{\Delta t \to 0} \frac{c_n(t+\Delta t) - c_n(t)}{\Delta t} = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar} \sum_m H_{nm}(t) c_m(t) \tag{4.12}$$

of

$$\boxed{\mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}c_n(t)}{\mathrm{d}t} = \textstyle\sum_m H_{nm}(t) c_m(t)} \tag{4.13}$$

Deze vergelijking vertelt ons hoe de amplitudos $c_n = \langle \varphi_n | \psi \rangle$ veranderen als functie van de tijd. Daarmee weten we natuurlijk ook hoe $|\psi\rangle$ varieert in de tijd. De verandering van $|\psi\rangle$ met de tijd is beschreven in functie van de matrixelementen H_{nm}. Deze matrix moet dus alle acties beschrijven die we ondernemen met het deeltje in de loop van de tijd, zoals bijvoorbeeld het inschakelen van elektrische velden. Eens we de H_{nm} (die de fysica van het systeem beschijven en in principe zelf van de tijd kunnen afhangen) kennen, hebben we een volledige beschrijving van de tijdsevolutie. Vergelijking (4.13) is de kwantummechanische wet voor de dynamica van de wereld.

Hierbij merken we op dat we hier steeds een stel basiskets hebben gekozen die vastliggen en niet veranderen in de tijd. Je kan ook een basis kiezen die verandert in de tijd, maar dat is een beetje zoals klassieke mechanica beschrijven vanuit een roterend assenstelsel, het is een pak ingewikkelder en vaak nodeloos.

4.1.1 De Hamiltoniaan als observabele

De hamiltoniaanse matrix is hermitisch. Deze matrix kan dus gezien worden als de matrixrepresentatie $H_{nm}(t) = \langle \varphi_n | \hat{H}(t) | \varphi_m \rangle$ van een observabele $\hat{H}(t)$, de Hamiltoniaan. Dit volgt uit het feit dat de totale waarschijnlijkheid om het deeltje ergens te vinden, gelijk moet blijven aan 1, met andere woorden,

$$\sum_n |\langle \varphi_n | \psi \rangle|^2 = \sum_n |c_n(t)|^2 = 1. \tag{4.14}$$

Dus geldt

$$0 = \sum_n \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} [c_n(t) c_n^*(t)] = \sum_n \left[\frac{\mathrm{d}c_n(t)}{\mathrm{d}t} c_n^*(t) + c_n(t) \frac{\mathrm{d}c_n^*(t)}{\mathrm{d}t}\right]. \tag{4.15}$$

We substitueren hierin (4.13) en de complex toegevoegde van die vergelijking,

$$-\mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}c_n^*(t)}{\mathrm{d}t} = \sum_m H_{nm}^*(t) c_m^*(t), \tag{4.16}$$

om te komen tot

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\sum_n\sum_m \left[H_{nm}(t)c_m(t)c_n^*(t) - H_{nm}^*(t)c_m^*(t)c_n(t)\right] \\ &= \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\sum_{i,j}\left[H_{ij}(t) - H_{ji}^*(t)\right]c_i^*(t)c_j(t) \end{aligned} \tag{4.17}$$

Dit moet gelden voor alle golffuncties, dus voor alle mogelijke waarden van de c's. Dit kan enkel indien de matrix H_{ij} hermitisch is,

$$H_{ij}(t) = H_{ji}^*(t), \tag{4.18}$$

en dus overeenkomt met een hermitische operator, $\hat{H}^\dagger(t) = \hat{H}(t)$. Dit laat ons toe om de link te leggen met de Schrödingervergelijking[1], die in deze cursus niet meer dan een voetnoot zal zijn.

4.1.2 Tijdsevolutie als (unitaire) transformatie

Merk op dat als de matrixelementen $H_{ij}(t)$ zelf niet van de tijd afhangen, we een eenvoudige uitdrukking hebben voor $\hat{U}$ als opeenvolging van kleine stapjes. We delen de wachttijd T op in een opeenvolging van N kleine stapjes, $\Delta t = T/N$:

$$\hat{U}(t+T,t) = \hat{U}(t+N\Delta t, t+(N-1)\Delta t)\hat{U}(t+2\Delta t, t+\Delta t)\hat{U}(t+\Delta t, t) \tag{4.21}$$

Als enkel de tijdsduur van het wachten en niet de starttijd belangrijk is, dan is dit

$$\hat{U}(t+T,t) = \left[\hat{U}\left(t+\frac{T}{N},t\right)\right]^N = \left[1-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}\frac{T}{N}\right]^N \tag{4.22}$$

(voor $\hat{H}$ tijdsonafhankelijk).

Voor $N \to \infty$ is dit een limietvoorstelling voor de exponentiële functie, zodat

$$\hat{U}(t+T,t) = \exp\left\{-\mathrm{i}\hat{H}T/\hbar\right\} \quad \text{(voor } \hat{H} \text{ tijdsonafhankelijk).} \tag{4.23}$$

Voor tijdsonafhankelijke Hamiltonianen hangt de tijdsevolutieoperator enkel af van de wachttijd T. Bovendien zal dan de tijdsevolutieoperator unitair zijn,

$$\begin{aligned} \hat{U}^\dagger(T) &= \exp\left\{+\mathrm{i}\hat{H}^\dagger T/\hbar\right\} = \exp\left\{-\mathrm{i}\hat{H}(-T)/\hbar\right\} = \hat{U}(-T) = \hat{U}^{-1}(T) \\ &\text{(voor } \hat{H} \text{ tijdsonafhankelijk).} \end{aligned} \tag{4.24}$$

[1] We kunnen onze basisvectoren kiezen hoe we willen, bijvoorbeeld ook de positiekets $|\boldsymbol{r}\rangle$. Dan zijn de coëfficiënten van $|\psi(t)\rangle$ niets anders dan de golffunctie: $c_{\boldsymbol{r}} = \langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle = \psi(\boldsymbol{r})$ en dan komt er de tijdsafhankelijke Schrödingervergelijking:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\psi(\boldsymbol{r},t)}{\mathrm{d}t} = \langle \boldsymbol{r}|\hat{H}(t)|\psi(t)\rangle. \tag{4.19}$$

Als we de basis abstraheren kunnen we de Schrödingervergelijking schrijven als

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi(t)\rangle = \hat{H}(t)\,|\psi(t)\rangle\,. \tag{4.20}$$

De laatste gelijkheid volgt uit de samenstellingseigenschap:

$$\hat{U}(T)\hat{U}(-T) = \hat{U}(0) = \hat{1}. \tag{4.25}$$

De tijdsevolutieoperator kan daarom geïnterpreteerd worden als een *transformatie* die kets van een ogenblik naar een later tijdstip transformeert. Het is een transformatie die van een continue parameter afhangt, de wachttijd T. We zien hier ook het theorema van Stone in actie: deze transformatie is geschreven als

$$\boxed{\hat{U}(T) = \exp\{-\mathrm{i}\hat{H}T/\hbar\},} \tag{4.26}$$

waarbij $\hat{H}$ een observabele is.

In de rest van deze cursus — behalve in de sectie over het Heisenbergbeeld — gaan we verder werken met tijdsonafhankelijke Hamiltonianen, dit is een extra beperking waar je je bewust van moet blijven.

4.1.3 Eigentoestanden van de Hamiltoniaan

Aangezien de Hamiltoniaan een observabele is kan een stel orthonormale eigenvectoren voor $\hat{H}$ gevonden worden. Deze eigenvectoren vormen een basis die bijzonder behulpzaam zal zijn bij het bestuderen van kwantumdynamica. Noteer de eigenvectoren als $|\varphi_E\rangle$ en de eigenwaarden als E. De eigenwaarden kunnen zowel discreet zijn (discrete waarden aannemen) als een continuüm bestrijken, of een combinatie van beide. Met deze eigenwaarden kunnen we de werking van de Hamiltoniaan op deze eigenvectoren schrijven als

$$\hat{H}\,|\varphi_E\rangle = E\,|\varphi_E\rangle\,. \tag{4.27}$$

De tijdsevolutie van deze eigenkets is heel simpel:

$$|\varphi_E(t)\rangle = \hat{U}(t)\,|\varphi_E\rangle = \exp\left\{-\mathrm{i}\hat{H}t/\hbar\right\}|\varphi_E\rangle = \exp\{-\mathrm{i}Et/\hbar\}\,|\varphi_E\rangle \tag{4.28}$$

Er verschijnt enkel een fasefactor die lineair is in de tijd. De fase draait uniform rond zoals de wijzer van een chronometer met een pulsatie $\omega = E/\hbar$. De startfase (op tijdstip 0) kan hier willekeurig gekozen worden. Voor de duale van de eigenket komt er

$$\langle\varphi_E(t)| = \langle\varphi_E|\,\hat{U}^\dagger(t) = \langle\varphi_E|\exp\{+\mathrm{i}Et/\hbar\}\,. \tag{4.29}$$

De eigenwaarden van de Hamiltoniaan zijn de *energieniveaus* van het systeem. Vandaar dat we E gebruiken om ze aan te duiden. We kunnen deze basis gebruiken om een willekeurige ket te ontbinden,

$$|\psi\rangle = \sum_E |\varphi_E\rangle\,\langle\varphi_E|\psi\rangle = \sum_E c_E\,|\varphi_E\rangle \tag{4.30}$$

met $c_E = \langle\varphi_E|\psi\rangle$. Als we de tijdsevolutieoperator toepassen om te vinden wat die ket na een wachttijd t wordt, vinden we

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t)\,|\psi\rangle = \sum_E c_E\;\hat{U}(t)\,|\varphi_E\rangle = \sum_E c_E e^{-\mathrm{i}Et\hbar}\;\;|\varphi_E\rangle \tag{4.31}$$

De sommatie is niet altijd eenvoudig te vinden. Maar we vinden wel de simpele oplossing

$$c_E(t) = c_E(0)e^{-\mathrm{i}Et\hbar}. \tag{4.32}$$

In de basis van de energie-eigentoestanden is de tijdsevolutie triviaal! We kunnen dit resultaat ook anders afleiden. In de basis van eigentoestanden is de Hamiltoniaan diagonaal, $H_{E,E'} = E\delta_{E,E'}$, zodat vergelijking (4.13) vereenvoudigt tot

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}c_E(t)}{\mathrm{d}t} = \sum_{E'} \left(E\delta_{E,E'}\right) c_{E'}(t) \tag{4.33}$$

$$\Leftrightarrow \mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}c_E(t)}{\mathrm{d}t} = Ec_E(t) \tag{4.34}$$

$$\Leftrightarrow \qquad c_E(t) = c_E(0)e^{-\mathrm{i}Et\hbar}.$$

Dus: *als je kwantumdynamica wil uitrekenen, dan is de hoofdtaak die voor je ligt het diagonaliseren van de hamiltoniaanse matrix. Dan wordt alles simpel.*

Bijvoorbeeld, in deze basis is de tijdsevolutieoperator eenvoudig te schrijven als

$$\hat{U}(t,t_0) = \sum_E e^{-\mathrm{i}E(t-t_0)\hbar} \ |\varphi_E\rangle\langle\varphi_E| \tag{4.35}$$

Alle verwachtingswaarden die we berekenen ten opzichte van eigenkets zijn dus tijdsonafhankelijk:

$$\begin{aligned} A_E(t) &= \langle\varphi_E(t)|\,\hat{A}\,|\varphi_E(t)\rangle \\ &= \langle\varphi_E(0)|\,e^{+\mathrm{i}Et/\hbar}\hat{A}e^{-\mathrm{i}Et/\hbar}\,|\varphi_E(0)\rangle \\ &= \langle\varphi_E(0)|\,\hat{A}\,|\varphi_E(0)\rangle = A_E(0). \end{aligned} \tag{4.36}$$

4.2 Tijdsevolutie van amplitudos

4.2.1 Heisenbergbeeld

Beschouw op tijdstip t_0 de amplitudo dat een ket $|\psi\rangle$ door een apparaat dat observabele $\hat{A}$ meet omgevormd wordt tot een ket $|\chi\rangle$. Noteer dit als:

$$\mathcal{A}(t_0) = \langle\chi(t_0)|\,\hat{A}\,|\psi(t_0)\rangle\,. \tag{4.37}$$

Hoe zal deze transitieamplitudo afhangen van de tijd? Tot nu toe hebben we de observabele $\hat{A}$ als tijdsonafhankelijk beschouwd, terwijl de kets variëren in de tijd:

$$\begin{cases} \hat{A} \text{ tijdsonafhankelijk} \\ -\mathrm{i}\hbar\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,|\psi(t)\rangle = \hat{H}(t)\,|\psi(t)\rangle \\ \qquad\qquad \Rightarrow |\psi(t)\rangle = \hat{U}(t,t_0)\,|\psi(t_0)\rangle \end{cases} \tag{Schrodinger}$$

zodat

$$\mathcal{A}(t) = \langle\chi(t)|\,\hat{A}\,|\psi(t)\rangle\,. \tag{4.38}$$

Dit noemen we het *Schrödingerbeeld*, omdat de bewegingsvergelijking voor de kets, geprojecteerd op plaatsrepresentatie, overeenkomt met de Schrödingervergelijking. Wanneer we hiermee de transitieamplitudo op tijd t uitrekenen komt er

$$\mathcal{A}(t) = \langle\chi(t)|\,\hat{A}\,|\psi(t)\rangle = \langle\chi(t_0)|\,\hat{U}^\dagger(t,t_0)\hat{A}\hat{U}(t,t_0)\,|\psi(t_0)\rangle\,. \tag{4.39}$$

Wanneer we de tijdsevolutie als een transformatie beschouwen, dan kunnen we de getransformeerde operator

$$\hat{A}_H(t) = \hat{U}^\dagger(t,t_0)\hat{A}\hat{U}(t,t_0) \tag{4.40}$$

beschouwen. Merk op dat $\hat{A}_H(t_0) = \hat{A}$. Transitieamplitudos worden dan

$$\mathcal{A}(t) = \langle\chi|\,\hat{A}_H(t)\,|\psi\rangle\,. \tag{4.41}$$

Merk op dat we de tijdsafhankelijkheid nu verschoven hebben van de kets naar de operatoren. Nu houden we de kets constant, $|\psi\rangle_H := |\psi(t_0)\rangle$ en varieert de operator waarvan we de verwachtingswaarde of een transitieamplitudo uitrekenen met de tijd. Aangezien alle fysische grootheden via dergelijke amplitudos berekend worden, doet het er niet toe welk standpunt we innemen. Het standpunt waarin de operatoren tijdsafhankelijk zijn en de kets niet is het *Heisenbergbeeld*.

Kunnen we een differentiaalvergelijking opstellen voor de operatoren, net zoals we er een hadden voor de kets? Ja, opnieuw beschouwen we een kleine verandering in de tijd en gebruiken we (4.9)

$$\begin{aligned}\hat{A}_H(t_0+\Delta t) &= \hat{U}^\dagger(t_0+\Delta t,t_0)\hat{A}\hat{U}(t_0+\Delta t,t_0)\\ &= \left(\hat{1}+\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}(t_0)\Delta t\right)\hat{A}\left(\hat{1}-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}(t_0)\Delta t\right).\end{aligned} \tag{4.42}$$

Expanderen tot op eerste orde in Δt geeft

$$\frac{\hat{A}_H(t_0+\Delta t)-\hat{A}\,(t_0)}{\Delta t} = \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}(t_0)\hat{A}(t_0) - \frac{i}{\hbar}\hat{A}(t_0)\hat{H}(t_0) \tag{4.43}$$

Nemen we de limiet voor $\Delta t \to 0$ dan vinden we de *Heisenberg bewegingsvergelijking*

$$\boxed{\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\hat{A}_H(t)}{\mathrm{d}t} = \left[\hat{A}_H(t),\hat{H}(t)\right]} \tag{4.44}$$

Om dit uit te rekenen worden de operatoren als matrices geschreven, en heb je een matrixvergelijking. Dit is de matrixmechanica van Heisenberg:

$$\begin{cases} |\psi\rangle_H \text{ tijdsonafhankelijk} \\ i\hbar\dfrac{\mathrm{d}\hat{A}_H(t)}{\mathrm{d}t} = \left[\hat{A}_H(t),\hat{H}(t)\right] \\ \qquad\qquad \Rightarrow \hat{A}_H(t) = \hat{U}^\dagger(t,t_0)\hat{A}_H(t_0)\hat{U}(t,t_0). \end{cases} \tag{Heisenberg}$$

De link tussen de twee beelden wordt gelegd door

$$\boxed{\text{Schrödinger}} \longleftrightarrow \left\{\begin{array}{c}\hat{A}_H(t) = \hat{U}^\dagger(t,t_0)\hat{A}_S\hat{U}(t,t_0)\\ |\psi(t)\rangle_S = \hat{U}(t,t_0)\,|\psi\rangle_H\end{array}\right\} \longleftrightarrow \boxed{\text{Heisenberg}} \tag{4.45}$$

waarin de onderschriften S en H duiden op een grootheid in het Schrödinger- respectievelijk Heisenbergbeeld. Het tijdstip t_0 is het gekozen tijdstip waarop beide beelden samenvallen

$$\hat{A}_H(t_0) = \hat{A}_S$$
$$|\psi(t_0)\rangle_S = |\psi\rangle_H \,.$$

Beide beelden geven uiteindelijk dezelfde fysica, want ze geven dezelfde amplitudos:

$$\mathcal{A}(t) = {}_S\langle\chi(t)|\,\hat{A}_S\,|\psi(t)\rangle_S = {}_H\langle\chi|\,\hat{A}_H(t)\,|\psi\rangle_H \,. \tag{4.46}$$

4.2.2 Behouden observabelen

Uit de Heisenbergvergelijking (4.44) zien we dat een observabele die commuteert met de Hamiltoniaan behouden is. Met behouden bedoelen we dat alle verwachtingswaarden en (gelijketijd) transitieamplitudos constant zijn als functie van de tijd. Voor tijdsonafhankelijke Hamiltonanen zien we die ook eenvoudig uit de toepassing van (A.9):

$$\begin{aligned}\hat{A}_H(t) &= e^{+\mathrm{i}\hat{H}(t-t_0)/\hbar}\hat{A}e^{-\mathrm{i}\hat{H}(t-t_0)/\hbar} \\ &= \hat{A} + \frac{(t-t_0)}{\mathrm{i}\hbar}\left[\hat{A},\hat{H}\right] + \text{hogere orde commutatoren,}\end{aligned} \tag{4.47}$$

en als $[\hat{A},\hat{H}] = 0$ dan is $\hat{A}$ constant. Zo is bijvoorbeeld vaak de totale impuls behouden, wat we kunnen schrijven als $[\hat{\boldsymbol{p}},\hat{H}] = 0$.

Maar, dit commuterend gedrag heeft nog andre consequenties. Herinner je dat $\hat{U}_{\boldsymbol{a}} = \exp\{\mathrm{i}\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\boldsymbol{a}/\hbar\}$ translaties genereert, zoals we in de oefeningen uitwerken. Dus betekent $[\hat{\boldsymbol{p}},\hat{H}] = 0$ ook dat de Hamiltoniaan translatie-invariant is, immers

$$\begin{aligned}\langle\boldsymbol{r}-\boldsymbol{a}|\,\hat{H}\,|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{a}\rangle &= \langle\boldsymbol{r}|\exp\{-\mathrm{i}\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\boldsymbol{a}/\hbar\}\,\hat{H}\exp\{\mathrm{i}\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\boldsymbol{a}/\hbar\}\,|\boldsymbol{r}'\rangle \\ &= \langle\boldsymbol{r}|\left(\hat{H} + \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left[\hat{H},\hat{\boldsymbol{p}}\right]\cdot\boldsymbol{a} + \ldots\right)|\boldsymbol{r}'\rangle \\ &= \langle\boldsymbol{r}|\,\hat{H}\,|\boldsymbol{r}'\rangle \,.\end{aligned} \tag{4.48}$$

We beginnen een patroon te ontwaren: de Hamiltoniaan $\hat{H}$ genereert translaties $\hat{U}(t)$ in de tijd, de impulsoperator $\hat{\boldsymbol{p}}$ genereert translaties $\hat{U}_{\boldsymbol{a}}$ in de ruimte. Dan betekent $[\hat{\boldsymbol{p}},\hat{H}] = 0$ dat de impuls behouden is in de tijd, en ook dat de Hamiltoniaan invariant is ten opzichte van translaties in de ruimte. Of nog: een operator die commuteert met de generator, is invariant onder de translatie die door de generator gegenereerd wordt.

Bovendien weten we dat als $\hat{\boldsymbol{p}}$ en $\hat{H}$ compatibele observabelen zijn, er een gezamenlijke basis kan gevonden worden waarin zowel de impulsoperator als de Hamiltoniaan diagonaal zijn. Voor kwantumdynamica zijn we juist op zoek naar de eigenkets van $\hat{H}$. Een grote hulp hierbij is het zoeken naar behouden grootheden of commuterende (*i.e.* compatibele) observabelen.

4.3 De kwantisatie van een klassieke theorie

Nu hebben we wel gezien hoe we te werk moeten gaan eens we de Hamiltoniaan kennen, maar hoe stellen we de Hamiltoniaan op van een fysisch systeem? Dit gaat als volgt:

1. Begin met de klassieke Hamiltoniaan neer te schrijven, als functie van impulsen en plaatsen van de deeltjes.

2. Maak er een kwantummechanische Hamiltoniaan van door de impulsen te vervangen door impuls-operatoren $\hat{\boldsymbol{p}}$ en plaatsoperatoren $\hat{\boldsymbol{r}}$.

3. Op deze impuls-en plaatsoperatoren moet je commutatieregels opleggen, namelijk $[\hat{x}, \hat{p}_x] = \mathrm{i}\hbar$. Deze commutatieregel geldt enkel voor operatoren die op dezelfde tijd (in het Heisenbergbeeld) werken én die op hetzelfde deeltje werken én die dezelfde component (hier de x-component) van de vectoroperatoren $\hat{\boldsymbol{p}}$ en $\hat{\boldsymbol{r}}$ voorstellen. Voor alle andere gevallen is de commutator nul, behalve voor operatoren op verschillende tijdstippen, daar hangt de commutator nog af van de Hamiltoniaan en kan vanalles zijn.

Deze procedure noemt men *eerste kwantisatie*. Zoals de naam doet vermoeden bestaat er nog een tweede kwantisatie, wanneer men deze Hamiltoniaan gaat herschrijven met scheppings- en vernietigingsoperatoren, maar daar gaan we ons in deze cursus niet mee bezig houden.

De motivatie voor deze procedure is dat op deze manier de klassieke Hamiltonbewegingsvergelijkingen samenvallen met de bewegingsvergelijkingen voor de verwachtingswaarden van de operatoren in het Heisenbergbeeld. Inderdaad, veronderstel een standaard Hamiltoniaan van de vorm

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}), \tag{4.49}$$

dan hebben we

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}\hat{x}}{\mathrm{d}t} &= \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\left[\hat{x}(t), \hat{H}(t)\right] = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\left[\hat{x}, \frac{\hat{p}^2}{2m}\right] \\ &= \frac{1}{2\mathrm{i}\hbar m}\left(\hat{p}\,[\hat{x}, \hat{p}] + [\hat{x}, \hat{p}]\,\hat{p}\right) = \frac{\hat{p}}{m} \\ \rightarrow \frac{\mathrm{d}\langle\hat{x}\rangle}{\mathrm{d}t} &= \frac{\langle\hat{p}\rangle}{m} \end{aligned} \tag{4.50}$$

en

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}\hat{p}}{\mathrm{d}t} &= \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\left[\hat{p}, V(\hat{x})\right] \\ \rightarrow \frac{\mathrm{d}\langle\hat{p}\rangle}{\mathrm{d}t} &= \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\left\langle\hat{p}V(\hat{x}) - V(\hat{x})\hat{p}\right\rangle \\ \rightarrow \frac{\mathrm{d}\langle\hat{p}\rangle}{\mathrm{d}t} &= \left\langle -\boldsymbol{\nabla}V(\hat{x})\right\rangle \end{aligned} \tag{4.51}$$

Hiermee is de klassieke mechanica vervat in de nieuwe kwantummechanica, zodat de nieuwe theorie niet breekt met de goede resultaten van de oude theorie.

Het nadeel van deze eerste kwantisatie is dat de impuls- en plaatsoperatoren geen aangename eigenkets hebben: het zijn er overaftelbaar veel en ze zijn bovendien niet normeerbaar. Je kan niet alles hebben in 't leven.

Hoofdstuk 5

Ammoniak als tweeniveausysteem

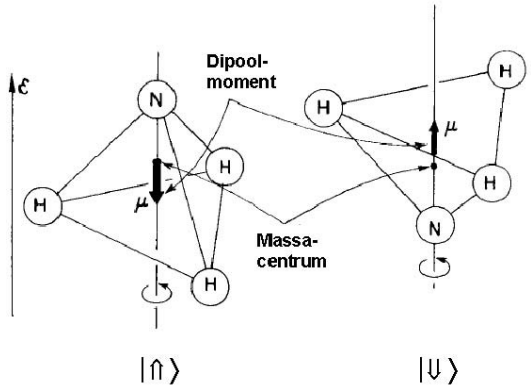
> In fact, the mere act of opening the box will determine the state of the cat, although in this case there were three determinate states the cat could be in: these being Alive, Dead, and Bloody Furious.
> — *Terry Pratchett*

In het vorige hoofdstuk hebben we gezien hoe de dynamica van een kwantumtoestand beschreven kan worden. In het Schrödingerbeeld loopt de ket rond in de Hilbertruimte, voortgetransformeerd door de tijdsevolutieoperator. Wanneer we een meting uitvoeren, plakken we er een filter op waarmee de ket wordt geprojecteerd op een as (op een eigentoestand van het meetapparaat) met een kans bepaald door het inproduct van de ket met de eigentoestand.

Dat kan allemaal wat abstract overkomen, dus het is nuttig om concrete voorbeelden in het achterhoofd te hebben. Typevoorbeelden die je je ten allen tijde voor de geest kan halen als je over kwantummechanica nadenkt. Dit is het doel van het huidige hoofdstuk (waarin we de Schrödingertoer op gaan), en het volgende (waarin we dit met het Heisenbergbeeld vergelijken). Ons eerste voorbeeld is een ammoniak molecule, dat een typevoorbeeld is van een tweeniveausysteem. Ons tweede voorbeeld is de dynamica van de spin van het elektron in een magneetveld.

5.1 Het ammoniakmolecule als twee-niveau systeem

Om meer voeling te krijgen met kwantumdynamica beschouwen we een eenvoudig voorbeeld: een met twee mogelijke basistoestanden. Er zijn veel mogelijke realisaties van dit systeem, bijvoorbeeld het moleculair waterstofion waarbij het elektron zich rond het ene of het andere proton kan bevinden, of zelfs ons zilveratoom dat zich in de bovenste of onderste bundel van het Stern-Gerlach apparaat kan bevinden. Als voorbeeld gaan we de ammoniakmolecule beschouwen, NH_3.



(5.1)

Deze molecule bestaat uit een stikstofatoom waaraan drie waterstofatomen gebonden zijn en waarbij de waterstofatomen in een vlak liggen onder of boven de stikstof zodat de ganse molecule geschetst kan worden als een tetraëder, zoals in voorgaande figuur. Dit molecule, zoals elke andere, heeft oneindig veel basistoestanden. Het kan rond eender welke as gedraaid worden, het kan in één of ander richting aan het bewegen zijn, er kunnen vibraties in het molecule zijn, enzovoort. Het lijkt dus helemaal geen systeem dat twee basistoestanden heeft. We willen hier de benadering maken dat al die mogelijke vrijheidsgraden vastgepind worden. We veronderstellen dus dat het molecuul rond zijn symmetrie-as draait (de verticale as in de figuur), dat de totale impuls nul is, en dat het zo min als mogelijk vibreert. Dit legt alle voorwaarden vast, op één na: er zijn nog steeds twee mogelijke posities voor het stikstofatoom, namelijk boven of onder het vlak van de waterstofatomen. Dit zijn de twee basistoestanden $|\Uparrow\rangle$ en $|\Downarrow\rangle$ afgebeeld op voorgaande figuur.

Als we meten waar het stikstofatoom zich bevindt ten opzichte van het vlak waterstofatomen zijn $|\Uparrow\rangle$ en $|\Downarrow\rangle$ de twee enige mogelijke antwoorden of meet-uitkomsten. Maar er zijn natuurlijk veel meer mogelijke kwantummechanische toestanden van het molecuul: alle lineaire superposities van deze twee basistoestanden. De mogelijke toestanden zijn de eenheidsvectoren in de complexe vectorruimte opgespannen door $|\Uparrow\rangle$ en $|\Downarrow\rangle$. Een willekeurige toestand $|\psi\rangle$ kan dan in basisvectoren ontbonden worden als

$$|\psi\rangle = |\Uparrow\rangle \langle\Uparrow|\psi\rangle + |\Downarrow\rangle \langle\Downarrow|\psi\rangle = |\Uparrow\rangle c_1 + |\Downarrow\rangle c_2. \tag{5.2}$$

Als we weten in welke toestand het ammoniakmolecule zich op een gegeven ogenblik bevindt, dan blijkt dat het een tijdje later niet meer in dezelfde toestand hoeft te zitten. De twee coëfficiënten c_1 en c_2 veranderen in de loop van de tijd, precies volgens vergelijking (4.13):

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}c_1(t)}{\mathrm{d}t} = H_{11}c_1(t) + H_{12}c_2(t) \tag{5.3}$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}c_2(t)}{\mathrm{d}t} = H_{21}c_1(t) + H_{22}c_2(t), \tag{5.4}$$

waarin de Hamiltoniaan nu door vier getalletjes gekarakteriseerd is:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle\Uparrow|\hat{H}|\Uparrow\rangle & \langle\Uparrow|\hat{H}|\Downarrow\rangle \\ \langle\Downarrow|\hat{H}|\Uparrow\rangle & \langle\Downarrow|\hat{H}|\Downarrow\rangle \end{pmatrix}. \tag{5.5}$$

Dit is nog simpeler dan in de Stern-Gerlachexperimenten met spin-1 deeltjes, daar hadden we nog negen getallen nodig (en drie basiskets). Eigenlijk zijn er geen vier onafhankelijke getalletjes, want de voorwaarde op hermiticiteit $H_{ij} = H_{ji}^*$ laat toe om er één te elimineren: $H_{21} = H_{12}^*$. Het blijkt bovendien geen beperking om deze coëfficiënt reëel te kiezen, dus we schrijven $H_{12} = H_{21} = -K$.

Mocht K nul zijn, dan is de Hamiltoniaan diagonaal en zouden $|\Uparrow\rangle$ en $|\Downarrow\rangle$ goede eigentoestanden van de Hamiltoniaan zijn. In dat geval zouden we onmiddellijk de oplossing

$$c_1(t) = C_1 e^{-\mathrm{i}H_{11}t/\hbar}, \qquad c_2(t) = C_2 e^{-\mathrm{i}H_{22}t/\hbar} \tag{5.6}$$

kunnen neerschrijven (de integratieconstanten C_1 en C_2 moeten we uit de beginvoorwaarden halen). Het lijkt onwaarschijnlijk dat de energie in de $|\Uparrow\rangle$ toestand anders is dan die in de $|\Downarrow\rangle$ toestand, zolang we geen elektrisch veld hebben dat koppelt met het dipoolmoment van de molecule. We hebben dus $H_{11} = H_{22} = E_0$. Nu weten we experimenteel dat de toestand van het ammoniakmolecule verandert in de tijd, dus is de stationaire oplossing (5.6) niet goed[1] en moeten we $K \neq 0$ kiezen.

Met deze extra informatie over de componenten van de hamiltoniaanse matrix komt er

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}c_1(t)}{\mathrm{d}t} = \quad E_0 c_1(t) - K c_2(t) \tag{5.7}$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}c_2(t)}{\mathrm{d}t} = -K c_1(t) + E_0 c_2(t). \tag{5.8}$$

Dit laat zich gemakkelijk oplossen door de som en het verschil van beide vergelijkingen te berekenen. We vinden

$$c_1(t) = \frac{a}{2}\exp\left\{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_0 - K)t\right\} + \frac{b}{2}\exp\left\{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_0 + K)t\right\}, \tag{5.9}$$

$$c_2(t) = \frac{a}{2}\exp\left\{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_0 - K)t\right\} - \frac{b}{2}\exp\left\{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_0 + K)t\right\}, \tag{5.10}$$

waarin a en b integratieconstanten zijn. Wat betekenen deze oplossingen? Zijn er opnieuw stationaire oplossingen? Ja, als $b = 0$ dan hebben beide coëfficiënten slechts een tijdsafhankelijke fase die rondloopt met frequentie $(E_0 - A)/\hbar$. De getallen $|c_1|^2 = |a|^2/4 = |c_2|^2$ zijn dan tijdsonafhankelijk en a moet $\sqrt{2}$ zijn om de toestand te normeren. Deze stationaire toestand is dus

$$|\varphi_1(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\Uparrow\rangle + |\Downarrow\rangle\right)\exp\left\{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_0 - K)t\right\}. \tag{5.11}$$

Ook als $a = 0$ hebben we een stationaire toestand. Hierbij zijn de amplitudos om in $|\Uparrow\rangle$ en $|\Downarrow\rangle$ te zitten tegensteld en blijven dat eeuwig,

$$|\varphi_2(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\Uparrow\rangle - |\Downarrow\rangle\right)\exp\left\{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_0 + K)t\right\}. \tag{5.12}$$

[1] De oplossing (5.6) met $c_1, c_2 = \{1, 0\}$ of $\{0, 1\}$ is stationair omdat de kansen $|c_1(t)|^2$ en $|c_2(t)|^2$ niet veranderen met de tijd.

Dit zijn niets anders dan de eigentoestanden van de Hamiltoniaan! Inderdaad, met $|\varphi_1\rangle = (|\Uparrow\rangle + |\Downarrow\rangle)/\sqrt{2}$ en $|\varphi_2\rangle = (|\Uparrow\rangle - |\Downarrow\rangle)/\sqrt{2}$ vinden we de symmetrische en antisymmetrische eigentoestand, respectievelijk

$$\hat{H}\,|\varphi_1\rangle = (E_0 - K)\,|\varphi_1\rangle\,, \tag{5.13}$$

$$\hat{H}\,|\varphi_2\rangle = (E_0 + K)\,|\varphi_2\rangle\,. \tag{5.14}$$

Dus, $E_1 = E_0 - K$ en $E_2 = E_0 + K$ zijn de energieniveaus. De modulus van de amplitudos van stationaire toestanden veranderen niet in de tijd en deze toestanden hebben een precies bepaalde energie. Je kan gemakkelijk nagaan dat deze energieën inderdaad de eigenwaarden zijn van de matrix

$$H_{ij} = \begin{pmatrix} E_0 & -K \\ -K & E_0 \end{pmatrix}. \tag{5.15}$$

en dat de kets $|\varphi_1\rangle$ en $|\varphi_2\rangle$ de bijbehorende eigenvectoren zijn. *Omdat er een amplitudo verschillend van nul bestaat dat het stikstofatoom omflipt van boven naar onder, kan de energie van de molecule verlaagd worden van E_0 naar $E_0 - K$.*

Laten we nu de volgende vraag beantwoorden. Stel dat we op tijdstip 0 gemeten hebben dat het stikstofatoom bovenaan is, dus dat de molecule in toestand $|\Uparrow\rangle$ zit. Dan is $c_1(0) = 1$, $c_2(0) = 0$. Wat is de kans dat de molecule na een tijdje t nog steeds in de toestand $|\Uparrow\rangle$ zal zitten? Met andere woorden, wat is $P(\Uparrow) = |c_1(t)|^2$? Nu hebben we een beginconditie gesteld en kunnen we de integratieconstanten a en b uitwerken:

$$\begin{cases} c_1(0) = (a+b)/2 = 1 \\ c_2(0) = (a-b)/2 = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} a = 1 \\ b = 1. \end{cases} \tag{5.16}$$

Hiermee kunnen we de coëfficiënten op een later tijdstip uitrekenen,

$$c_1(t) = \exp\left\{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_0 t\right\}\cos\left(Kt/\hbar\right), \tag{5.17}$$

$$c_2(t) = \exp\left\{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_0 t\right\}\sin\left(Kt/\hbar\right), \tag{5.18}$$

en daarmee vinden we de kansen

$$P(\Uparrow) = |c_1(t)|^2 = \cos^2(\nu t), \tag{5.19}$$

$$P(\Downarrow) = |c_2(t)|^2 = \sin^2(\nu t) \tag{5.20}$$

met $\nu = K/\hbar$. We zien dat toestand $|\Uparrow\rangle$ wordt geconverteerd naar toestand $|\Downarrow\rangle$ en *vice versa*. Beginnen we met atomen in de $|\Uparrow\rangle$ toestand, dan zijn ze een tijdje $(\pi/2)(\hbar/K)$ later allemaal in de $|\Downarrow\rangle$ toestand, zoals gekoppelde harmonische oscillatoren die energie periodisch uitwisselen. Het stikstofatoom zal nochtans niet fysisch doorheen het vlak van de waterstofatomen heen en weer bewegen: telkens je het meet zie je het op ofwel de plek boven ofwel de plek onder het vlak waterstofatomen.

Een beroemd voorbeeld hiervan zijn de neutrino-oscillaties. Experimenten, gestart in de late jaren zestig door Ray Davis, gaven aan dat het aantal

elektron-neutrino's dat van de zon kwam, te laag was. Deze neutrino's worden gevormd bij de fusiereacties in de zon en uit de energieflux die van de zon komt kan je berekenen hoeveel neutrino's er zouden moeten komen. De oplossing voor het probleem van *ontbrekende neutrino's* was eenvoudig maar het heeft tot 2001 geduurd om bevestigd te worden in het Sudbury Neutrino Observatory. Er is een kleine K in de Hamiltoniaan van het Standaardmodel die elektron-neutrino's koppelt aan muon-neutrino's (en tau-neutrino's). Bij de fusie start je met elektron-neutrino's, maar tegen de tijd dat deze op aarde aankomen is er al een deel muon-neutrino geworden: dat is het ontbrekend deel.

5.2 Naar de basis van eigentoestanden

We willen nu overgaan van de eerder gebruikte, intuitieve basiskets $|\Uparrow\rangle$ en $|\Downarrow\rangle$ naar de nieuwe basis van eigentoestanden $|\varphi_1\rangle$ en $|\varphi_2\rangle$. Daartoe moeten we de transformatiematrix opstellen,

$$T = \begin{pmatrix} \langle\varphi_1|\Uparrow\rangle & \langle\varphi_1|\Downarrow\rangle \\ \langle\varphi_2|\Uparrow\rangle & \langle\varphi_2|\Downarrow\rangle \end{pmatrix}. \tag{5.21}$$

Via $|\varphi_1\rangle = (|\Uparrow\rangle + |\Downarrow\rangle)/\sqrt{2}$ en $|\varphi_2\rangle = (|\Uparrow\rangle - |\Downarrow\rangle)/\sqrt{2}$ en wat eenvoudig rekenwerk vinden we

$$T = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}. \tag{5.22}$$

Merk op dat deze matrix gezellig unitair (en zelfs hermitisch) is, $(T^\dagger)_{ij} = T_{ij}$. We kunnen nu een uitdrukking opstellen voor de coëfficiënten van de ket $|\psi\rangle$ in de nieuwe basis,

$$|\psi\rangle = a_1 |\varphi_1\rangle + a_2 |\varphi_2\rangle, \tag{5.23}$$

als functie van de oude coëfficiënten c_1 en c_2, via formule (**??**):

$$\begin{aligned} a_n &= \sum_m T^*_{mn} c_m \\ &\Leftrightarrow \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \\ &\Leftrightarrow \begin{cases} a_1 = (c_1 + c_2)/\sqrt{2} \\ a_2 = (c_1 - c_2)/\sqrt{2}. \end{cases} \end{aligned} \tag{5.24}$$

Hoe transformeert de Hamiltoniaan? Dit is opnieuw wat rekenwerk, maar eigenlijk kennen we het antwoord al: de Hamiltoniaan moet diagonaal zijn in de basis van eigenvectoren en de diagonaalelementen moeten de energiën zijn. Even controleren:

$$\begin{aligned} H_{ij}^{\text{nieuw}} &= \sum_{nm} \left(T^\dagger\right)_{in} H_{nm}^{\text{oud}} T_{mj} \\ \Leftrightarrow H_{ij}^{\text{nieuw}} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_0 & -K \\ -K & E_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \\ \Leftrightarrow H_{ij}^{\text{nieuw}} &= \begin{pmatrix} E_0 - K & 0 \\ 0 & E_0 + K \end{pmatrix} =: \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{5.25}$$

De puzzelstukken passen goed in elkaar.

5.3 Anticrossing en niveaurepulsie

Nu onderzoeken we wat er gebeurt als we een uniform elektrisch veld $\mathcal{E}$ plaatsen langs de z-richting (zoals aangegeven op figuur (5.1) in het begin van dit hoofdstuk). Heeft dit een invloed op de molecule? Stikstof heeft een grotere elektronegativiteit dan waterstof, zodat de bindingselektronen geneigd zijn om dichter tegen het stikstofatoom aan te kruipen. Dit geeft aanleiding tot een klein elektrisch dipoolmoment μ dat wijst van het stikstofatoom naar het vlak van de waterstoffen, opnieuw zoals aangegeven in figuur (5.1). Wanneer het elektrisch dipoolmoment parallel is met het elektrisch veld (stiktof bovenaan), dan heeft het molecuul een potentiële energie $-\mu\mathcal{E}$, wanneer het antiparallel gericht is, is de potentiële energie $+\mu\mathcal{E}$.

Merk op dat we nu opnieuw een beschrijving geven van de extra stukjes potentiële energie in de oorspronkelijke basistoestanden $|\Uparrow\rangle$ en $|\Downarrow\rangle$. We moeten dus opnieuw diagonaliseren. De hamiltoniaanse matrix is

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_0 + \mu\mathcal{E} & -K \\ -K & E_0 - \mu\mathcal{E} \end{pmatrix}. \tag{5.26}$$

We zoeken een transformatiematrix T die deze Hamiltoniaan diagonaliseert. Hiertoe moeten we opnieuw eigenvectoren en eigenwaarden bepalen. Laten we de energieën (eigenwaarden) bepalen voor een algemeen systeem met twee-basistoestanden

$$\det \begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{pmatrix} = 0, \tag{5.27}$$

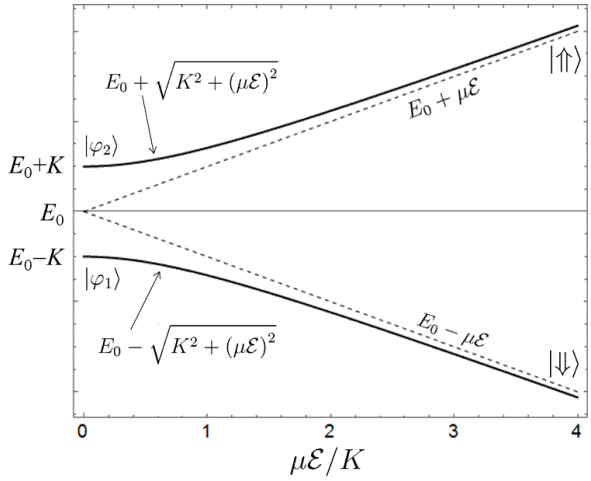
met als oplossing

$$\begin{cases} E_1 = \dfrac{H_{11} + H_{22}}{2} + \sqrt{\dfrac{(H_{11} - H_{22})^2}{4} + H_{12}H_{21}} \\ E_2 = \dfrac{H_{11} + H_{22}}{2} - \sqrt{\dfrac{(H_{11} - H_{22})^2}{4} + H_{12}H_{21}} \end{cases}. \tag{5.28}$$

Ter controle: als $H_{12} = H_{21} = 0$ (geen koppeling tussen de twee basistoestanden), dan is $E_1 = H_{11}, E_2 = H_{22}$, gesteld $H_{11} > H_{22}$). Voor de hamiltoniaanse matrix (5.26) komt er

$$\begin{cases} E_1 = E_0 + \sqrt{K^2 + (\mu\mathcal{E})^2} \\ E_2 = E_0 - \sqrt{K^2 + (\mu\mathcal{E})^2} \end{cases}. \tag{5.29}$$

Laten we dit eens bekijken als functie van het elektrisch veld.



Deze figuur is een belangrijk resultaat. We kunnen er uit afleiden dat

- Als de opsplitsing $2\mu\mathcal{E}$ tussen de niveau's ten gevolge van het elektrisch veld groot is, dan is het onbelangrijk dat er een amplitudo is om het stikstofatoom te doen omflippen tussen bovenste en onderste positie. Wanneer de opsplitsing tussen de niveau's groot is, is er geen opmenging tussen $|\Uparrow\rangle$ en $|\Downarrow\rangle$ en blijven dit benaderend goede eigentoestanden.
- Wanneer de opsplitsing echter klein wordt, is er een drastisch effect. De energieniveau's die elkaar zouden kruisen wanneer we het elektrisch veld van positief naar negatief laten lopen, kruisen elkaar niet meer. Ze ontwijken elkaar en blijven op een afstand $2K$, waarbij K de koppeling is tussen $|\Uparrow\rangle$ en $|\Downarrow\rangle$ in de hamiltoniaanse matrix. Dit gedrag noemt men *anticrossing*: voer een koppeling in tussen twee toestanden met kruisende energieniveau's en de kruising wordt ontweken. In het gebied van ontweken kruising zijn de eigentoestanden van de Hamiltoniaan een maximale opmenging van de oorspronkelijke toestanden.

Met de elektrische velden die onder gewone laboratoriumomstandigheden worden opgewekt, is de energie $\mu\mathcal{E}$ steeds veel kleiner dan K, we zitten dus in het anticrossing gebied. In deze limiet worden de energiën benaderend

$$\begin{cases} E_1 \approx E_0 + K + \dfrac{(\mu\mathcal{E})^2}{2K} \\ E_2 \approx E_0 - K - \dfrac{(\mu\mathcal{E})^2}{2K} \end{cases} . \tag{5.30}$$

Dit gaat kwadratisch in $\mathcal{E}$, zodat de moleculen naar gebieden van zwakker elektrisch veld willen bewegen. De kracht uitgeoefend op de molecules is dan

$$\boldsymbol{F} = \frac{\mu^2}{2K}\boldsymbol{\nabla}\mathcal{E}^2. \tag{5.31}$$

Dit is de elektrische dipoolkracht die ook gebruikt wordt om optische vallen voor ultrakoude atomen te maken. We kunnen een inhomogeen elektrisch veld

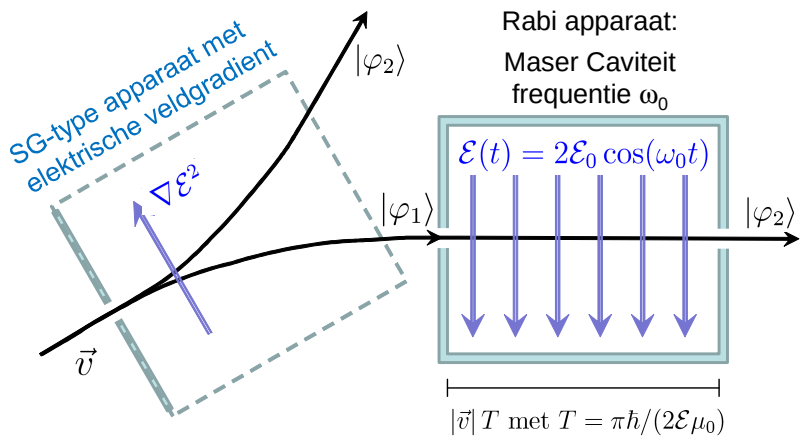
maken om een Stern-Gerlach type filter te maken voor de ammoniak moleculen, en die hiermee te preparen, bijvoorbeeld in toestand $|\varphi_1\rangle$.

5.4 Rabi-oscillaties

5.4.1 De ammoniakmaser

Een maser is een laser, maar met microgolven — vandaar de 'm'. Zichtbaar licht kan elektronen exciteren, infrarood licht kan vibraties aanslaan in de molecule en ver-infrarood zal rotaties van de molecule in gang zetten. Met microgolven is onze aanname dat al die andere vrijheidsgraden niet aangeslagen zijn nog steeds geldig. Microgolven hebben een energie vergelijkbaar met K. Experimenteel kunnen we het energieverschil van $2K$ tussen de energieniveaus van het ammoniakmolecule vastpinnen op een frequentie van $f = 24GHz$, zodat $2K = hf$; dit komt overeen met een golflengte van $1,25cm$.

In de ammoniakmaser worden de ammoniakmoleculen geprepareerd in de toestand toestand $|\varphi_1\rangle$, gestuurd door een caviteit met een oscillerend elektrisch veld.



Nu moeten we terugkomen op onze eerder gemaakte belofte om enkel tijdsonafhankelijke hamiltonianen te bestuderen... in deze sectie gaan we een tijdsafhankelijk veld bestuderen,

$$\mathcal{E}(t) = 2\mathcal{E}_0\cos(\omega t) = \mathcal{E}_0\left(e^{\mathrm{i}\omega t} + e^{-\mathrm{i}\omega t}\right). \tag{5.32}$$

De frequentie zal dicht liggen bij de resonante frequentie $\omega_0 = 2K/\hbar$ die het energieverschil tussen de twee toestanden overbrugt. Zoals je ziet in de figuur werken we nu best opnieuw in de basis $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$ en hiertoe transformeren we de Hamiltoniaan zoals in (5.25):

$$\begin{aligned} H_{ij}^{\text{nieuw}} &= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} E_0 + \mu\mathcal{E} & -K \\ -K & E_0 - \mu\mathcal{E} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} E_0 - K & \mu\mathcal{E} \\ \mu\mathcal{E} & E_0 + K \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{5.33}$$

De vergelijkingen (4.13) voor de coëfficiënten a_1 en a_2 worden dan

$$\begin{cases} \mathrm{i}\hbar\dfrac{\mathrm{d}a_1(t)}{\mathrm{d}t} = (E_0 - K)\, a_1(t) + \mu\mathcal{E}(t)a_2(t) \\ \mathrm{i}\hbar\dfrac{\mathrm{d}a_2(t)}{\mathrm{d}t} = \mu\mathcal{E}(t)a_1(t) + (E_0 + K)\, a_2(t). \end{cases} \tag{5.34}$$

De algemene oplossing met tijdsafhankelijk elektrisch veld is niet zo simpel. Maar we kunnen gebruik maken van het feit dat de elektrische velden klein zijn ($\mu\mathcal{E}_0 \ll K$) — zodat $|\varphi_1\rangle$ en $|\varphi_2\rangle$ nog bij benadering goede eigentoestanden zijn — en een oplossing zoeken van de vorm

$$\begin{aligned} a_1(t) &=: \gamma_1(t)e^{-\mathrm{i}(E_0-K)t/\hbar} = \gamma_1(t)e^{-\mathrm{i}E_1t/\hbar} \\ a_2(t) &=: \gamma_2(t)e^{-\mathrm{i}(E_0+K)t/\hbar} = \gamma_2(t)e^{-\mathrm{i}E_2t/\hbar}. \end{aligned}$$

waarbij γ_1 en γ_2 traag zullen varieren ten opzichte van de snelle frequenties $E_1/\hbar$ en $E_2/\hbar$. Substitutie geeft, na wat triviaal rekenwerk, de vergelijkingen

$$\begin{cases} \mathrm{i}\hbar\dfrac{\mathrm{d}\gamma_1(t)}{\mathrm{d}t} = \mu\mathcal{E}(t)e^{-\mathrm{i}\omega_0 t} \times \gamma_2(t) \\ \mathrm{i}\hbar\dfrac{\mathrm{d}\gamma_2(t)}{\mathrm{d}t} = \mu\mathcal{E}(t)e^{+\mathrm{i}\omega_0 t} \times \gamma_1(t). \end{cases} \tag{5.35}$$

Nu kunnen we het elektrisch veld invullen en vinden we termen met $\omega + \omega_0$ en $\omega - \omega_0$. De termen die oscilleren met hoekfrequentie $\omega + \omega_0$ ($\approx 24GHz$) compliceren de boel. Ze zullen echt snel uitmiddellen tot nul en we hoeven er geen rekening mee te houden op de tijdschalen van interesse voor het experiment (inverse van $\omega - \omega_0 \sim$ MHz). Dus vinden we benaderend:

$$\begin{cases} \mathrm{i}\hbar\dfrac{\mathrm{d}\gamma_1(t)}{\mathrm{d}t} \approx \mu\mathcal{E}_0 e^{-\mathrm{i}(\omega-\omega_0)t} \times \gamma_2(t) \\ \mathrm{i}\hbar\dfrac{\mathrm{d}\gamma_2(t)}{\mathrm{d}t} \approx \mu\mathcal{E}_0 e^{+\mathrm{i}(\omega-\omega_0)t} \times \gamma_1(t). \end{cases} \tag{5.36}$$

5.4.2 Op resonantie

Als het elektrisch veld op de resonantiefrequentie afgestemd is, $\omega = \omega_0$, dan komt er een eenvoudig stel vergelijkingen,

$$\begin{cases} \mathrm{i}\hbar\dfrac{\mathrm{d}\gamma_1(t)}{\mathrm{d}t} = \mu\mathcal{E}_0\gamma_2(t) \\ \mathrm{i}\hbar\dfrac{\mathrm{d}\gamma_2(t)}{\mathrm{d}t} = \mu\mathcal{E}_0\gamma_1(t) \end{cases} \Rightarrow \frac{\mathrm{d}^2\gamma_{1,2}(t)}{\mathrm{d}t^2} = -\frac{(\mu\mathcal{E}_0)^2}{\hbar^2}\gamma_{1,2}(t), \tag{5.37}$$

met als standaardoplossingen

$$\begin{cases} \gamma_1(t) = \ C_1\cos(\mu\mathcal{E}_0 t/\hbar) + \ C_2\sin(\mu\mathcal{E}_0 t/\hbar) \\ \gamma_2(t) = \mathrm{i}C_2\cos(\mu\mathcal{E}_0 t/\hbar) - \mathrm{i}C_1\sin(\mu\mathcal{E}_0 t/\hbar)\,. \end{cases} \tag{5.38}$$

Hierin zijn C_1 en C_2 integratieconstanten. De beginvoorwaarden zijn $\gamma_1(0) = 1$ en $\gamma_2(0) = 0$. Dit geeft

$$\begin{cases} \gamma_1(t) = \quad\cos(\mu\mathcal{E}_0 t/\hbar) \\ \gamma_2(t) = -\mathrm{i}\sin(\mu\mathcal{E}_0 t/\hbar)\,. \end{cases} \tag{5.39}$$

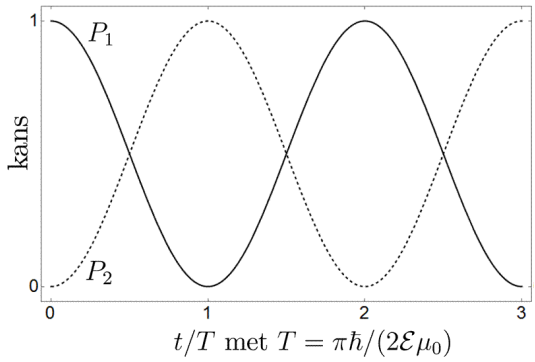
De kans om het atoom te vinden in toestand $|\varphi_1\rangle$ nadat het een tijd T in de caviteit heeft doorgebracht is

$$P_1 = |a_1(T)|^2 = |\gamma_1(T)|^2 = \cos^2(\mu\mathcal{E}_0 T/\hbar) \tag{5.40}$$

en de kans om het atoom in toestand $|\varphi_2\rangle$ te vinden is

$$P_2 = |a_2(T)|^2 = |\gamma_2(T)|^2 = \sin^2(\mu\mathcal{E}_0 T/\hbar)\,. \tag{5.41}$$

Dit periodische gedrag noemt men *Rabi-oscillaties*. De aandrijving met behulp van het elektrisch veld zet de atomen van eigentoestand $|\varphi_1\rangle$ om in atomen met eigentoestand $|\varphi_2\rangle$: na een wachttijd $T_{Rabi} = \pi\hbar/(2\mu\mathcal{E}_0)$ is alles omgezet. Zonder elektrisch veld zijn dit de stationaire toestanden. Het elektrisch veld koppelt deze twee toestanden: atomen kunnen een foton absorberen om van de lage naar de hoge toestand te gaan of een foton uitzenden om van de hoge naar de lage toestand te gaan. Voor tijden die lang duren ten opzichte van T_{Rabi} zal er gemiddeld geen absorptie of emissie zijn, maar voor tijden vergelijkbaar met T_{Rabi} kunnen we energie pompen in het fotonenveld van de caviteit, door te starten met moleculen in $|\varphi_2\rangle$ en te wachten tot ze in $|\varphi_1\rangle$ zijn omlaaggebracht en resonante fotonen bijgemaakt hebben. Dit is de *Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, de maser. De maser, zoals de laser, heeft een eerste stap nodig waarbij je geëxciteerde toestanden $|\varphi_2\rangle$ prepareert en gebruikt deze in een tweede stap om de de-excitatie energie coherent in het fotonveld te dumpen.



Naast de Stern-Gerlachfilter hebben we nu een tweede interessant apparaat, het *Rabi-apparaat*, waarmee je de kwantumsuperpositie kan veranderen door het atoom of de molecule een tijdje in de caviteit te laten. Wil je een bepaalde superpositie bereiken (dus een bepaalde γ_1 en γ_2), dan kan je dat intoetsen als een bepaalde wachttijd in het Rabi-apparaat. Een voorbeeld: wil je de superpositietoestand $(|\varphi_1\rangle - i\,|\varphi_2\rangle)/\sqrt{2}$ prepareren, dan stuur je een bundel $|\varphi_1\rangle$ moleculen vanuit een Stern-Gerlachfilter door een Rabi-apparaat gedurende een tijd $T_{Rabi}/2$ en klaar is kees. Daarom is dit apparaat belangrijk in allerlei toepassingen uit kwantumoptica, kwantum-computing, elektron paramagnetische resonantie (EPR) en nucleaire magnetische resonantie (NMR).

5.5 Spectroscopie

5.5.1 Emissielijnen

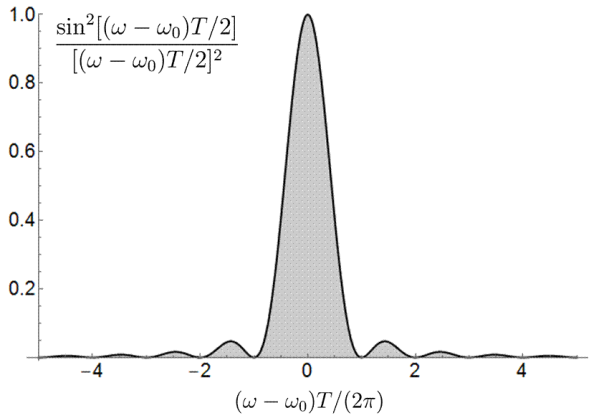
Wanneer het elektrisch veld van het Rabi-apparaat niet in resonantie oscilleert met de opsplitsing tussen de energieniveau's, dan moeten we het stelsel (5.36) oplossen. We gaan er verder van uit dat $\mu\mathcal{E}_0 T/\hbar$ klein is, dus dat we slechts korte tijd of bij zwak elektrisch veld werken. We starten met een molecuul in de hogere energietoestand $\gamma_2(0) = 1$ en $\gamma_1(0) = 0$. Aangezien voor korte tijden de bezettingen niet sterk zullen veranderen, kunnen we in het rechterlid van (5.36) de γ's constant houden en botweg integreren. We vinden dan

$$\gamma_1(t) = \frac{\mu\mathcal{E}_0}{\hbar}\frac{1 - e^{\mathrm{i}(\omega-\omega_0)t}}{\omega - \omega_0}. \tag{5.42}$$

De overgangskans om in $|\varphi_1\rangle$ terecht te komen is dan

$$P(2 \to 1) = |a_1(T)|^2 = \left(\frac{\mu\mathcal{E}_0 T}{\hbar}\right)^2 \frac{\sin^2[(\omega-\omega_0)T/2]}{[(\omega-\omega_0)T/2]^2}. \tag{5.43}$$

Deze functie is scherp gepiekt als functie van ω, zoals te zien op de grafiek.



Stel dat we de ammoniakmolecule voor een redelijke tijd in de caviteit laten, bijvoorbeeld $T = 0.1\ ms$, en het veld $\mathcal{E}_0$ zwak genoeg houden opdat onze voorwaarde $\mu\mathcal{E}_0 T/\hbar \ll 1$ zou gelden. Met $\mu = 50 \times 10^{-30} C \cdot m$ voor ammoniak[2], vinden we dat het veld kleiner moet zijn dan 21 mV/meter, een heel redelijke waarde. De scherpte van de piek is zodanig dat deze tot n ul terugvalt voor een detuning $\omega - \omega_0$ van de orde T^{-1}. Voor 0.1 ms in de caviteit vinden we dat de relatieve detuning $(\omega - \omega_0)T$ van de orde 10^{-6} is. Transitielijnen kunnen dus heel scherp gemeten worden.

Om nog nauwkeuriger te meten moeten de moleculen die door de caviteit gaan liefst heel traag gaan (zodat ze langer in de caviteit blijven) en moeten ze allemaal met dezelfde snelheid bewegen. Daarom zijn ultrakoude atomaire gassen en Bose-Einsteincondensaten heel goed geschikt voor spectroscopie. Emissielijnen kunnen met een precisie van 10^{-15} nauwkeurig gemeten worden, *e.g.* ω_0 is gemeten tot op 15 decimalen. Geen enkele andere fysische grootheid kan zo nauwkeurig bepaald worden.

[2] Deze experimentele waarde komt overeen met drie elektronladingen ($3 \times 1.6\ 10^{-19}$ C) die een Ångströmpje (10^{-10} m) dichter naar het stikstofatoom toe liggen.

5.5.2 Absorptielijnen

De intensiteit $\mathcal{I}$ van elektromagnetische straling wordt gegeven door de energieflux (in W/m^2), de conversie is

$$\mathcal{I} = \frac{1}{2Z}(2\mathcal{E}_0)^2 = \frac{(2\mathcal{E}_0 \text{ in V/m})^2}{753.46\ \Omega}, \tag{5.44}$$

waarin we gebruik gemaakt hebben van de vacuüm-impedantie[3] $Z = 376,73\Omega$. Wanneer we een ammoniakmolecule in de $|\varphi_2\rangle$ toestand belichten, zal dit licht in het algemeen niet monochromatisch te zijn. Het heeft een spectrum $\mathcal{I}(\omega)$. Dan is de overgangskans gegeven door

$$P(2 \to 1) = 2Z\left(\frac{\mu T}{\hbar}\right)^2 \int \mathcal{I}(\omega)\frac{\sin^2[(\omega-\omega_0)T/2]}{[(\omega-\omega_0)T/2]^2}\mathrm{d}\omega. \tag{5.45}$$

De spectraallijn voor een enkele molecule kan zoals we zagen erg scherp gepiekt zijn rond ω_0, terwijl de lichtintensiteit veel trager varieert in de buurt van ω_0. Dan kunnen we $\mathcal{I}(\omega) \approx \mathcal{I}(\omega_0)$ naar buiten brengen en vinden we met behulp van $\int_{-\infty}^{\infty}\left(\sin^2(x)/x^2\right)dx = \pi$ het resultaat

$$P(2 \to 1) = 4\pi Z\left(\frac{\mu}{\hbar}\right)^2 \mathcal{I}(\omega_0)T. \tag{5.46}$$

Dit is een belangrijk resultaat omdat het de algemene theorie is voor lichtabsorptie door eender welk moleculair of atomair systeem[4]. Het licht zorgt voor een transitie tussen twee niveaus met energieverschil $\hbar\omega_0$. Hoewel we hier begonnen met een toestand $|\varphi_2\rangle$ die meer energie had dan $|\varphi_1\rangle$ hangt ons resultaat hier niet van af en is vergelijking (5.46) ook geldig als $|\varphi_2\rangle$ minder energie heeft dan $|\varphi_1\rangle$. Vergelijking (5.46) leert ons het volgende:

- De transitiekans is evenredig met de tijd, er is een constante kans per tijdseenheid om te absorberen.
- De transitiekans is evenredig met de intensiteit van het licht.
- De transitiekans is evenredig met μ^2 waarbij μ het dipoolmoment is dat we gebruiken om een (zwakke) koppelingsterm $\mu\mathcal{E}_0$ in de Hamiltoniaan te brengen. Het is het matrixelement H_{12} dat de toestanden $|\varphi_1\rangle$ en $|\varphi_2\rangle$ koppelt.

[3] Deze grootheid is gedefinieerd als het product van de vacuümpermeabiliteit μ_0 en de lichtsnelheid c.

[4] Onze $P(2 \to 1)$ is de kwantummechanische uitdrukking voor de B-coëfficiënt uit de Einsteintheorie van lichtabsorptie en -emissie.

Hoofdstuk 6

Spins in een magneetveld

> Quantum theory also tells us that the world is not simply objective; somehow it's something more subtle than that. In some sense it is veiled from us, but it has a structure that we can understand. — *John Polkinghorne*

6.1 Wat is spin?

Voor ons tweede typevoorbeeld keren we terug naar het Stern-Gerlach experiment. Hoe dachten Otto en Walter vóór de komst van kwantummechanica over het magnetisch moment van een atoom? Volgens de klassieke fysica wordt dit opgewekt door een elektron dat rond de kern draait. Laten we voor de eenvoud aannemen dat dit elektron ronddraait met een snelheid v op een cirkelvormige baan met straal R. De draaiimpuls $m\mathbf{v} \times \mathbf{R}$ is dan

$$\mathbf{L} = mvR\ \mathbf{e}_z, \tag{6.1}$$

waarbij de we cirkel in het xy-vlak hebben geplaatst, zodat het vectorprodukt van impuls (tangentieel aan de cirkel) en plaats langs de z-as ligt.

Het ronddraaiend elektron geeft ook aanleiding tot een stroom: een lading $Q = -e$ doet 1 toertje in een omlooptijd $\Delta t = 2\pi R/v$. Hiermee is de stroom

$$I = \frac{Q}{2\pi R/v}. \tag{6.2}$$

Een stroom die in een lus gaat is een van de simpelste manieren om een magneetveld op te wekken. Het magnetisch moment van 1 enkele stroomlus (1 winding van een solenoïde) is gegeven in elk tekstboek over elektromagnetisme:

$$\boldsymbol{\mu} = \pi R^2 . I . \mathbf{e}_z \tag{6.3}$$

Vullen we de stroom in, dan komt er

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{Q}{2} vR\mathbf{e}_z = \frac{Q}{2m} mvR\mathbf{e}_z = \frac{Q}{2m}\mathbf{L}. \tag{6.4}$$

Het magnetisch moment opgewekt door het elektron is evenredig met het draaimoment van het elektron. De evenredigheidsfactor, $Q/(2m)$ is de *gyromagnetische verhouding*. Het is dit magnetisch moment $\boldsymbol{\mu}$ dat Otto en Walter hoopten te meten.

Blijft dit overeind in de experimenten? Wat onmiddellijk duidelijk werd, is dat het magnetisch moment, zoals we gezien hebben, gekwantiseerd is. Ook de draaiimpuls moet dus gekwantiseerd zijn. We moeten de draaiimpuls vervangen door een operator die inwerkt op de kwantumtoestanden, waarbij we die kwantumtoestanden plukken uit een Hilbertruimte opgespannen door de eigentoestanden: elk vlekje in het Stern-Gerlach experiment is een eigentoestand, een dimensie in onze complexe Hilbertruimte.

Maar er was nóg een mysterie: het waterstof atoom heeft enkel een elektron in de 1s-orbitaal, en in die orbitaal is $L = 0$. Toch blijken er twee aparte vlekjes te verschijnen in het Stern-Gerlach experiment, die er op wijzen dat het waterstof atoom twee spintoestanden heeft. Er moest dus ook nog een "intrinsiek" draaimoment van het elektron zijn, los van zijn orbitaal draaimoment. Inderdaad, gooien we individuele elektronen in plaats van atomen in het Stern-Gerlach apparaat, dan zien we ook dat er 2 toestanden van het magnetisch moment zijn, die beiden verschillend van nul zijn.

In het algemeen is het totaal draaimoment (vaak $\mathbf{J}$ genoteerd) een combinatie van orbitaal draaimoment $\mathbf{L}$ en spin draaimoment $\mathbf{S}$. Het magnetisch moment is dan

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu} &= g\frac{e}{2m}\mathbf{J} \\ &\quad \text{met } \mathbf{J} = \begin{cases} \text{orbitaal draaimoment } \mathbf{L}\text{: } g = -1 \\ \text{spin } \mathbf{S}\text{: } g = -2 \end{cases} \end{aligned} \tag{6.5}$$

Vullen we het resultaat voor het orbitaal draaimoment in, dan komt er inderdaad $\boldsymbol{\mu} = -e/\left(2m\right)\mathbf{L}$, het resultaat uit formule (6.4). Voor atomen met enkel spin en geen orbitaal draaimoment toont het experiment aan dat de voorfactor anders is, wat we vatten in de factor g. Het negatieve teken bij g komt van het negatieve teken van de lading van het elektron $Q = -e$. Dit wordt de *Landé g-factor* genoemd. In materialen, moleculen, en atomen met veel elektronen zijn er afwijkingen ten opzichte van de waardes 2 en 1, die te wijten zijn aan de omgeving waarin de elektron die bijdragen aan de totale spin, bewegen. Je kan deze afwijkingen ook gebruiken om te karakteriseren in welke omgeving een elektron zit (bvb hoeveel andere elektronen er in de buurt rondlummelen). De techniek van *Elektron Paramagnetische Resonantie* (EPR) bepaalt heel nauwkeurig g (of $|g|$) en gebruikt dit om na te gaan waar een vrij elektron zit (bvb waar in een groot organisch molecuul zit de vrije lading).

6.1.1 Operator voor de spin in de z-richting

Hier gaan we verder werken met draaimoment veroorzaakt door spin. Het Stern-Gerlach experiment toont ons voor een spin-1/2 deeltje dat er twee basistoestanden zijn. In vorige hoofdstukken zouden we die mogelijks aangeduid hebben met $|z+\rangle$ en $|z-\rangle$, hier gaan we deze twee toestanden $|\uparrow\rangle$ en $|\downarrow\rangle$,

of "spin" op en "spin neer" noemen. Deze vormen een orthonormale basis, $\langle\uparrow|\uparrow\rangle = 1 = \langle\downarrow|\downarrow\rangle$ en $\langle\downarrow|\uparrow\rangle = 0$.

We kunnen met een Stern-Gerlach apparaat met $\mathbf{B}//e_z$ het magnetisch moment langs de z-as meten, en dus moet $\boldsymbol{\mu}$ in de kwantumversie overeenkomen met een *observabele* (i.e. een hermitische operator):

$$\hat{\mu} = -\frac{e}{m}\hat{S}_z \tag{6.6}$$

Hier heb ik al $g = -2$ ingevuld en $Q = -e$ voor de elektronlading. Door de afstand tussen twee vlekjes te meten kunnen Otto en Walter achterhalen dat de uitkomst van de meting enkel $+\mu_B$ of $-\mu_B$ kan zijn, waar μ_B het zogenaamde "*Bohr magneton*" is, het kwantum van magnetisatie:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \tag{6.7}$$

Voor een elektron ($m = 0.91 \times 10^{-30}$ kg) is $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24}$ Joule/Tesla. Noemen we $|\downarrow\rangle$ de toestand van de elektronen in de vlek bij magnetisatie $-\mu_B$, dan moet gelden dat

$$\hat{S}_z\,|\uparrow\rangle = +\frac{\hbar}{2}\,|\uparrow\rangle \tag{6.8}$$

Immers, dit is de enige manier opdat

$$\langle\uparrow|\hat{\mu}|\uparrow\rangle = \frac{(-e)}{m}\left\langle\uparrow\left|\hat{S}_z\right|\uparrow\right\rangle = -\frac{e\hbar}{2m}\langle\uparrow|\uparrow\rangle = -\mu_B \tag{6.9}$$

Dan moet ook gelden dat

$$\hat{S}_z\,|\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2}\,|\downarrow\rangle \tag{6.10}$$

In de basis $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ is de matrix[1] die met deze operator overeenkomt dan

$$\begin{aligned} S_z &= \begin{pmatrix} \left\langle\uparrow\left|\hat{S}_z\right|\uparrow\right\rangle & \left\langle\uparrow\left|\hat{S}_z\right|\downarrow\right\rangle \\ \left\langle\downarrow\left|\hat{S}_z\right|\uparrow\right\rangle & \left\langle\downarrow\left|\hat{S}_z\right|\downarrow\right\rangle \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2}\underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}}_{\text{de Pauli } \sigma_z \text{ matrix}} \end{aligned} \tag{6.11}$$

Spin (en draaiimpuls) worden gemeten in eenheden van $\hbar$. Inderdaad impuls×afstand heeft dezelfde eenheden als energie×tijd. Omdat je voor een elektron maximaal 1/2 maal $\hbar$ hebt voor de spin, noemen we het elektron een *spin-1/2 deeltje*. In sommige handboeken wordt de voorfactor $\hbar/2$ niet in de definitie van S_z gehouden, en werkt men liever met de Pauli σ_z matrix.

Otto en Walter zien in hun experiment dat sommige atomen met enkel een spin bijdrage drie vlekjes geven, bij $+2\mu_B$, 0 en $-2\mu_B$! Hoe kan dat? Enkel wanneer er verschillende elektronen zijn die allen bijdragen tot de totale spin. Met drie vlekjes hebben we drie basistoestanden (zoals in het eerste hoofdstuk).

[1] Vanaf hier duid ik de operator aan met een hoedje, en de matrix die ermee overeenkomt in een of andere basis als dezelfde letter maar zonder het hoedje.

Dat wil zeggen dat we de operator $\hat{S}_z$ nu gaan moeten voorstellen door een 3×3 matrix in plaats van een 2×2 matrix. We noemen deze matrix een 3-dimensionale *representatie* van de operator $\hat{S}_z$. Kan je zien dat deze matrix

$$S_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

is, en begrijp je waarom we dit een spin-1 deeltje noemen ? Hebben we te maken met een spin-s deeltje, dan hebben we matrices nodig van dimensie $(2s+1) \times (2s+1)$ en zijn er ook $2s+1$ vlekjes te ontwaren. Elk van die vlekjes is $2\mu_B$ verwijderd van een ander vlekje. Voor orbitaal draaimoment is de afstand tussen de vlekjes half zo groot als voor spin-draaimoment (want de Landé g-factor is half zo groot).

6.1.2 Nog meer spinoperatoren

Stel dat we een toestel hebben dat spins zo manipuleert dat ze 1 vlek hoger terecht komen. Voor ons spin-1/2 elektron wil dat zeggen dat het een operator is die $|\downarrow\rangle$ omhoogpompt tot $|\uparrow\rangle$. De toestand $|\uparrow\rangle$ kan niet hoger. We kunnen zo'n operator aanduiden via $\hat{S}_+$ en definiëren via de regels

$$\begin{cases} \hat{S}_+ |\downarrow\rangle = \hbar |\uparrow\rangle \\ \hat{S}_+ |\uparrow\rangle = 0 \end{cases} \tag{6.12}$$

De matrixvoorstelling is dan

$$S_+ = \begin{pmatrix} \left\langle \uparrow \middle| \hat{S}_+ \middle| \uparrow \right\rangle & \left\langle \uparrow \middle| \hat{S}_+ \middle| \downarrow \right\rangle \\ \left\langle \downarrow \middle| \hat{S}_+ \middle| \uparrow \right\rangle & \left\langle \downarrow \middle| \hat{S}_+ \middle| \downarrow \right\rangle \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{6.13}$$

Analoog kunnen we een operator maken die de spin van 1 kwantum verlaagt (i.e. het magnetisch moment met $2\mu_B$ verlaagt):

$$\begin{cases} \hat{S}_- |\downarrow\rangle = 0 \\ \hat{S}_- |\uparrow\rangle = \hbar |\uparrow\rangle \end{cases} \tag{6.14}$$

met

$$S_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{6.15}$$

Geen van beide operatoren is hermitisch (check door complexe toevoeging en rijen en kolommen om te draaien). We kunnen echter wel een hermitische operator brouwen aan de hand van die twee:

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2} \left(\hat{S}_+ + \hat{S}_- \right) \tag{6.16}$$

Deze heeft als matrixvoorstelling

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}}_{\text{de Pauli } \sigma_x \text{ matrix}} \tag{6.17}$$

De eigenwaarden van deze matrix zijn opnieuw $\pm\hbar/2$, en de eigenvectoren zijn

$$|x+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ en } |x-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}. \tag{6.18}$$

Otto en Walter, die hun apparaten hebben liggen draaien, merken meteen dat deze eigenvectoren de basis zijn voor de meting met een apparaat waarvan het magneetveld langs de x-richting staan! Alle experimentele feiten komen overeen! Bijvoorbeeld, stuur je een $|x+\rangle$ atoom door een z-apparaat dan heeft het 50% kans om door de

$$|z+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

filter te komen:

$$|\langle z + |x+\rangle|^2 = \left| \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \right|^2 = \frac{1}{2} \tag{6.19}$$

Dit wil zeggen dat de operator $\hat{S}_x$ die we gebouwd hebben een observabele is die de uitkomst geeft van de meting van de spin in de x-richting.

We kunnen nog een andere hermitische operator maken aan de hand van $\hat{S}_+$ en $\hat{S}_-$, namelijk

$$\hat{S}_y = \frac{i}{2}\left(\hat{S}_- - \hat{S}_+\right) \tag{6.20}$$

met matrix

$$S_y = \frac{\hbar}{2} \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}}_{\text{de Pauli } \sigma_y \text{ matrix}} \tag{6.21}$$

Waar we het minteken plaatsen (rechtsboven of linksonder) is conventie. Deze observabele blijkt, na uitvoerige experimentele controle door onze vrienden in Frankfurt am Main, overeen te komen met de meting van de spin in de y-richting. De eigenvectoren bij $+\hbar/2$ en $-\hbar/2$ spin in de y-richting zijn

$$|y+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \text{ en } |y-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}$$

6.1.3 Eigenschappen van de spin-operatoren

Commutatierelaties

De spin-operatoren commuteren niet... Bijvoorbeeld:

$$\begin{aligned} [S_x, S_y] &= S_x \cdot S_y - S_y \cdot S_x \\ &= \frac{\hbar^2}{4}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} - \frac{\hbar^2}{4}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar^2}{4}\begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} - \frac{\hbar^2}{4}\begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & +i \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{6.22}$$

Dit is niets anders dan $i\hbar S_z$,

$$[S_x, S_y] = i\hbar \times \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = i\hbar S_z \tag{6.23}$$

Reken je andere commutatoren uit, dan vind je altijd dat de commutator van twee spin-matrices de derde spin-matrix oplevert. De algemene regel laat zich samenvatten tot

$$[S_j, S_k] = i\hbar\varepsilon_{jkl} S_l \tag{6.24}$$

waarin ε_{jkl} het levi-civita symbool is,

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{jkl} &= 1 \text{ voor } jkl = xyz, yzx, zxy \\
\varepsilon_{jkl} &= -1 \text{ voor } jkl = yxz, xzy, zyx \\
\varepsilon_{jkl} &= 0 \text{ in alle andere gevallen}
\end{aligned}$$

Dit moet gelden niet alleen voor de representatie in 2×2 matrices, maar ook voor alle andere representaties. Dus kunnen we schrijven dat, onafhankelijk van de gekozen basis

$$\left[\hat{S}_j, \hat{S}_k\right] = i\hbar\varepsilon_{jkl}\hat{S}_l$$

Anticommutatierelaties

Verander in (6.22) het minteken tussen de twee termen in het plusteken, en je ziet dat de anticommutator

$$\{S_x, S_y\} = S_x \cdot S_y + S_y \cdot S_x = 0 \tag{6.25}$$

wegvalt. Het kwadraat van een van de spin-matrices is steeds een veelvoud van de eenheidsmatrix

$$S_x^2 = \frac{\hbar^2}{4}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{6.26}$$

Hier speelt de rang van de representatie wel mee voor de voorfactor. Voor S_y^2 en S_z^2 vinden we hetzelfde resultaat, zodat

$$\{S_j, S_k\} = \frac{\hbar^2}{4}\delta_{jk} \tag{6.27}$$

Met δ_{jk} de Kronecker delta, die gelijk is aan 1 als $j = k$ en gelijk is aan 0 in alle andere gevallen.

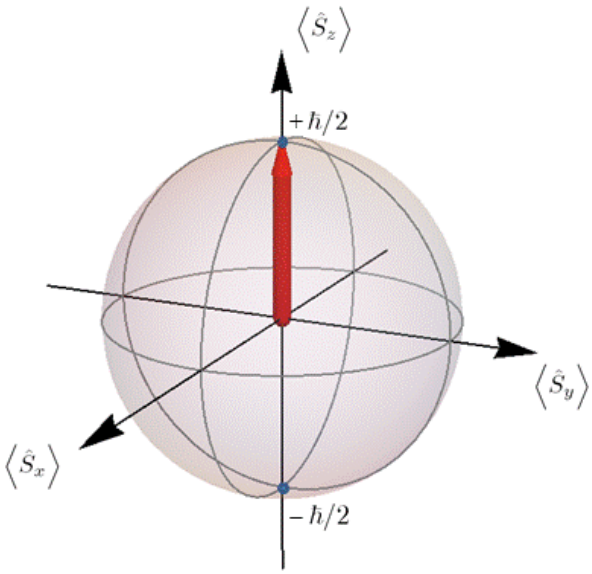
"Grootte" van de spin

We kunnen met de kwadraten ook nog een operator

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \tag{6.28}$$

definiëren. Deze zal steeds evenredig zijn met de eenheidsoperator en dus commuteren met $\hat{S}_x$, $\hat{S}_y$ en $\hat{S}_z$. Voor ons spin-1/2 geval is

$$S^2 = \frac{3\hbar^2}{4}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{6.29}$$



Figuur 6.1: De Bloch sfeer. De richting van de rode pijl wordt bepaald door de drie verwachtingswaarden. In dit voorbeeld is $\left\langle \hat{S}_z \right\rangle = +\hbar/2$, $\left\langle \hat{S}_x \right\rangle = 0 = \left\langle \hat{S}_y \right\rangle$. Dit geldt voor de toestand $|\uparrow\rangle$.

6.2 De Bloch sfeer

6.2.1 Bloch spinvector

Voor een willekeurige spintoestand $|\psi\rangle = c_\uparrow |\uparrow\rangle + c_\downarrow |\downarrow\rangle$, i.e. kolomvector $\begin{pmatrix} c_\uparrow \\ c_\downarrow \end{pmatrix}$, kunnen we de die verwachtingswaarden

$$\left\langle \hat{S}_x \right\rangle, \left\langle \hat{S}_y \right\rangle \text{ en } \left\langle \hat{S}_z \right\rangle \tag{6.30}$$

berekenen en deze drie getallen combineren tot een "spinvector" $\left\langle \vec{S} \right\rangle = \left\langle \hat{S}_x \right\rangle \mathbf{e}_x + \left\langle \hat{S}_y \right\rangle \mathbf{e}_y + \left\langle \hat{S}_z \right\rangle \mathbf{e}_z$. Hetzelfde zouden we kunnen vinden door een "vector-operator" te definiëren,

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{S}_x \mathbf{e}_x + \hat{S}_y \mathbf{e}_y + \hat{S}_z \mathbf{e}_z. \tag{6.31}$$

waarvoor $\left\langle \vec{S} \right\rangle = \left\langle \hat{\mathbf{S}} \right\rangle$ en

$$\left\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \right\rangle = \left\langle \hat{S}_x^2 \right\rangle + \left\langle \hat{S}_y^2 \right\rangle + \left\langle \hat{S}_z^2 \right\rangle = \frac{3\hbar^2}{4} \tag{6.32}$$

Op zich is dit niet meer dan een handige manier om drie verwachtingswaarden ordelijk bijeen te houden. Het geeft ook aanleiding tot een mooie grafische voorstelling van de spintoestand, door de spinvector uit te tekenen. De echte

spintoestand is een genormeerde vector in een 2D Hilbertruimte (2 complexe dimensies, dus 4 reële dimensies), maar dat kan je moeilijk tekenen. De spinvector, bepaald door de drie verwachtingswaarden heeft een vaste lengte, en bevindt zich op de Bloch sfeer, getekend in figuur 6.1. Wijst de pijl naar de Noordpool, dan zitten we in toestand $|\uparrow\rangle$. We weten dat $\left\langle \hat{S}_z \right\rangle = +\hbar/2$. De andere verwachtingswaarden $\left\langle \hat{S}_x \right\rangle, \left\langle \hat{S}_y \right\rangle$ zijn nul.

Betekent dit dat een $|\uparrow\rangle$ deeltje door een Stern-Gerlach filter in de x-richting rechtdoor gaat? Met andere woorden, betekent dit dat een individuele meting van de spin in de x-richting nul oplevert? Nee! Het is belangrijk in te zien dat de meting van de spin in de x-richting ook enkel de meetwaarden $+\hbar/2$ en $-\hbar/2$ kan opleveren. Er zijn altijd twee stippen, even ver uiteen. *De verwachtingswaarde zegt je niets over één individuele meting, maar geeft het gemiddelde over heel veel metingen (op telkens dezelde geprepareerde toestand).* De verwachtingswaarde voor het aantal kinderen dat een Belg heeft is 1.8. Maar geen enkele belg heeft 1.8 kinderen. Wat de verwachtingswaarde zegt is dat als van je 1000 atomen, identiek geprepareerd in de $|\uparrow\rangle$ toestand, de spin in de x-richting meet, dan vindt je ruwweg 500 keer $+\hbar/2$ en 500 keer $-\hbar/2$, dus het gemiddelde over al je metingen is nul, $\left\langle \hat{S}_x \right\rangle = 0$. We komen later terug op de *standaardafwijking* in de metingen, ΔS_x.

Op de zuidpool bevindt zich de toestand $|\downarrow\rangle$. Op bolcoördinaten θ, ϕ vind je de toestand

$$\begin{pmatrix} c_\uparrow \\ c_\downarrow \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2)e^{i\phi/2} \\ \sin(\theta/2)e^{-i\phi/2} \end{pmatrix} \tag{6.33}$$

Elke genormeerde toestand in de tweedimensionale Hilbertruimte opgespannen door $|\uparrow\rangle$ en $|\downarrow\rangle$ kan je op die manier schrijven, mits vermenigvuldiging met een globale fasefactor (die de verwachtingswaarden niet verandert). Ter controle:

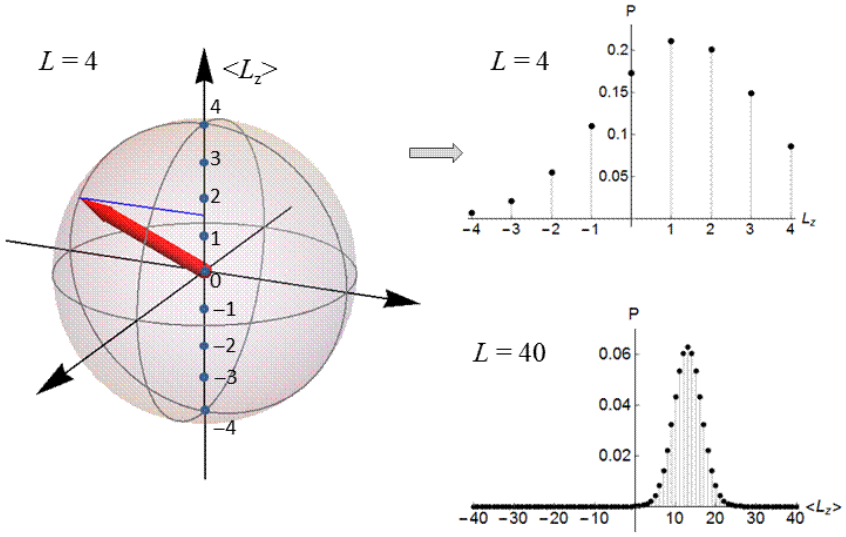
$$\begin{aligned} \left\langle \hat{S}_x \right\rangle &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i\phi/2} & \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i\phi/2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos(\theta/2)e^{i\phi/2} \\ \sin(\theta/2)e^{-i\phi/2} \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2} \cos(\theta/2) \sin(\theta/2) \left(e^{-i\phi} + e^{i\phi}\right) \\ &= \frac{\hbar}{2} \sin(\theta)\cos(\phi) \end{aligned} \tag{6.34}$$

Een analoge berekening geeft

$$\left\langle \hat{S}_y \right\rangle = \frac{\hbar}{2} \sin(\theta)\sin(\phi) \tag{6.35}$$

$$\left\langle \hat{S}_y \right\rangle = \frac{\hbar}{2} \cos(\theta) \tag{6.36}$$

De cartesische coordinaten $(\hbar/2)\{\sin(\theta)\cos(\phi), \sin(\theta)\sin(\phi), \cos(\theta)\}$ komen inderdaad overeen met de bolcoördinaten $\{\hbar/2, \theta, \phi\}$ en dus met een positie op bolhoeken θ, ϕ op een bol met straal $\hbar/2$, de Bloch sfeer.



Figuur 6.2: Voor draaimoment $L \gg \hbar$ zijn er veel mogelijke waarden ($M = -L/\hbar, ..., +L/\hbar$) voor de uitkomst van een meting van het draaimoment in de z-richting, en wordt de kansverdeling sterk gepiekt rond de projectie van de blochvector op de z-as.

6.2.2 Klassieke limiet

Hier hebben we gekeken naar de extreme kwantumlimiet voor spin or draaimoment. Het aantal kwanta van draaimoment ($L/\hbar$) is klein, i.e. het draaimoment is vergelijkbaar in grootte met $\hbar$. Wanneer het groter wordt, neemt het aantal mogelijke meetwaarden voor het draaimoment in de z-richting toe. Nog steeds geeft de projectie van de spin- of draaimoment vector de verwachtingswaarde voor de meting, maar de kwantummechanische onbepaaldheid wordt bijzonder klein. De vector in de Bloch sfeer wordt in de limiet $L \gg \hbar$ opnieuw de draaimoment vector uit de klassieke mechanica.

6.3 Spinprecessie

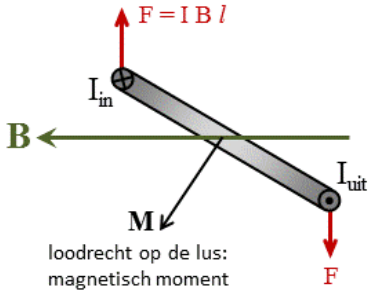
6.3.1 Hamiltoniaan voor spin in een magneetveld

De energie van een magnetisch moment $\boldsymbol{\mu}$, geplaatst in een extern magnetisch inductieveld $\mathbf{B}$ is

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}. \tag{6.37}$$

Vervangen we het magnetisch moment door onze kwantummechanische operator $\hat{\boldsymbol{\mu}} = (-e/m)\hat{\mathbf{S}}$, dan vervangen we ook de energie E door de Hamiltoniaan $\hat{H}$. Bovenstaande uitdrukking wordt

$$\hat{H} = \frac{e}{m}\left(B_x\hat{S}_x + B_y\hat{S}_y + B_z\hat{S}_z\right) \tag{6.38}$$



Figuur 6.3: Een "klassieke" stroomlus (hier in zij-aanzicht) genereert een magnetisch moment $\mathbf{M}$ loodrecht op de lus, volgens de rechterhandregel. Een stroomdraad (met lengte l) in een extern magneetveld ervaart een lorentzkracht langs $\mathbf{F} \propto \mathbf{I} \times \mathbf{B}$. In de lus resulteren deze krachten in een krachtkoppel dat de lus "recht trekt" zodat het magnetisch moment in dezelfde richting wijst als $\mathbf{B}$.

Voor een magneetveld in de z-richting is

$$\hat{H}_z = \frac{eB_z}{m}\hat{S}_z \tag{6.39}$$

De eigentoestanden $|\uparrow\rangle$ en $|\downarrow\rangle$ van $\hat{S}_z$ zijn ook eigentoestanden van de Hamiltoniaan. Nogal wiedes, we hebben deze toestanden bekomen uit een Stern-Gerlach apparaat met magneetveld in de z-richting. De energie voor $|\uparrow\rangle$ is

$$\hat{H}_z\,|\uparrow\rangle = \frac{eB_z}{m}\frac{\hbar}{2}\,|\uparrow\rangle \Rightarrow E_\uparrow = \hbar\frac{eB_z}{2m} = \hbar\omega_L \tag{6.40}$$

Hierin is $\omega_L = eB/(2m)$ de Larmorfrequentie. Gebruik makend van het Bohr-magneton $\mu_B = e\hbar/(2m)$ kan je de energie ook schrijven als $E_\uparrow = +\mu_B B_z$. Analoog is

$$E_\downarrow = -\hbar\omega_L = -\mu_B B. \tag{6.41}$$

De spin-neer heeft een lagere energietoestand. De klassieke mechanica leert ons dat in een magneetveld het magnetisch moment zich in dezelfde richting wil zetten als het magneetveld. Dit wordt getoond in figuur 6.3, waaruit na wat rekenen ook $E = -\mathbf{M}\cdot\mathbf{B}$ kan afgeleid worden. Een magneetveld "op" wil dus een magnetisch moment "op", en door de negatieve lading van het elektron komt dit overeen met een spin "neer".

Het energieverschil tussen de twee kwantumtoestanden is

$$\Delta E = E_\uparrow - E_\downarrow = 2\mu_B B = \hbar\omega_c \tag{6.42}$$

met

$$\omega_c = 2\omega_L = \frac{eB_z}{m} \tag{6.43}$$

de *cyclotronfrequentie*. Een koppeling (bvb elektromagnetische straling) die oscilleert met de cyclotronfrequentie kan de spins omflippen. Dit is precies de resonante frequentie voor de Rabi oscillaties uit het vorige hoofdstuk! Merk

op dat zo'n koppeling de kruising van de energieniveau's bij $B = 0$ ook zal opheffen en "level repulsion" tot gevolg zal hebben. Mooi hoe onze twee voorbeeldsystemen hand in hand gaan.

Een kwantumsysteem in de $|\uparrow\rangle$ toestand zal in een magneetveld dat langs de z-richting ligt eeuwig en altijd in diezelfde toestand blijven. De pijl op de Bloch sfeer beweegt niet. In de rest van deze sectie gaan we onderzoeken wat er gebeurt met een spin, geprepareerd in kwantumtoestand $|\uparrow\rangle$ op tijdstip nul, en onderworpen aan een magneetveld in de x-richting. Hoe zal de pijl op de Bloch sfeer bewegen? De Hamiltoniaan voor dit systeem is:

$$\hat{H} = \frac{eB_x}{m}\hat{S}_x = \omega_c \hat{S}_x. \tag{6.44}$$

In onze basis wordt de hamiltoniaan dus voorgesteld door de matrix

$$H = \frac{\hbar\omega_c}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{6.45}$$

waarbij we opmerken dat $\hbar\omega_c/2 = \hbar\omega_L$. We gaan de tijdsevolutie op twee manieren uitwerken: in de Schrödinger representatie en in de Heisenberg representatie. Eens zien of Erwin en Werner overeen komen.

6.3.2 Uitwerking 'the Schrödinger way'

De Schrödinger vergelijking voor de componenten is

$$i\hbar\frac{d}{dt}\begin{pmatrix} c_\uparrow(t) \\ c_\downarrow(t) \end{pmatrix} = \hbar\omega_L \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_\uparrow(t) \\ c_\downarrow(t) \end{pmatrix}. \tag{6.46}$$

met als beginvoorwaarden

$$\begin{pmatrix} c_\uparrow(0) \\ c_\downarrow(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{6.47}$$

aangezien we starten in toestand $|\uparrow\rangle$. We werken de vergelijkingen uit tot

$$\begin{cases} i\hbar\dfrac{dc_\uparrow}{dt} = \hbar\omega_L c_\downarrow \\ i\hbar\dfrac{dc_\downarrow}{dt} = \hbar\omega_L c_\uparrow \end{cases}. \tag{6.48}$$

Dit kunnen we oplossen door de eerste vergelijking een tweede maal af te leiden naar de tijd, en dan in het rechterlid de tweede vergelijking te substitueren. Er komt

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{d^2c_\uparrow}{dt^2} &= \hbar\omega_L\frac{dc_\downarrow}{dt} = \hbar\omega_L\frac{\hbar\omega_L}{i\hbar}c_\uparrow \\ &\Longleftrightarrow \frac{d^2c_\uparrow}{dt^2} = -\omega_L c_\uparrow \\ &\Longleftrightarrow c_\uparrow(t) = A\cos(\omega_L t) + B\sin(\omega_L t). \end{aligned} \tag{6.49}$$

De beginvoorwaarde $c_\uparrow(0) = 1$ leert ons dat $A = 1$. De oplossing voor $c_\downarrow$ wordt gevonden door de eerste vergelijking in (6.48) op te lossen naar $c_\downarrow$:

$$c_\downarrow = \frac{i}{\omega_L}\frac{dc_\uparrow}{dt} = -iA\sin(\omega_L t) + iB\cos(\omega_L t). \tag{6.50}$$

Uit de beginvoorwaarde $c_\downarrow(0) = 0$ vinden we dat $B = 0$. Hiermee is de oplossing

$$\begin{pmatrix} c_\uparrow(t) \\ c_\downarrow(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\omega_L t) \\ -i\sin(\omega_L t) \end{pmatrix}. \tag{6.51}$$

In het Schrodingerbeeld zijn de matrices S_x, S_y en S_z tijdsonafhankelijk, het zijn de kets die veranderen in de tijd. We hebben dus bijvoorbeeld

$$\langle S_z\rangle = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} c_\uparrow^*(t) & c_\downarrow^*(t) \end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix} c_\uparrow(t) \\ c_\downarrow(t) \end{pmatrix}. \tag{6.52}$$

Met onze oplossing wordt dit

$$\begin{aligned} \langle S_z\rangle &= \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \cos(\omega_L t) & i\sin(\omega_L t) \end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix} \cos(\omega_L t) \\ -i\sin(\omega_L t) \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2}\left[\cos^2(\omega_L t) - \sin^2(\omega_L t)\right] = \frac{\hbar}{2}\cos(2\omega_L t). \end{aligned} \tag{6.53}$$

En opnieuw kunnen we switchen naar de cyclotronfrequentie $\omega_c = 2\omega_L$:

$$\langle S_z\rangle = \frac{\hbar}{2}\cos(\omega_c t) \tag{6.54}$$

Op analoge wijze berekenen we de andere verwachtingswaarden en vinden

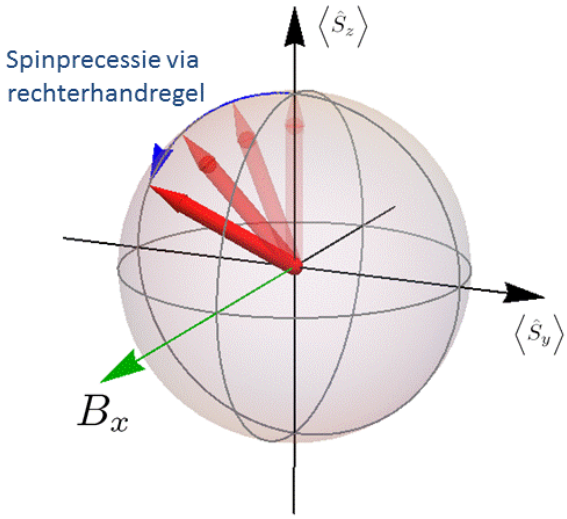
$$\langle S_y\rangle = -\frac{\hbar}{2}\sin(\omega_c t) \tag{6.55}$$

$$\langle S_x\rangle = 0 \tag{6.56}$$

Naarmate de tijd loopt draait de spinvector in de Blochsfeer rond in het z-y vlak, zoals getoond in figuur 6.4. De precessiefrequentie is gelijk aan de cyclotronfrequentie. Het magneetveld koppelt de spin-op en de spin-neer toestand, en de precessie kan geïnterpreteerd worden als een Rabi-oscillatie. Inderdaad, laat het magneetveld een tijdje t aan staan, en haal dan de spin terug door een Stern-Gerlach filter voor $|z+\rangle$ en de kans dat de spin er door komt is

$$\begin{aligned} P_\uparrow(t) &= |\langle\uparrow|\psi(t)\rangle|^2 = \left|\begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix} \cos(\omega_L t) \\ -i\sin(\omega_L t) \end{pmatrix}\right|^2 \\ &= \cos^2(\omega_L t) \end{aligned} \tag{6.57}$$

De Rabi-frequentie is de helft van de precessie-frequentie. Wanneer $t = \pi/\omega_c$ ofte $\omega_L t = \pi/2$ dan is de spin volledig omgeflipt van op naar neer. Voor het ammoniakmolecuul (met een elektrische dipool) zal een elektrisch veld de op en neer toestanden koppelen en Rabi oscillaties geven. Voor een spin –wat aanleiding geeft tot een magnetisch dipoolmoment– zal het magnetisch veld de taak uitvoeren. Nu hebben we via de Bloch-sfeer ook een aanschouwelijke prent van wat de toestand is in de tussenliggende tijden.



Figuur 6.4: De kwantum-spin 1/2 geprepareerd in de z-op toestand, en onderworpen aan een magneetveld in de x-richting, voert een precessie uit in het z-y vlak.

Analoog vinden we voor $P_\downarrow(t)$ de uitkomst

$$P_\downarrow(t) = \sin^2(\omega_L t) \tag{6.58}$$

De totale kans $P_\uparrow(t) + P_\downarrow(t)$ blijft netjes gelijk aan 1. De verwachtingswaarde $\langle S_z \rangle$ is een gemiddelde over veel metingen van de spin langs de z richting. Wanneer een atoom door de $\uparrow$-filter komt, dan draagt het $+\hbar/2$ bij, en wanneer het door de $\downarrow$-filter komt, draagt het $-\hbar/2$ bij. Dus is

$$\begin{aligned} \langle S_z \rangle &= \left(+\frac{\hbar}{2}\right) P_\uparrow(t) + \left(-\frac{\hbar}{2}\right) P_\downarrow(t) \\ &= \frac{\hbar}{2}\left[\cos^2(\omega_L t) - \sin^2(\omega_L t)\right]. \end{aligned} \tag{6.59}$$

Tchaka! We vinden hetzelfde resultaat als hierboven in (6.53). Zoiets kan me altijd wel gelukkig maken. Wat mijn plezier nog kan vergroten is als we dit resultaat ook vinden via de Heisenberg bewegingsvergelijkingen...

6.3.3 Uitwerking op Heisenbergse wijze

In het Heisenberg beeld zal de ket tijdsonafhankelijk zijn, en steeds gelijk aan die van de begintoestand (op tijd $t = 0$ moeten Heisenberg en Schrödinger toestanden en matrices samenvallen).

$$\begin{pmatrix} c_\uparrow \\ c_\downarrow \end{pmatrix}_{\mathrm{H}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{6.60}$$

Nu zullen de matrices S_x, S_y en S_z veranderen in de loop van de tijd. Dit doen ze gehoorzamend aan de Heisenberg vergelijkingen

$$\begin{cases} i\hbar\frac{d}{dt}\hat{S}_x = \left[\hat{S}_x, \hat{H}\right] \\ i\hbar\frac{d}{dt}\hat{S}_y = \left[\hat{S}_y, \hat{H}\right] \\ i\hbar\frac{d}{dt}\hat{S}_z = \left[\hat{S}_z, \hat{H}\right] \end{cases} \tag{6.61}$$

Nu is onze Hamiltoniaan $\omega_c\hat{S}_x$. De commutatoren met de Hamiltoniaan worden dus commutatoren van de spin-operatoren. Uitdrukking (6.24) vertelt ons hoe we die moeten uitwerken.

$$\begin{cases} i\hbar\frac{d}{dt}\hat{S}_x = \omega_c\left[\hat{S}_x, \hat{S}_x\right] = 0 \\ i\hbar\frac{d}{dt}\hat{S}_y = \omega_c\left[\hat{S}_y, \hat{S}_x\right] = -i\hbar\omega_c\hat{S}_z \\ i\hbar\frac{d}{dt}\hat{S}_z = \omega_c\left[\hat{S}_z, \hat{S}_x\right] = +i\hbar\omega_c\hat{S}_y \end{cases} \tag{6.62}$$

Voor een magneetveld in een willekeurige richting is het ingewikkelder, dan noemen we dit stelsel vergelijkingen ook wel de *Bloch vergelijkingen*. Deze bestaan ook de in de context van klassiek elektromagnetisme: de Bloch vergelijkingen voor het magnetisch moment in een extern magneetveld zijn

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma\mathbf{M}\times\mathbf{B}$$

met γ de gyromagnetische verhouding. De Heisenbergvergelijkingen voor de spin-operator zijn de kwantummechanische versie van deze Blochvergelijkingen.

In ons geval (magneetveld in de x-richting) is het relatief eenvoudig. De matrix S_x is duidelijk tijdsonafhankelijk : we vinden dus dat op elk tijdstip

$$S_x(t) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{6.63}$$

en bijgevolg is

$$\langle S_x(t)\rangle = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \tag{6.64}$$

Dat komt al overeen met wat we in het Schrödingerbeeld vonden: de spinvector komt niet uit het z-y vlak. De overige twee matrices zijn wél tijdsafhankelijk. We hebben

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}S_y = -\omega_c S_z \\ \frac{d}{dt}S_z = \omega_c S_y \end{cases} \tag{6.65}$$

met als beginvoorwaarden

$$S_y(t=0) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \text{ en } S_z(t=0) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{6.66}$$

We lossen deze matrix-differentiaalvergelijkingen op door opnieuw de tweede af te leiden naar de tijd en daarin de eerste te substitueren:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 S_z}{dt^2} &= \omega_c \frac{dS_y}{dt} = -\omega_c^2 S_z \\ &\Leftrightarrow \quad S_z = A\cos(\omega_c t) + B\sin(\omega_c t). \end{aligned} \tag{6.67}$$

Opgepast: de integratieconstanten A en B zijn hier matrices. We hebben eigenlijk voor elke component van de S_z matrix een differentiaalvergelijking, en we moeten de integratieconstanten voor elk element van de matrix bepalen. Nu is dit niet moeilijk: de beginvoorwaarde stelt dat

$$S_z(t=0) = A = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{6.68}$$

De oplossing voor S_y vinden we via

$$S_y = \frac{1}{\omega_c}\frac{dS_z}{dt} = -A\sin(\omega_c t) + B\cos(\omega_c t) \tag{6.69}$$

en de beginvoorwaarde geeft

$$S_y(t=0) = B = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}. \tag{6.70}$$

Nu kunnen we A en B invullen en we vinden

$$\begin{aligned} S_y(t) &= -\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\sin(\omega_c t) + \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}\cos(\omega_c t) \\ &\Rightarrow \quad S_y(t) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} -\sin(\omega_c t) & -i\cos(\omega_c t) \\ i\cos(\omega_c t) & \sin(\omega_c t) \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{6.71}$$

en

$$S_z(t) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \cos(\omega_c t) & -i\sin(\omega_c t) \\ i\sin(\omega_c t) & -\cos(\omega_c t) \end{pmatrix}. \tag{6.72}$$

Geen twijfel mogelijk: in het Heisenbergbeeld zijn het de operatoren (voorgesteld door hun matrices) die in de tijd veranderen. De kets niet, en de verwachtingswaarden worden

$$\langle S_y(t)\rangle = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix} -\sin(\omega_c t) & -i\cos(\omega_c t) \\ i\cos(\omega_c t) & \sin(\omega_c t) \end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2}\sin(\omega_c t), \tag{6.73}$$

en

$$\langle S_z(t)\rangle = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix} \cos(\omega_c t) & -i\sin(\omega_c t) \\ i\sin(\omega_c t) & -\cos(\omega_c t) \end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\cos(\omega_c t). \tag{6.74}$$

Driewerf hoera: het resultaat is hetzelfde als in het Schrödingerbeeld!

6.4 Onbepaaldheid van de meting van de spin

Standaardafwijking van de spinmeting – De onbepaaldheid op de meting van de spin in de z-richting is

$$\Delta S_z = \sqrt{\langle S_z^2 \rangle - \langle S_z \rangle^2}. \tag{6.75}$$

Dit moet je weerom interpreteren in de context van vele herhaalde experimenten met een begintoestand die voor elke herhaling precies op dezelfde manier geprepareerd is (dus voor ons voorbeeld in toestand $|\uparrow\rangle$). Elk experiment kan slechts 2 uitkomsten hebben: $+\hbar/2$ of $-\hbar/2$. Op de verzameling meet-uitkomsten, bijvoorbeeld (in eenheden $\hbar$)

$$\text{metingen van spin in z-richting}: \quad \left\{+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right\},$$

doen we dan statistiek: het gemiddelde

$$\text{gemiddelde} = \frac{1}{\text{aantal metingen}} \sum_{\text{j}} \text{meting}_{\text{j}}$$

geeft ons de verwachtingswaarde, en de ΔS_z hierboven gedefinieerd geeft de standaardafwijking

$$\text{standaardafwijking} = \sqrt{\frac{1}{\text{aantal metingen}} \sum_{\text{j}} (\text{meting}_{\text{j}} - \text{gemiddelde})^2}.$$

Ik weet dat jullie al wel de definities van gemiddelde en standaardafwijking kennen... Maar ik benadruk de link met de metingen omdat de preciese link tussen de kwantumtoestand, de verwachtingswaarde, en het experiment al te vaak uit het oog verloren wordt. Ok, laten we die kwantummechanische standaardafwijking, of "onbepaaldheid" uitrekenen.

We hebben

$$S_z^2 = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{6.76}$$

nodig. Dit is zoals we weten een veelvoud van de eenheidsmatrix, en dus zal de verwachtingswaarde met betrekking tot een genormeerde toestand altijd tijdsonafhankelijk zijn:

$$\left\langle \psi \left| \hat{S}_z^2 \right| \psi \right\rangle = \frac{\hbar^2}{4} \langle \psi | \psi \rangle = \frac{\hbar^2}{4}. \tag{6.77}$$

Het andere ingredient is

$$\langle S_z \rangle^2 = \frac{\hbar^2}{4} \cos^2(\omega_c t). \tag{6.78}$$

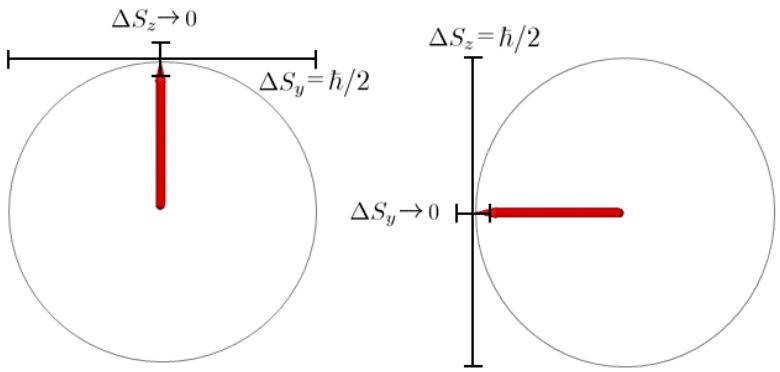
Hiermee is

$$\Delta S_z = \frac{\hbar}{2} \sqrt{1 - \cos^2(\omega_c t)} = \frac{\hbar}{2} \left| \sin(\omega_c t) \right|. \tag{6.79}$$

Een analoge berekening geeft

$$\Delta S_y = \frac{\hbar}{2} \sqrt{1 - \sin^2(\omega_c t)} = \frac{\hbar}{2} \left| \cos(\omega_c t) \right|. \tag{6.80}$$

$$\Delta S_x = \frac{\hbar}{2} \tag{6.81}$$



Figuur 6.5: Naarmate de Bloch spinvector ronddraait veranderen de onbepaaldheden op S_y en S_z. We kunnen nooit beide samen nul krijgen. Dat klopt: de operatoren $\hat{S}_y$ en $\hat{S}_z$ commuteren niet.

Op tijdstip nul is $\Delta S_z = 0$. We weten dus met *zekerheid* dat de toestand een spin-op is, de metingen van de spin in de z-richting geven altijd $+\hbar/2$ en nooit $-\hbar/2$. Maar tegelijkertijd is $\Delta S_y = \hbar/2$ – de fout op een meting van ΔS_y is maximaal! Een meting van de spin in de y-richting geeft voor de helft van de keren $+\hbar/2$ en voor de andere helft $-\hbar/2$.

Dit resultaat is te verwachten: *de spin-operatoren commuteren niet, dus we kunnen ze niet gelijktijdig met onbeperkte precisie bepalen.* Wanneer we de spin goed kennen in de z-richting, is er een maximale fout in de y-richting en vice versa.

Het magneetveld roteert de spintoestand – Een kwart cyclus later ligt de spinvector langs de y-as. Nu is $\Delta S_y = 0$: we weten met zekerheid dat een meting van de spin in de z-richting altijd $-\hbar/2$ zal geven, en nooit $+\hbar/2$. Dit betekent dat we in de toestand $|y-\rangle$ zitten! *Het magneetveld langs x een kwart cyclotroncyclus aan laten heeft hetzelfde effect als een rotatie van de Stern-Gerlach apparaten van de z-richting naar de y-richting.* Dit is een belangrijke conclusie die we in het volgend hoofdstuk gebruiken om spins te roteren. Hier willen we eerst checken dat we inderdaad in de toestand $|y-\rangle$ zitten op een kwart cyclotron cyclus. In het Schrödingerbeeld vonden we

$$\begin{pmatrix} c_\uparrow(t) \\ c_\downarrow(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\omega_L t) \\ -i\sin(\omega_L t) \end{pmatrix} \tag{6.82}$$

Een kwart-cyclus komt overeen met

$$\omega_c t = \pi/2 \Leftrightarrow \omega_L t = \pi/4 \Leftrightarrow t_{\text{kwart}} = \pi/(4\omega_L) \tag{6.83}$$

zodat

$$\begin{pmatrix} c_\uparrow(t_{\text{kwart}}) \\ c_\downarrow(t_{\text{kwart}}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\pi/4) \\ -i\sin(\pi/4) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ -i/\sqrt{2} \end{pmatrix} \tag{6.84}$$

Laten we hierop S_y inwerken dan zien we dat dit inderdaad de eigentoestand is

bij $-\hbar/2$, namelijk $\hat{S}_y\,|y-\rangle = -\hbar/2\,|y-\rangle$, want

$$\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ -i/\sqrt{2} \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ -i/\sqrt{2} \end{pmatrix} \tag{6.85}$$

$$\Leftrightarrow \begin{pmatrix} c_\uparrow(t_{\text{kwart}}) \\ c_\downarrow(t_{\text{kwart}}) \end{pmatrix} \text{ komt overeen met } |y-\rangle \tag{6.86}$$

Maar in deze toestand is nu $\Delta S_z = \hbar/2$ maximaal! De fout op de meting is even groot als de individuele uitkomsten van de meting...

Onbepaaldheidsrelatie – Als twee observabelen niet commuteren, dan is er ook een onbepaaldheidsrelatie voor deze observabelen, cf. (3.54). Voor $\hat{S}_y$ en $\hat{S}_z$ wordt dit

$$\Delta S_y \Delta S_z \geqslant \frac{1}{2}\left|\left\langle\left[\hat{S}_y, \hat{S}_z\right]\right\rangle\right|. \tag{6.87}$$

Invullen van de commutator geeft

$$\Delta S_y \Delta S_z \geqslant \frac{\hbar}{2}\left|\left\langle\hat{S}_x\right\rangle\right| \tag{6.88}$$

De verwachtingswaarde moet genomen worden ten opzichte van de toestand die we bestuderen, en voor deze toestand is $\left\langle\hat{S}_x\right\rangle = 0$. En inderdaad, er zijn momenten waarop $\Delta S_y \Delta S_z = 0$, namelijk als ofwel $\Delta S_y = 0$ ofwel $\Delta S_z = 0$. Het feit dat $\Delta S_y \Delta S_z = 0$ wil *niet* zeggen dat we beide observabelen steeds tegelijk zouden kunnen meten met onbeperkte precisie –dat kan immers niet als de commutator verschilt van nul– maar het wil wél zeggen dat het mogelijk is om een van de twee met onbeperkte precisie te meten. Het verschil met het bekendere $\Delta x \Delta p \geqslant \hbar/2$ is dat we plaatsen en impulsen zelfs niet apart met onbeperkte precisie kunnen meten: wanneer de onnauwkeurigheid op de ene verkleint, gaat die van de andere naar oneindig.

Hoofdstuk 7

Spins roteren

> Our imagination is stretched to the utmost, not, as in fiction, to imagine things which are not really there, but just to comprehend those things which are there.– *R.P. Feynman*
>
> I have entire confidence in the improvements to our agriculture, and the other great advantages, which would accrue from judicious rotation of products. – *Daniel Webster*, *On the Agriculture of England* (January 13, 1840).

7.1 Rotatie als operator

7.1.1 Draaiimpuls als generator van rotaties

In het vorige hoofdstuk hebben we gezien dat een spin "op" in de z-richting, onderworpen aan een magneetveld in de x richting, in de tijd roteert rondom de z-as. Dit komt overeen met de unitaire transformatie

$$|\psi(t)\rangle = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right\}|\psi(0)\rangle \tag{7.1}$$

waarbij de Hamiltoniaan gegeven is door

$$\hat{H} = \frac{eB_x}{m}\hat{S}_x = \omega_c\hat{S}_x \tag{7.2}$$

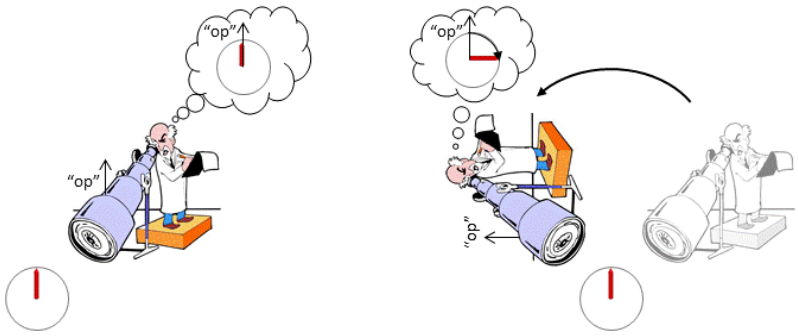
Voor een spin-1/2 hebben we twee basistoestanden, en is

$$S_x(t) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\sigma_x \tag{7.3}$$

met σ_x de Pauli x-matrix. De unitaire transformatie is dus ook te schrijven als

$$|\psi(t)\rangle = \exp\left\{-\frac{i}{2}(\omega_c t)\,\sigma_x\right\}|\psi(0)\rangle \tag{7.4}$$

Dit komt overeen met een rotatie van de spinvector, over een hoek $\theta = -(\omega_c t)$ op de Bloch sfeer (het minteken was vanwege de rechterhandregel). Inderdaad, wanneer $\omega_c t = \pi/2$ dan hebben we de toestand $|z+\rangle$ gedraaid tot een $|y-\rangle$. Alle



Figuur 7.1: Roteren van het Stern-Gerlach apparaat (die de basisvectoren zoals "op" vastlegt) in de ene richting is hetzelfde als het roteren van de spin in de andere richting. Vectoren zijn "contravariant" aan basisvectoren.

atomen komen nu door een $y-$ Stern-Gerlach filter. We hebben een alternatief hiervoor: in plaats van de spin te draaien (via een magneetveld) hadden we ook het Stern-Gerlach apparaat kunnen draaien zodat de oorspronkelijke z-as nu langs de y-as zou liggen. *Met andere woorden, de tijdsevolutie-operator voor een spin in een magneetveld is ook de unitaire operator die rotaties in de ruimte uitvoert voor een spin-1/2 deeltje.* Voor de rotatie[1] omheen de x-richting over een hoek θ_x hebben we dus de operator

$$\begin{aligned} \hat{R}(\theta_x) &= \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\theta_x \hat{S}_x\right\} \\ &\rightarrow R(\theta_x) = \exp\left\{\frac{i}{2}\theta_x \sigma_x\right\} = \exp\left\{\frac{i}{2}\begin{pmatrix} 0 & \theta_x \\ \theta_x & 0 \end{pmatrix}\right\} \end{aligned} \tag{7.5}$$

We komen tot de belangrijke conclusie dat de *spin-operatoren (en draaiimpulsen in het algemeen) de generatoren zijn van rotaties.* Inderdaad, dit is weer een incarnatie van het Stone theorema: de rotaties vormen een Lie-groep, en de kwantummechanische draaiimpulsen zijn er de generatoren van.

7.1.2 Een spin-1/2 deeltje roteren

Roteren van een spintoestand:

$$R(\theta_x) = \exp\left\{\frac{i}{2}\begin{pmatrix} 0 & \theta_x \\ \theta_x & 0 \end{pmatrix}\right\} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\frac{i\theta_x}{2}\right)^n \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}^n \tag{7.6}$$

We hebben voor even machten $n = 2p$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}^{2p} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{7.7}$$

[1] i.e. een rotatie van de spin in wijzerzin, of het apparaat in tegenwijzerzin.

en voor oneven machten $n = 2p + 1$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}^{2p+1} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{7.8}$$

Hiermee kunnen de de som opsplitsen in de som over even en oneven machten

$$\begin{aligned} R(\theta_x) &= \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{(2p)!} \left(\frac{\theta_x}{2}\right)^{2p} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &\quad + i \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{(2p+1)!} \left(\frac{\theta_x}{2}\right)^{2p+1} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{7.9}$$

De eerste som is de reeksontwikkeling voor de cosinus, en de tweede som is de reeksontwikkeling voor de sinus:

$$R(\theta_x) = \cos(\theta_x/2) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + i \sin(\theta_x/2) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{7.10}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos(\theta_x/2) & i\sin(\theta_x/2) \\ i\sin(\theta_x/2) & \cos(\theta_x/2) \end{pmatrix} \tag{7.11}$$

Beginnen we dus in een spintoestand

$$|\psi(0)\rangle \to \begin{pmatrix} c_\uparrow(0) \\ c_\downarrow(0) \end{pmatrix} \tag{7.12}$$

dan bevinden we ons na rotatie over de hoek θ_x in een spintoestand

$$|\psi(\theta_x)\rangle \to \begin{pmatrix} c_\uparrow(t) \\ c_\downarrow(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\theta_x/2) & i\sin(\theta_x/2) \\ i\sin(\theta_x/2) & \cos(\theta_x/2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_\uparrow(0) \\ c_\downarrow(0) \end{pmatrix} \tag{7.13}$$

oftewel

$$|\psi(\theta_x)\rangle \to \begin{pmatrix} c_\uparrow(0)\cos(\theta_x/2) + ic_\downarrow(0)\sin(\theta_x/2) \\ ic_\uparrow(0)\sin(\theta_x/2) + c_\downarrow(0)\cos(\theta_x/2) \end{pmatrix} \tag{7.14}$$

Dat is toch wel heel vreemd: we moeten het spin-1/2 deeltje draaien over 4π willen we in dezelfde toestand terecht komen als die van waaruit we starten! Een rotatie over 2π geeft niet hetzelfde maar

$$R(2\pi) \cdot \begin{pmatrix} c_\uparrow \\ c_\downarrow \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_\uparrow \cos(\pi) \\ c_\downarrow \cos(\pi) \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} c_\uparrow \\ c_\downarrow \end{pmatrix} \tag{7.15}$$

$$\Rightarrow \hat{R}(2\pi)\,|\psi\rangle = -\,|\psi\rangle \tag{7.16}$$

Wanneer we spin-1/2 deeltjes roteren over 2π, dan krijgt de golffunctie een minteken! Deze globale fase kan geen enkele verwachtingswaarde veranderen, maar wil wel zeggen dat de zijnstoestand (als plekje in de Hilbertruimte) toch niet dezelfde is. Wigner begreep dat dit samenhangt met het feit dat alle spin-1/2 deeltjes (trouwens alle halftallige spins) *fermionen* moeten zijn. Draaien we die om tot we fysisch dezelfde situatie krijgen, dan krijgt de golffunctie een minteken. De zogenaamde *spin-statistiek link* tussen de spin en de kwantumstatistiek zegt dat deeltjes met halftallige spin fermionen zijn, en die met heeltallige spin bosonen. Het bewijs daarvan is erg moeilijk en

nemen we niet op in deze cursus. Terugkerend naar de link met de evolutie van een spin in een magneetveld komt dit neer op het feit dat de toestand roteert met de Larmorfrequentie, terwijl de fysische observabelen roteren met de cyclotronfrequentie, het dubbele van de Larmorfrequentie. Tegen de tijd dat de toestand terug hetzelfde is, zijn de fysische observabelen als tweemaal rondgedraaid.

7.1.3 Rotaties langs willekeurige hoek

Voor een algemene rotatie van een spin-1/2 deeltje over een hoek θ_x in de x-richting, θ_y in de y-richting, en θ_z in de z-richting blijkt de operator

$$R(\theta_x, \theta_y, \theta_z) = \exp\left\{\frac{i}{2}\left(\sigma_x\theta_x + \sigma_y\theta_y + \sigma_z\theta_z\right)\right\} \tag{7.17}$$

geschikt te zijn, wat we ook kunnen schrijven als

$$\hat{R}(\theta_x, \theta_y, \theta_z) = \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left(\hat{S}_x\theta_x + \hat{S}_y\theta_y + \hat{S}_z\theta_z\right)\right\} \tag{7.18}$$

De rotaties in 3D vormen opnieuw een Lie groep – nu zijn er 3 continue

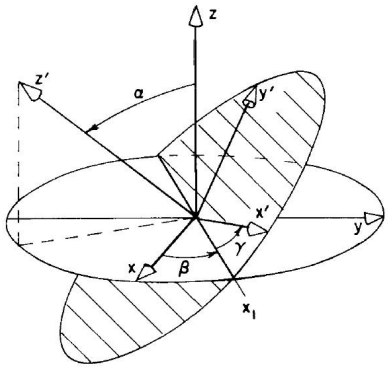
parameters $(\theta_x, \theta_y, \theta_z)$, en de kwantummechanische draaiimpuls of spin langs de 3 richtingen zijn de generatoren van deze groep. De groep heeft als naam SO(3), omdat:

- de matrices orthogonaal zijn (rijen en kolommen omwisselbaar), "O"
- van rang drie "O(3)" zijn, en
- "S"peciaal genoemd worden omdat ze determinant +1 hebben.

Het is niet altijd even duidelijk hoe je een willekeurige 3D-rotatie uitdrukt in rotaties om de x-, y- en z-as. Bovendien is het soms moeilijk om de machten in

$$\hat{R}(\theta_x, \theta_y, \theta_z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\right)^n \left(\theta_x\hat{S}_x + \theta_y\hat{S}_y + \theta_z\hat{S}_z\right)^n \tag{7.19}$$

uit te werken omdat de $\hat{S}$-en niet commuteren. Je zou de Baker-Campbell-Haussdorffformule kunnen gebruiken, maar dat leidt ook alleen maar tot miserie. Er is een meer eenvoudige manier om de operatoren te factoriseren en de exponenten uit elkaar te trekken: gebruik de Eulerhoeken. Een rotatie in drie dimensies kunnen we intuïtief voorstellen daar we het oorspronkelijk assenstelsel $\{x, y, z\}$ transformeren naar een nieuw assenstelsel $\{x', y', z'\}$. In de mechanica wordt deze rotatie uitgedrukt met behulp van de Eulerhoeken α, β en γ. Eerst roteer je over een hoek β rond de z-as. Na deze rotatie is de x-as naar een nieuwe positie x_1 gedraaid. Dan roteer je over een hoek α rondom dieze nieuwe x_1-as, waarmee de z-as naar beneden gedraaid wordt en op zijn plaats z' terechtkomt. Ten slotte roteren we over een hoek γ rondom de nieuwe z'-as (dus een rotatie in het gearceerde vlak in de volgende figuur).



Een beetje rekenwerk laat je toe om aan te tonen dat je dezelfde algemene rotatie kan bewerkstelligen door de volgende drie opeenvolgende rotaties rondom de oorspronkelijke assen: een rotatie van γ rond de z-as, dan van α rond de (oorspronkelijke) x-as, dan van β rond de (oorspronkelijke) z-as. Voor zo'n rotatie is

$$\hat{R}_{\alpha,\beta,\gamma} = \exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{S}_z\beta\right\}\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{S}_x\alpha\right\}\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{S}_z\gamma\right\}. \tag{7.20}$$

Dit is het product van matrices van de vorm

$$\langle \boldsymbol{z}\pm|\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{S}_z\gamma\right\}|\boldsymbol{z}\pm\rangle = \begin{pmatrix} e^{\mathrm{i}\gamma/2} & 0 \\ 0 & e^{-\mathrm{i}\gamma/2} \end{pmatrix} \tag{7.21}$$

en

$$\langle \boldsymbol{z}\pm|\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{S}_x\alpha\right\}|\boldsymbol{z}\pm\rangle = \begin{pmatrix} \cos(\alpha/2) & \mathrm{i}\sin(\alpha/2) \\ \mathrm{i}\sin(\alpha/2) & \cos(\alpha/2) \end{pmatrix}. \tag{7.22}$$

Deze laatste vinden we met behulp van het resultaat van de vorige sectie (7.11),

$$e^{\mathrm{i}\alpha\hat{S}_x/\hbar}|\boldsymbol{z}+\rangle = \cos(\alpha/2)|\boldsymbol{z}+\rangle + \mathrm{i}\sin(\alpha/2)|\boldsymbol{z}-\rangle \tag{7.23}$$

en analoog

$$e^{\mathrm{i}\alpha\hat{S}_x/\hbar}|\boldsymbol{z}-\rangle = \cos(\alpha/2)|\boldsymbol{z}-\rangle + \mathrm{i}\sin(\alpha/2)|\boldsymbol{z}+\rangle \tag{7.24}$$

dan komt er voor de matrix die overeenkomt met de rotatie over Eulerhoeken α, β en γ van een spin-1/2 deeltje:

$$\begin{aligned} R_{\alpha,\beta,\gamma} &= \begin{pmatrix} e^{\mathrm{i}\beta/2} & 0 \\ 0 & e^{-\mathrm{i}\beta/2} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \cos(\alpha/2) & \mathrm{i}\sin(\alpha/2) \\ \mathrm{i}\sin(\alpha/2) & \cos(\alpha/2) \end{pmatrix}\begin{pmatrix} e^{\mathrm{i}\gamma/2} & 0 \\ 0 & e^{-\mathrm{i}\gamma/2} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos(\alpha/2)\,e^{\mathrm{i}(\beta+\gamma)/2} & \mathrm{i}\sin(\alpha/2)\,e^{-\mathrm{i}(\beta-\gamma)/2} \\ \mathrm{i}\sin(\alpha/2)\,e^{\mathrm{i}(\beta-\gamma)/2} & \cos(\alpha/2)\,e^{-\mathrm{i}(\beta+\gamma)/2} \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{7.25}$$

Opnieuw zie je dat elke willekeurige hoek waarrond we willen draaien met 4π moet toenemen vooraleer de toestand dezelfde is. We hebben nog steeds met een spin-1/2 deeltje te maken, dat een fermion moet zijn, en dus tweemaal volledig rond zijn as gedraaid moet worden vooraleer het terug in dezelfde plek op de Hilbertruimte terecht komt.

7.2 Rotatie voor een willekeurig draaimoment

7.2.1 Draaiimpuls-operatoren

Tot nu toe hebben we ons toegelegd op spin-1/2 deeltjes. Voor deze deeltjes splitst een Stern-Gerlach apparaat de bundel op in twee. De twee stippen komen overeen met de twee mogelijke basistoestanden. Laten we die hun uiteindelijke "officiële" notatie geven:

$$\begin{cases} |\boldsymbol{z}+\rangle \to |1/2, +1/2\rangle \\ |\boldsymbol{z}-\rangle \to |1/2, -1/2\rangle \end{cases} \tag{7.26}$$

Dit is een beetje minder pedagogisch, omdat je niet mag vergeten dat de basis afhangt van de richting van het magneetveld in het Stern-Gerlach apparaat (gewoonlijk leggen we de z-as langs deze richting). Maar het voordeel van deze notatie is dat we die kunnen uitbreiden naar hogere draaimomenten. Zijn er 3 spots, dan spreken we van een spin-1 deeltje met toestanden

$$|1, +1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle \tag{7.27}$$

Atomen met 4 spots hebben dan weer draaimoment 3/2 en toestanden

$$|3/2, +3/2\rangle, |3/2, +1/2\rangle, |3/2, -1/2\rangle, |3/2, -3/2\rangle \tag{7.28}$$

In het algemeen noteren we deze basisvectoren

$$|J, M\rangle \tag{7.29}$$

waarbij J de maximale waarde geeft voor een bepaald type atoom of deeltje, en M de waarde van het draaimoment na meting door een Stern-Gerlach apparaat. Dit wil zeggen dat $M \in \{J, J-1, ..., -J\}$, oftewel: M loopt tussen $-J$ en J in stappen van 1. Voor een systeem met draaimoment J zijn er dus $2J+1$ basistoestanden. Het draaimoment kan ofwel een heeltallig zijn, $J \in \mathbb{N}$, ofwel halftallig $J + 1/2 \in \mathbb{N}$. Vaak worden de draaimomenten afkomstig van orbitaal draaimoment aangeduid met L; deze zijn enkel heeltallig. Draaimomenten afkomstig van spin kunnen heeltallig of halftallig zijn en worden met S aangeduid – ze hebben een gyromagnetische verhouding die dubbel zo groot is zodat de magnetische momenten steeds een geheel veelvoud zijn van μ_B.

Voor spin-1/2 deeltjes stelden we ons Stern-Gerlach apparaat voor door een operator $\hat{S}_z$. Voor een algemeen draaimoment wordt dit $\hat{J}_z$ met

$$\hat{J}_z |J, M\rangle = (\hbar M) |J, M\rangle \tag{7.30}$$

In de basis $\{|J, J\rangle, |J, J-1\rangle, ..., |J, -J\rangle\}$ is deze operator diagonaal,

$$J_z = \hbar \begin{pmatrix} J & 0 & \dots & & 0 \\ 0 & J-1 & & & 0 \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ & & & -J+1 & 0 \\ 0 & & \dots & 0 & -J \end{pmatrix} \tag{7.31}$$

Herinner u dat we zo'n matrix opstellen via $A_{M_1,M_2} = \langle J, M_1|A|J, M_2\rangle$ waarbij M_1 de rij-index is en M_2 de kolom index. Hierbij laten we M_1 aflopen van J naar

$-J$ (je mag een andere volgorde kiezen, maar zo volgen we de conventie). De basisvectoren staan bovendien loodrecht, $\langle JM_1|JM_2\rangle = \delta_{M_1,M_2}$. Bijvoorbeeld voor $J = 1$ gebruiken we als basisvectoren $\{|1,+1\rangle, |1,0\rangle, |1,-1\rangle\}$ en vinden we de 3×3 matrixrepresentatie van de operator $\hat{A}$ via

$$A = \begin{pmatrix} \left\langle 1,+1|\hat{A}|1,+1\right\rangle & \left\langle 1,+1|\hat{A}|1,0\right\rangle & \left\langle 1,+1|\hat{A}|1,-1\right\rangle \\ \left\langle 1,0|\hat{A}|1,+1\right\rangle & \left\langle 1,0|\hat{A}|1,0\right\rangle & \left\langle 1,0|\hat{A}|1,-1\right\rangle \\ \left\langle 1,-1|\hat{A}|1,+1\right\rangle & \left\langle 1,-1|\hat{A}|1,0\right\rangle & \left\langle 1,-1|\hat{A}|1,-1\right\rangle \end{pmatrix}, \tag{7.32}$$

waarbij we dus de conventionele volgorde van de basisvectoren voor intrinsiek draaimoment gebruikt hebben. Voor $\hat{J}_z$ vinden we

$$J_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{7.33}$$

Om de operatoren $\hat{J}_x$ en $\hat{J}_y$ te maken gaan we opnieuw te werk zoals in sectie 6.1.2. We voeren eerst operatoren in die het draaimoment omhoog of omlaag pompen,

$$\hat{J}_+ |J,M\rangle = \hbar\sqrt{J(J+1) - M(M+1)}\,|J,M+1\rangle \tag{7.34}$$

$$\hat{J}_- |J,M\rangle = \hbar\sqrt{J(J+1) - M(M-1)}\,|J,M-1\rangle \tag{7.35}$$

Deze worden de "ladder-operatoren" genoemd. De voorfactor zorgt er ondermeer voor dat $\hat{J}_+ |J,+J\rangle = 0$ (je kan niet hoger stappen dan de hoogste trede) en $\hat{J}_- |J,-J\rangle = 0$ (ook niet lager dan de laagste trede). In het algemeen zijn deze voorfactoren nodig omdat we straks de eigentoestanden voor $\hat{J}_x$ en $\hat{J}_y$ genormeerd willen houden.

Terug naar het voorbeeld van $J = 1$ en de 3×3 representatie van de ladder-operatoren. Er zijn enkel elementen voor $\left\langle J,M+1|\hat{J}_+|J,M\right\rangle$. Bijvoorbeeld, er is een element in rij $M = +1$

$$J_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ en } J_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \tag{7.36}$$

Deze zijn niet hermitisch en dus geen observabelen. Ze zijn wel elkaars hermitisch toegevoegde. We kunnen ze ook gebruiken om twee nieuwe, hermitische operatoren te definiëren, net zoals voorheen in vergelijkingen (6.16 en (6.20):

$$\begin{cases} \hat{J}_x = \dfrac{1}{2}\left(\hat{J}_+ + \hat{J}_-\right) \\ \hat{J}_y = \dfrac{i}{2}\left(\hat{J}_- - \hat{J}_+\right) \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \hat{J}_+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y \\ \hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y \end{cases} \tag{7.37}$$

Hiermee is voor onze rang-3 representatie

$$J_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \text{ en } J_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \tag{7.38}$$

De keuze van de gekke voorfactor in de definities (7.34),(7.35) zorgen ervoor dat de eigenwaarden van de matrices J_x en J_y netjes gelijk zijn aan $\{+\hbar, 0, -\hbar\}$ zoals het hoort. Ongeacht in welke richting we het Stern-Gerlach apparaat plaatsen om het draaimoment van de spin-1 atomen te meten, er zijn altijd drie stippen die overeenkomen met draaimoment $+\hbar, 0$ of $-\hbar$ in de gekozen richting.

7.2.2 Commutatierelaties

De commutatierelaties die we vonden voor de spin-1/2 operatoren, blijven geldig voor willekeurig draaimoment:

$$\left[\hat{J}_x, \hat{J}_y\right] = i\hbar\hat{J}_z. \tag{7.39}$$

In bovenstaande formule kan je weerom x, y, z cyclisch permuteren. Nog enkele andere nuttige commutatierelaties zijn

$$\left[\hat{J}_+, \hat{J}_-\right] = 2\hbar\hat{J}_z, \tag{7.40}$$

$$\left[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm\right] = \pm\hbar\hat{J}_\pm. \tag{7.41}$$

Het is geen al te moeilijke oefening om deze relaties aan te tonen, vertrekkende van (7.39). De voorfactoren in de definities van $\hat{J}_+$ en $\hat{J}_-$, zijn noodzakelijk om de juiste commutatierelaties (7.39) te bekomen. Je kan ook net zoals voorheen een draaimpuls-vector definiëren

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{J}_x\mathbf{e}_x + \hat{J}_y\mathbf{e}_y + \hat{J}_z\mathbf{e} \tag{7.42}$$

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \tag{7.43}$$

opstellen, en zien dat

$$\left[\hat{J}^2, J_{x,y \text{ of } z}\right] = 0. \tag{7.44}$$

Deze operator is bovendien diagonaal in de $|J, M\rangle$ basis,

$$\hat{J}^2 = \hbar J(J+1)\hat{1}. \tag{7.45}$$

7.2.3 Rotatie-operator

Nu zijn we gewapend om niet enkel de kwantumtoestand van een spin-1/2 atoom te roteren, maar van een atoom met willekeurig intrinsiek draaimoment. Immers, formule (7.18) veralgemeent naar:

$$\boxed{\hat{R}(\theta_x, \theta_y, \theta_z) = \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left(\hat{J}_x\theta_x + \hat{J}_y\theta_y + \hat{J}_z\theta_z\right)\right\}} \tag{7.46}$$

De formule (7.46) voor de rotatie-operator (uitgedrukt via de draaiimpuls-operatoren als generetoren van rotatie) *is altijd dezelfde*, maar de matrices die je moet gebruiken om deze operatoren voor te stellen veranderen van geval tot geval. Gebruik je $N \times N$ matrices dan spreek je van een N-dimensionale "representatie" van de draaiimpuls. Voor elke representatie geldt echter dat de matrices aan dezelfde commutatierelaties

(7.39) moeten voldoen. De generatoren maken de elementen van de groep, en de commutatierelaties leggen de relaties tussen deze elementen vast – samen bepalen ze volledig met welke groep we te maken hebben. Voor $\hat{J}_x, \hat{J}_y$ en $\hat{J}_z$ is dit de rotatiegroep SO(3). Het setje matrices dat we kunnen kiezen is niet uniek (je mag bvb 2×2 of 3×3 matrices kiezen), wat wil zeggen dat de specifieke representatie van de rotatiegroep ook niet uniek is, maar moet gekozen worden passend bij het aantal basisvectoren.

7.2.4 Een spin-1 deeltje roteren

Een voorbeeld: we hebben een spin-1 atoom, klaargemaakt in de toestand $|\psi\rangle = |1,0\rangle$. Die bevindt zich dus in de middelste bundel van een Stern-Gerlach apparaat met magneetveld in de z-richting. Er zijn drie stippen, de toestand van het atoom is dus een vector in een driedimensionale complexe vectorruimte:

$$|\psi\rangle = c_{+1}\,|1,1\rangle + c_0\,|1,0\rangle + c_{-1}\,|1,-1\rangle \text{ met } \begin{pmatrix} c_{-1} \\ c_0 \\ c_{+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{7.47}$$

Operatoren in dit geval zullen drie bij drie matrices zijn. Gelukkig bestuderen we niet chroom atomen, daarvoor is $J = 7/2$ en zouden we dus $2J + 1 = 8$ dimensies nodig hebben. laten we eens onderzoeken wat de toestand wordt na rotatie over 90° rondom de x-as. Dan hebben we

$$R\,(\pi/4, 0, 0) = R_x(\pi/4) = \exp\left\{\frac{i}{\hbar} J_x \frac{\pi}{4}\right\} \tag{7.48}$$

Vullen we nu J_x in, dan komt er

$$R_x(\theta) = \exp\left\{ i\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \theta \right\} \tag{7.49}$$

De exponent van een 3×3 matrix is nog altijd een 3×3 matrix, immers

$$R_x(\theta) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^n \theta^n}{n!} \sqrt{2}^{-n} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}^n \tag{7.50}$$

Hierin gebruiken we dat voor even machten, $(p > 1)$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}^{2p} = 2^{p-1} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{7.51}$$

en voor oneven machten,

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}^{2p+1} = 2^{p} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{7.52}$$

Gelukkig komen we na vermenigvuldiging niet steeds een andere matrix uit! Het feit dat er slechts een beperkt aantal matrices opduiken als we de J's met elkaar

vermenigvuldigen is te wijten aan het feit dat J_x, J_y, J_z en de eenheidsmatrix een gesloten verzameling vormen onder de commutatierelaties. We splitsen de som in even en oneven

$$\begin{aligned} R_x(\theta) &= 1+\sum_{p=1}^{\infty}\frac{(-1)^p\,\theta^{2p}}{(2p)!}\underbrace{\sqrt{2}^{-2p}2^{p-1}}_{=1/2}\begin{pmatrix}1&0&1\\0&2&0\\1&0&1\end{pmatrix} \\ &\quad +i\sum_{p=0}^{\infty}\frac{(-1)^p\,(2\theta)^{2p+1}}{(2p+1)!}\underbrace{\sqrt{2}^{-(2p+1)}2^{p}}_{=1/\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&1\\0&1&0\end{pmatrix} \end{aligned} \tag{7.53}$$

Hierin is

$$\sum_{p=1}^{\infty}\frac{(-1)^p\,\theta^{2p}}{(2p)!} = \cos(\theta)-1 \tag{7.54}$$

$$\sum_{p=1}^{\infty}\frac{(-1)^p\,(2\theta)^{2p+1}}{(2p+1)!} = \sin(2\theta) \tag{7.55}$$

Waarmee het resultaat gegeven is door

$$R_x(\theta)=\begin{pmatrix}(\cos(\theta)+1)/2 & i\sin(\theta)/\sqrt{2} & (\cos(\theta)-1)/2\\ i\sin(\theta)/\sqrt{2} & \cos(\theta) & i\sin(\theta)/\sqrt{2}\\ (\cos(\theta)-1)/ & i\sin(\theta)/\sqrt{2} & (\cos(\theta)+1)/2\end{pmatrix} \tag{7.56}$$

Bemerk dat we een spin-1 deeltje slechts over 360° moeten draaien vooraleer het opnieuw in dezelfde toestand komt. Deeltjes met heeltallige spin zijn bosonen: het teken van de golffunctie verandert niet onder rotatie met 2π. De transformatiematrix (3.2) die we in het hoofdstuk over Stern-Gerlach apparaten zijn tegengekomen, en die de basistransformatie naar het geroteerde Stern-Gerlach apparaat voorstelt, is niets anders dan $R_y(\theta)$. We hebben die transformatiematrix neergeschreven zonder bewijs, nu kan je zelf narekenen of uitdrukking (3.2) klopt!

Om de rotatie van de $|\psi\rangle = |1,0\rangle$ toestand over $\theta = \pi/2$ omheen de x-as uit te voeren hebben we $R_x(\pi/2)$ nodig,

$$\begin{pmatrix}c_{-1}\\c_0\\c_{+1}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1/2 & i/\sqrt{2} & -1/2\\ i/\sqrt{2} & 0 & i/\sqrt{2}\\ -1/2 & i/\sqrt{2} & 1/2\end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}i/\sqrt{2}\\0\\i/\sqrt{2}\end{pmatrix} \tag{7.57}$$

We zien dat de rotatie van $|1,0\rangle$ resulteert in $i\left(|1,+1\rangle+|1,-1\rangle\right)/\sqrt{2}$. Sturen we na de rotatie de bundel terug door een Stern-Gerlacht apparaat (met ongeroteerde z-as), dan zit er niets meer in de middelste stip, en komt de helft van de atomen in de bovenste en de andere helft in de onderste terecht. Wat dit resultaat ons ook leert, is dat als we de spin $|1,0\rangle$ ongemoeid laten, maar het Stern-Gerlach apparaat zouden draaien over $-\pi/2$, de meting opnieuw zou opleveren dat er niets door de middelste stip komt, en bovenste en onderste stip elks de helft van de atomen hebben (cf. figuur 7.1).

7.3 Draaiimpuls in de plaatsbasis

Tot nu toe hebben we naar eindig-dimensionele Hilbertruimtes gekeken, meerbepaald de spin"sector" van de zijnstoestand. Hoe zit het voor het geval

van oneindig veel vrijheidsgraden, bijvoobeeld de plaatsbasis $|\mathbf{r}\rangle$? Een groep met continue parameters, zoals de rotatiegroep in drie ruimtelijke dimensies, SO(3), wordt gekarakteriseerd door de generatoren en de commutatierelaties tussen de generatoren. Met de generatoren kunnen we een willekeurig element van de groep neerschrijven, en de commutatierelaties leggen de verbanden tussen de elementen, de structuur van de groep, vast.

Nu weet je nog uit de cursus "inleiding kwantummechanica" dat de operator voor draai-impulsen in de plaatsbasis gegeven is door

$$\hat{L}_x \quad \rightarrow \quad L_x = i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \tag{7.58}$$

$$\hat{L}_y \quad \rightarrow \quad L_y = i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \tag{7.59}$$

$$\hat{L}_z \quad \rightarrow \quad L_z = i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \tag{7.60}$$

Dit zouden gewone matrices zijn wanneer de ruimte gediscretiseerd wordt in pixels, maar voor een continue ruimte moeten we het concept van de matrix veralgemenen: een algemene lineaire operator is de veralgemening van een matrix. Deze drie operatoren voldoen aan de commutatierelaties voor de rotatiegroep:

$$\left[\hat{L}_x, \hat{L}_y\right] = i\hbar\hat{L}_z \tag{7.61}$$

Dan geldt dat voor een golffunctie $\psi(\mathbf{r})$ het effect van een rotatie gevonden wordt door

$$\psi^{\text{geroteerd}}(\mathbf{r}) = \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left(L_x\theta_x + L_y\theta_y + L_z\theta_z\right)\right\}\psi(\mathbf{r}) \tag{7.62}$$

Als er afgeleiden in de exponent staan interpreteren we dit weerom via de reeksontwikkeling. Roteren we bijvoorbeeld enkel over de x-as dan is

$$\psi^{\text{roteer } \theta_x}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n\,\theta_x^n}{n!}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)^n\psi(\mathbf{r}) \tag{7.63}$$

Om de volledige zijnstoestand van een atoom te karakteriseren moeten we niet alleen de spin $|J, M\rangle$ specifiëren, maar ook de plaats in de ruimte $\psi(\mathbf{r})$, met andere woorden we maken een produktbasis $|\mathbf{r}; J, M\rangle = |\mathbf{r}\rangle \otimes |J, M\rangle$. In het voorbeeld van een spin-1 deeltje hebben we dus

$$\langle\mathbf{r}; J, M|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \langle\mathbf{r}; 1, -1|\psi\rangle \\ \langle\mathbf{r}; 1, 0|\psi\rangle \\ \langle\mathbf{r}; 1, +1|\psi\rangle \end{pmatrix} = \psi(\mathbf{r})\begin{pmatrix} c_{-1} \\ c_0 \\ c_{+1} \end{pmatrix} \tag{7.64}$$

Roteren we de toestand $|\psi\rangle$, dan moeten we op het deel van de Hilbertruimte opgespannen door $|\mathbf{r}\rangle$ (de ruimtelijke sector) de operator $e^{i\vec{L}\vec{\theta}/\hbar}$ laten inwerken, en op de spinsector $e^{i\vec{J}\vec{\theta}/\hbar}$. Het resultaat is

$$\left\langle\mathbf{r}; J, M|\psi^{\text{geroteerd}}\right\rangle = \left\{e^{i\vec{L}\vec{\theta}/\hbar}\psi(\mathbf{r})\right\}\left\{e^{i\vec{J}\vec{\theta}/\hbar}\cdot\begin{pmatrix} c_{-1} \\ c_0 \\ c_{+1} \end{pmatrix}\right\} \tag{7.65}$$

Hierin is $e^{i\vec{J}\vec{\theta}/\hbar}$ een 3×3 matrix en $e^{i\vec{L}\vec{\theta}/\hbar}$ een "matrix met overaftelbaar oneindig veel rijen en kolommen".

De rotatie-operator $e^{i\vec{L}\vec{\theta}/\hbar}$ lijkt gek, je gaat veel liever een rotatie over θ_x langs de z-as in de ruimte voorstellen door de coordinatentransformatie

$$x \rightarrow x\cos\theta + y\sin\theta \tag{7.66}$$

$$y \rightarrow -x\sin\theta + y\cos\theta \tag{7.67}$$

(en z invariant). Toch is dit hetzelfde als de rotatie-operator laten inwerken! We kunnen dit het eenvoudigst zien als we een rotatie over een klein hoekje ε maken:

$$\psi(x,y) \rightarrow \psi(x\cos\varepsilon + y\sin\varepsilon, y\cos\varepsilon - x\sin\varepsilon) \approx \psi(x+\varepsilon y, y-\varepsilon x) \tag{7.68}$$

We hebben cosinus en sinus tot op eerste orde in ε ontwikkelt. Dat kunnen we nu ook doen met een Taylorontwikkeling voor de golffunctie:

$$\psi(x,y) \rightarrow \psi(x,y) + \frac{\partial\psi}{\partial x}(\varepsilon y) + \frac{\partial\psi}{\partial y}(-\varepsilon x) + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \tag{7.69}$$

$$= \psi(x,y) - \varepsilon\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \tag{7.70}$$

Hierin herkennen we L_z, waarmee

$$\psi(x,y) \rightarrow \left[1 + \frac{i}{\hbar}\varepsilon L_z\right]\psi + \mathcal{O}(\varepsilon^2) = \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\varepsilon L_z\right\}\psi \tag{7.71}$$

De termen tussen haakjes zijn niets anders dan de Taylorontwikkeling van de exponentiële, waarmee

$$\psi(x,y) \rightarrow \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\theta L_z\right\}\psi(x,y) \tag{7.72}$$

met $\theta = \varepsilon$ tot op orde ε^2 aangetoond is. Je kan dit ook zien door de rotatie op te splitsen in N stapjes over een hoek $\varepsilon = \theta/N$ die infinitesimaal wordt naarmate N groot wordt. Dan heb je

$$\psi(x,y) \rightarrow \lim_{N\rightarrow\infty}\left[1 + \frac{i}{\hbar}\frac{\theta}{N}L_z\right]^N \psi = \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\theta L_z\right\}\psi \tag{7.73}$$

zoals in uitdrukking (2.69) in de sectie over Lie-groepen. Dus, aangezien een rotatie over een grote hoek altijd kan opgesplitst worden in een product van rotaties over arbitrair kleine hoekjes, hebben we de algemene vorm van onze rotatie-operator mooi gelinkt aan de draaiimpuls, niet alleen voor spins, maar ook voor orbitaal draaimoment en de gebruikelijke goffuncties.

7.4 De gebroeders SU(2) en SO(3)

Voor het spin-1/2 systeem kunnen we de representatie van de rotatiegroep schrijven via de Pauli matrices σ_x,σ_y en σ_z:

$$R(\theta_x,\theta_y,\theta_z) = \exp\left\{\frac{i}{2}\left(\sigma_x\theta_x + \sigma_y\theta_y + \sigma_z\theta_z\right)\right\}, \tag{7.74}$$

met ter herinnering

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{7.75}$$

Deze Paulimatrices hebben nog een andere belangrijke rol te spelen. Ze vormen, samen met de eenheidsmatrix

$$\sigma_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{7.76}$$

een basis voor de unitaire 2×2 matrices met determinant 1.

De verzameling unitaire $N \times N$ matrices vormt een groep onder vermenigvuldiging en we noteren die groep $U(N)$. De deelverzameling met determinant 1 vormt een groep op zich, de "Speciale" Unitaire matrices, genoteerd als $SU(N)$. Hier kijken we naar het geval $SU(2)$. Een willekeurige unitaire 2×2 matrix kan je schrijven als

$$U = e^{iA} \text{ met } A \text{ een hermitische } 2 \times 2 \text{ matrix} \tag{7.77}$$

En een willekeurige hermitische 2×2 matrix kan je schrijven met behulp van 4 reële getallen a, b, d_x, d_y :

$$A = \begin{pmatrix} a & d_x - id_y \\ d_x + id_y & b \end{pmatrix} \tag{7.78}$$

Wissel rijen en kolommen uit, en neem het hermitisch toegevoegde, en dan moet de matrix onveranderd blijven. Dit impliceert dat de elementen op de diagonaal reëel zijn, en dat de elementen linksboven en rechtsonder elkaars complex toegevoegde meten zijn. De twee reële getallen a en b kan je ook als functie van twee andere reële getallen d_0 en d_z schrijven zodat de algemeenste unitaire 2×2 matrix kan geschreven worden als

$$A = \begin{pmatrix} d_0 - d_z & d_x - id_y \\ d_x + id_y & d_0 + d_z \end{pmatrix} = d_0\sigma_0 + d_x\sigma_x + d_y\sigma_y + d_z\sigma_z \tag{7.79}$$

Dus is

$$U = e^{id_0} \exp\{id_x\sigma_x + id_y\sigma_y + id_z\sigma_z\} \tag{7.80}$$

We concluderen dat de elementen van $SU(2)$ worden bepaald door de drie continue parameters d_x, d_y, d_z. De globale fasefactor e^{id_0} is onbelangrijk en stellen we gelijk aan 1, op die manier komt het eenheidselement overeen met $d_x = d_y = d_z = 0$. We zien eveneens dat de Pauli-matrices de generatoren zijn van de groep $SU(2)$! Op een factor 1/2 na zijn de Pauli matrices ook de generatoren van $SO(3)$. De Pauli matrices voldoen aan de commutatierelatie

$$\left[\frac{\sigma_x}{2}, \frac{\sigma_y}{2}\right] = i\frac{\sigma_z}{2} \tag{7.81}$$

Ook weer een factor 1/2 anders dan de draaiimpuls operatoren. Moest die factor 1/2 er niet zijn, dan zouden de groepen $SU(2)$ en $SO(3)$ *isomorf* zijn, i.e. er zou een 1-op-1 verband bestaan tussen hun elementen, waarbij de groepsstructuur behouden is. Maar het halfje doet er toe: de hoeken θ in $SO(3)$ moeten over

4π lopen vooraleer je terug hetzelfde groepselement hebt, terwijl de parameters d lopen over 2π vooraleer hetzelfde groepselement terugkomt. Anders gezegd, je moet een (drie-) vector roteren over 2π om terug dezelfde vector te krijgen, maar een spinor van rang 2 moet je roteren over 4π om opnieuw dezelfde spinor te krijgen. Als gevolg hiervan is er een 1-op-2 verband tussen $SO(3)$ en $SU(2)$.

7.5 Voorbij rotaties

7.5.1 Transformaties en Generatoren: samenvatting

In dit hoofdstuk hebben we ons toegespitst op rotaties, en in een eerder hoofdstuk op de tijdsevolutie. Beide zijn groepen van (unitaire) transformaties die afhangen van één of meerdere continue parameters, het zijn **Lie groepen**. Als die parameters lopen, dan laat de transformatie een toestandsket wandelen in de Hilbertruimte. We weten via het theorema van **Stone** dat we de elementen $\hat{U}$ van de groep, de transformaties kunnen schrijven als exponentiële van de parameter maal een **generator**, die een observabele voorstelt. Naast de tijdsevolutie en de rotaties zijn de continue transformaties die nog vaak voorkomen de translatie en de 'boost' of impulsstoot (die kan gezien worden als een translatie in de impuls-ruimte). Onderstaande tabel vat de eigenschappen van deze transformaties samen:

Transformatie	Parameter(s)	Generatoren
Tijdsevolutie	één: de tijd t	Hamiltoniaan $\hat{H}$
Rotatie	drie hoeken $\theta_x, \theta_y, \theta_z$	Draaiimpuls $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$
Translatie	drie verplaatsingen a_x, a_y, a_z	Impulsoperator $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$
Impuls-boost	drie boosts P_x, P_y, P_z	Plaatsoperator $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$

De parameters en generatoren hierboven zijn niet dimensieloos maar hebben de gebruikelijke SI eenheden. De transformatie $\hat{U}$ met generator $\hat{G}$ uit de tabel hierboven en parameter α uit de tabel hierboven is $\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\hat{G}\alpha\right\}$, we hebben dus nog een $\hbar$ factor nodig om alles dimensieloos te maken (zoals het hoort voor het argument van de exponentiële).

7.5.2 Voorbeeld: ruimtelijke translaties

Stel, je hebt een deeltje klaargemaakt in toestand $|\psi\rangle$ (met componenten $\psi(x, y, z)$ in de plaatsbasis). Wat wordt de toestand wanneer we het deeltje transleren over een afstand a_x langs de x-as ? Equivalent kan je jezelf (en je referentiestelstel) verplaatsen over een afstand $-a_x$. Aangezien jouw keuze van referentiestelsel de fysische eigenschappen van de kwantumtoestand niet mag veranderen, mag de golffunctie hoogstens met een globale fasefactor $e^{i\theta}$ veranderen. Dus, de translatie-operator $\hat{U}(a_x)$ mag slechts een fasefactor toevoegen. Dit is precies wat we met Stone vinden: de translatie operator is

$$\hat{U}(a_x) = \exp\left\{\frac{i}{\hbar}a_x\hat{p}_x\right\}, \tag{7.82}$$

en de getransleerde toestand is

$$\hat{U}(a_x)\left|\psi\right\rangle . \tag{7.83}$$

Na enig rekenwerk (met invoegen van plaatsbasissen en impulsbasissen) vind je natuurlijk dat de componenten in de plaatsbasis van de getransleerde ket gegeven zijn door $\psi(x+a,y,z)$. Immers,

$$\begin{aligned}\left\langle\mathbf{r}\right|\hat{U}(a_x)\left|\psi\right\rangle &= \int\frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3}\left\langle\mathbf{x}\right|\hat{U}(a_x)\left|\mathbf{p}\right\rangle\left\langle\mathbf{p}|\psi\right\rangle \\ &= \int\frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3}\left\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\right\rangle\exp\left\{\frac{i}{\hbar}a_xp_x\right\}\psi(\mathbf{p}).\end{aligned} \tag{7.84}$$

Hier is $\psi(\mathbf{p})$ de fourier-getransformeerde van $\psi(\mathbf{x})$ zoals we in de oefeningen zagen. De golffunctie in de impulsrepresentatie heeft een fase

$$e^{i\theta}=\exp\left\{\frac{i}{\hbar}a_xp_x\right\} \tag{7.85}$$

opgepikt. Om de golffunctie in de plaatsrepresentatie te vinden moeten we invers Fouriertransformeren, gebruik makend van

$$\left\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\right\rangle=\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left(xp_x+yp_y+zp_z\right)\right\}. \tag{7.86}$$

Hiermee is

$$\begin{aligned}\left\langle\mathbf{r}\right|\hat{U}(a_x)\left|\psi\right\rangle &= \int\frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left[\left(x+a_x\right)p_x+yp_y+zp_z\right]\right\}\psi(\mathbf{p}) \\ &= \psi(x+a,y,z),\end{aligned} \tag{7.87}$$

en voert de operator, gevonden via het Stone voorschrift, de translatie uit zoals we ze kennen.

7.5.3 Toepassing: Het Aharanov-Bohm effect

> And now, for something completely different – *John Cleese in Monty Python's Flying Circus*

Zoals bovenstaand citaat aangeeft, staat dit laatste stukje van het huidige hoofdstuk los van de rest. Maar het is een bijzonder "magisch" stukje kwantummechanica, die je kan begrijpen met wat je al gezien hebt, en die ik jullie niet wil onthouden. Laten we beginnen met een deeltje dat we in een vierkante lus gaan bewegen. We gaan dit bewerkstelligen via vier opeenvolgende translaties, langs de zijden van het vierkant. Eerst gaan we over een afstand $-a_x$ langs de x-as,

$$\hat{U}(a_x)\left|\psi\right\rangle=\exp\left\{\frac{i}{\hbar}a_x\hat{p}_x\right\}\left|\psi\right\rangle , \tag{7.88}$$

dan over een afstand $-a_y$,

$$\hat{U}(a_y)\hat{U}(a_x)\left|\psi\right\rangle=\exp\left\{\frac{i}{\hbar}a_y\hat{p}_y\right\}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}a_x\hat{p}_x\right\}\left|\psi\right\rangle . \tag{7.89}$$

De volgorde kan er toe doen, zoals bij rotaties, en we moeten dus voorzichtig zijn en de operatoren in de juiste volgorde één voor één laten inwerken op de ket. In het huidige geval kunnen we relaxen: aangezien $\hat{p}_y$ en $\hat{p}_x$ commuteren, kunnen we de exponentiëlen samennemen:

$$\hat{U}(a_y)\hat{U}(a_x)\left|\psi\right\rangle = \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left(a_x\hat{p}_x + a_y\hat{p}_y\right)\right\}\left|\psi\right\rangle . \tag{7.90}$$

We lopen verder rond langs de volgende zijde van het vierkant, nu transleren we over $+a_x$:

$$\begin{aligned}\hat{U}(-a_x)\hat{U}(a_y)\hat{U}(a_x)\left|\psi\right\rangle &= \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}a_x\hat{p}_x\right\}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left(a_x\hat{p}_x + a_y\hat{p}_y\right)\right\}\left|\psi\right\rangle \\ &= \exp\left\{\frac{i}{\hbar}a_y\hat{p}_y\right\}\left|\psi\right\rangle ,\end{aligned} \tag{7.91}$$

en over de laatste zijde $+a_y$ komen we terug bij ons beginpunt:

$$\hat{U}(-a_y)\hat{U}(-a_x)\hat{U}(a_y)\hat{U}(a_x)\left|\psi\right\rangle = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}a_y\hat{p}_y\right\}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}a_y\hat{p}_y\right\}\left|\psi\right\rangle = \left|\psi\right\rangle . \tag{7.92}$$

Zoals je wel kan verwachten, komen we opnieuw bij $|\psi\rangle$ uit. Lopen we langs een willekeurige lus C, via een opeenvolging van stapjes $d\boldsymbol{\ell}$, dan pikt de golffunctie in impulsruimte uiteindelijk een fase op gelijk aan

$$e^{i\theta} = \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_C \mathbf{p}\cdot d\boldsymbol{\ell}\right\} \tag{7.93}$$

Is de lus gesloten, dan hebben we een kringintegraal en verdwijnt de fase aangezien

$$\oint_C \mathbf{p}\cdot d\boldsymbol{\ell} = 0 \tag{7.94}$$

zoals voor het vierkant hierboven.

Nu komt de kat op de koord. Werken we met geladen deeltjes (lading q) in een magneetveld, dan moet je de impuls $\mathbf{p}$ vervangen door $\mathbf{p} - q\mathbf{A}$ waarbij $\mathbf{A}$ de vectorpotentiaal is. Het bewijs van deze bewering zou ons te ver voeren (je vindt het bijvoorbeeld in het boek van Cohen-Tannoudji ("Quantum Mechanics", Wiley-VCH, 1992, sectie H_{III}), hier geef ik enkel het voorschrift om er een mooi stukje kwantummechanica mee te vertellen. De fase die nu wordt opgepikt door een *geladen* deeltje langs de lus is

$$e^{i\theta} = \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\oint_C (\mathbf{p} - q\mathbf{A})\cdot d\boldsymbol{\ell}\right\} = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar/q}\oint_C \mathbf{A}\cdot d\boldsymbol{\ell}\right\} . \tag{7.95}$$

Zolang $\mathbf{A}$ mooi continu blijft in het gebied omcirkeld door de lus kunnen we Stokes' theorema toepassen om de contourintegraal in een oppervlakte-integraal om te zetten

$$e^{i\theta} = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar/q}\iint_S (\boldsymbol{\nabla}\times\mathbf{A})\cdot d\mathbf{S}\right\} = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar/q}\iint_S \mathbf{B}\cdot d\mathbf{S}\right\} . \tag{7.96}$$

De oppervlakte-integraal van het magnetisch inductieveld **B** is niets anders dan de magnetische flux Φ.

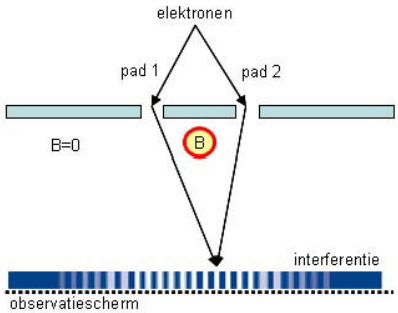
$$e^{i\theta} = \exp\left\{-i\frac{\Phi}{\hbar/q}\right\}. \tag{7.97}$$

In tegenstelling tot de ongeladen deeltjes, kunnen de geladen deeltjes wél nog een fase accumuleren bij het rondlopen in een lus. Dit is waarschijnlijk je eerste voorbeeld van een *Berry fase* of *geometrische fase* : een overblijvende fase nadat we een lus doorlopen hebben in de parameters van een groep continue transformaties. Maar er is nog meer: als we ons assenstelsen eenmaal hebben rondgelopen langs een lus, dan moeten we op hetzelfde uitkomen alsof we niets gedaan hebben. Omdat de golffunctie een enkelwaardige functie is, moet de fase een geheel veelvoud zijn van 2π,

$$\begin{aligned} \theta &= 2\pi n \text{ met } n \in \mathbb{Z} \\ \Rightarrow \quad & \Phi = n\frac{h}{q} \text{ met } n \in \mathbb{Z} \end{aligned} \tag{7.98}$$

De flux doorheen een lusvormige baan gevolgd door een geladen kwantumdeeltje moet gekwantiseerd zijn, en een geheel veelvoud zijn van het fluxkwantum $\Phi_0 = h/q$. Voor een elektronlading $q = e$ is het fluxkwantum $4.135667516 \times 10^{-15}$ Weber.

Daar kunnen we nu een straffe truuk mee uithalen, om de volgende vraag te beantwoorden: heeft deze Berry-fase ook een fysisch effect, of is het een van die fases die er toch niet toe doet? Om te zien dat het wel degelijk van fysisch belang is, beschouwen we onderstaande opstelling:



Dit is de opstelling van het traditionele tweespletenexperiment, maar met een toevoeging: achter het scherm dat de deeltjes tegenhoudt, is een heel lange, smalle solenoïde geplaatst, waarbinnen er een constant magneetveld $\boldsymbol{B}$ te vinden is, gericht langs de z-as die hier loodrecht uit het blad omhoog steekt. Buiten de solenoïde (het cirkeltje in de tekening) is het magneetveld nul (arbitrair klein; we kunnen het experiment magnetisch afschermen indien nodig). De solenoïde is ondoordringbaar, zodat op geen enkel moment het afgevuurde elektron een magneetveld zal voelen; het beweegt zich uitsluitend in gebieden waar $\boldsymbol{B} = 0$.

Eerst kijken we terug naar het geval zonder magneetveld. We weten dat het tweespletenexperiment op het observatiescherm interferentiefranjes oplevert, die het gevolg zijn van de interferentie tussen pad 1 en pad 2. Er zijn twee manieren om tot een bepaalde plek X op het observatiescherm te geraken: via het eerste

gat, of via het tweede gat. We kunnen de amplitudos voor de twee paden net zoals in het eerste hoofdstuk schrijven als

$$\phi_1 = \langle X|\text{gat } 1\rangle \langle \text{gat } 1|\text{start}\rangle \,, \tag{7.99}$$

$$\phi_2 = \langle X|\text{gat } 2\rangle \langle \text{gat } 2|\text{start}\rangle \tag{7.100}$$

Het experiment laat niet toe om een onderscheid te maken tussen elektronen die door gat 1 of door gat 2 gaan. Dan is de kans dat het elektron op plaats X terechtkomt gegeven door $P(X) = |\phi_1 + \phi_2|$. Noteren we $\phi_1 = |\phi_1| e^{\mathrm{i}\theta_1}$ en $\phi_2 = |\phi_2| e^{\mathrm{i}\theta_2}$ dan is het interferentiepatroon te wijten aan het faseverschil $\theta_2 - \theta_1$:

$$P(X) = |\phi_1|^2 + |\phi_2|^2 + 2\,|\phi_1|\,|\phi_2| \cos(\theta_2 - \theta_1)\,. \tag{7.101}$$

Inderdaad, als het experiment toelaat om een onderscheid te maken tussen de twee paden, dan is $P(X) = |\phi_1|^2 + |\phi_2|^2$. Het is de term met $\cos(\theta_2 - \theta_1)$ die, periodisch in X, het interferentiepatroon genereert.

Schakel het magneetveld in. Nu weten we dat er een extra fase wordt opgepikt langs pad 1, namelijk

$$\begin{aligned} \phi_1 &\to \phi_1 \exp\left\{\frac{\mathrm{i}q}{\hbar}\int_{\text{gat } 1} \mathbf{A}\cdot d\boldsymbol{\ell}\right\} \\ &= |\phi_1| \exp\left\{\mathrm{i}\theta_1 - \frac{\mathrm{i}q}{\hbar}\int_{\text{gat } 1} \mathbf{A}\cdot d\boldsymbol{\ell}\right\}. \end{aligned} \tag{7.102}$$

Ook langs pad 2 wordt een extra fase opgepikt door het elektron,

$$\phi_2 \to |\phi_2| \exp\left\{\mathrm{i}\theta_2 - (\mathrm{i}q/\hbar)\int_{\text{gat } 2} \mathbf{A}\cdot d\boldsymbol{\ell}\right\}. \tag{7.103}$$

Het faseverschil tussen ϕ_1 en ϕ_2 wordt dan

$$(\theta_2 - \theta_1) \to (\theta_2 - \theta_1) + \frac{\mathrm{i}q}{\hbar}\oint_{\text{lus}} \mathbf{A}\cdot d\boldsymbol{\ell} \tag{7.104}$$

waarbij de lus loopt van start via gat 1 naar X en dan van X naar gat 2 en terug naar start. De lijnintegraal langs deze lus is niet nul:

$$\frac{\mathrm{i}q}{\hbar}\oint_{\text{lus}} \mathbf{A}\cdot d\boldsymbol{\ell} = \frac{\mathrm{i}q}{\hbar}\Phi \tag{7.105}$$

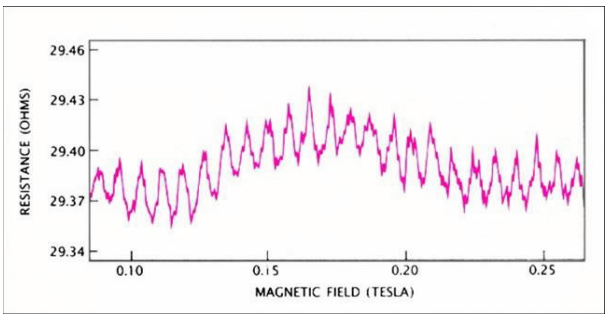
met Φ de flux die doorheen de solenoïde gaat. Dit is de Berry fase! Het interferentiepatroon, wanneer het magneetveld ingeschakeld is, is

$$P(X) = |\phi_1|^2 + |\phi_2|^2 + 2\,|\phi_1|\,|\phi_2| \cos\left(\theta_2 - \theta_1 + 2\pi\frac{\Phi}{\Phi_0}\right). \tag{7.106}$$

De interferentiefranjes schuiven op! Naarmate het magneetveld sterker worden, schuift immers het faseverschil op met $2\pi\Phi/\Phi_0$ waarin Φ_0 het fluxkwantum is. Wanneer het magneetveld precies zo sterk is dat er een geheel aantal fluxkwanta zijn, dan hebben we terug het oorspronkelijk franjepatroon (dan is de fase met een geheel aantal maal 2π opgeschoven).

Meten we op een bepaalde, vaste plek X als functie van het magneetveld de stroom aan elektronen, dan vinden we dat dit oscilleert met een periode

Φ_0/S waarbij S de oppervlakte is waarbinnen het magneetveld te vinden is. Onderstaande prent toont een experimentele meting van dergelijke *Aharanov-Bohm oscillaties.*



Het signaal is een weerstand (omgekeerd evenredig met de stroom aan elektronen die in X aankomen), als functie van het magneetveld. We zien dat de periode van de Aharanov-Bohm oscillaties ongeveer 70 mT is, zodat (als het experiment met deeltjes met lading e gebeurde) de oppervlakte waarin het magneetveld zit van de orde van vierkante microns is (het was inderdaad een experiment met een halfgeleider-ring van een paar micron).

Het is heel opmerkelijk dat een magneetveld, opgesloten in een gebied waar de elektronen *nooit kunnen komen*, toch een invloed heeft op deze elektronen. *Op geen enkel moment ondervinden de elektronen een Lorentz-kracht, maar toch wordt hun fase aangepast.* Hoewel de magnetische fluxdichtheid $\boldsymbol{B}$ zelf nul is langs de elektronpaden, is de vectorpotentiaal dat niet. Het is deze vectorpotentiaal, het ijkveld, dat het "fysisch relevant" object is, eerder dan de magnetische inductie $\boldsymbol{B}$. En dat terwijl $\boldsymbol{B}$ eenduidig bepaald is en er nog keuzevrijheid voor $\boldsymbol{A}$ is (de ijk)!

Je kan dit idee zelfs nog verder doordrijven. Het is de potentiaal (of beter: de Lagrangiaan) die fysisch gezien fundamenteel is *en niet de resulterende krachten*, ondanks dat er voor de Lagrangiaan steeds "ijkvrijheid" is (bvb. waar kiezen we het nulpunt van de energie). Het idee dat de Lagrangiaan een fundamenteel gegeven is komt ook nog terug in hoofdstuk 10 bij de padintegralen! Daar is het immers de actie (de tijdsintegraal van de Lagrangiaan) die bepaalt wat het gewicht van het pad zal zijn. De som over de amplitudo's van de twee mogelijke paden die we hier uitvoeren is eigenlijk je eerste "padintegraal".

Hoofdstuk 8

Draaiimpulsen "optellen"

> God runs electromagnetics by wave theory on Monday, Wednesday, and Friday, and the Devil runs them by quantum theory on Tuesday, Thursday, and Saturday. — *William Lawrence Bragg*

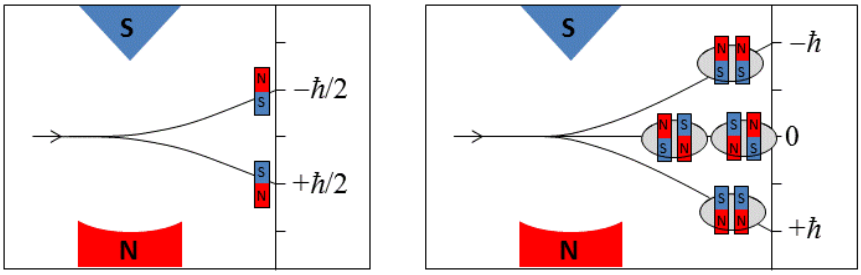
8.1 Een betere basis voor twee spins

Om de spintoestand van *twee* spin-1/2 atomen volledig te beschrijven, is het intuïtief duidelijk dat je de spintoestand van elk apart atoom kan oplijsten. Atoom A kan spin op of neer hebben, en ook atoom B heeft deze mogelijkheden. In totaal zijn er vier mogelijkheden:

$$
\begin{aligned}
|\uparrow\uparrow\rangle &= \left|\frac{1}{2},+\frac{1}{2}\right\rangle_A \left|\frac{1}{2},+\frac{1}{2}\right\rangle_B \\
|\uparrow\downarrow\rangle &= \left|\frac{1}{2},+\frac{1}{2}\right\rangle_A \left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle_B \\
|\downarrow\uparrow\rangle &= \left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle_A \left|\frac{1}{2},+\frac{1}{2}\right\rangle_B \\
|\downarrow\downarrow\rangle &= \left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle_A \left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle_B
\end{aligned}
$$

Deze vier verschillende "tweedeeltjeskets" spannen de Hilbertruimte op van alle mogelijke spin-kwantumtoestanden van het systeem bestaande uit de twee atomen. Als de twee atomen ver uiteen zijn, is die basis wel OK: je kan apart de spintoestand van atoom A meten, en dan die van atoom B. Trek beide atomen apart doorheen je Stern-Gerlach apparaat (met magneetveld in de z-richting, zoals gewoonlijk). Maar als de atomen dicht bij elkaar zijn, en bijvoorbeeld een molecule vormen, dan kan je enkel de totale spin in de z-richting meten met je Stern-Gerlach (SG) apparaat. Als je het molecuul door het SG apparaat trekt, dan heb je enkel totale spin $+1, 0$ of -1 in de z-richting. Bovendien zijn er twee mogelijkheden voor de spin 0: $|\uparrow\downarrow\rangle$ of $|\downarrow\uparrow\rangle$.

Als de atomen identiek zijn, moet de golffunctie even (boson) of oneven (fermion) zijn bij omwisseling van de twee atomen. Maar $|\uparrow\downarrow\rangle$ voldoet niet aan



Figuur 8.1: Spin-1/2 atomen gedragen zich als een gekwantiseerd magneetje in een Stern-Gerlach apparaat, en komen in 2 vlekjes terecht. Het rechterplaatje toont wat er gebeurt als je twee gekwantiseerde magneetjes bijeen lijmt.

deze symmetrie! De twee genormeerde combinaties die er wel aan voldoen zijn

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle\right),$$
$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\right).$$

De bovenste combinatie is even onder omwisseling, de onderste oneven (er komt een minteken bij omwisseling). Stel dat we werken met bosonische atomen (zoals ^{7}Li). Dan moet de totale golffunctie even zijn. Is het spingedeelte even, dan zal ook het ruimtelijk gedeelte $\psi(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B)$ even zijn. Is het spingedeelte oneven, dan moet ook het ruimtelijk gedeelte $\psi(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B)$ oneven zijn: tweemaal een minteken geeft terug een plusteken. Gebruiken we echter fermionische atomen (zoals ^{6}Li), dan zal een even spin-toestand een oneven ruimtelijke golffunctie nodig hebben, en vice versa. De betere basis om zo'n molecule te beschrijven is

$$|0,0\rangle = \left(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\right)/\sqrt{2} \;\Big\} \rightarrow \text{spin singet (oneven)} \tag{8.1}$$

$$\left.\begin{array}{l} |1,-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \\ |1,0\rangle = \left(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle\right)/\sqrt{2} \\ |1,+1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \end{array}\right\} \rightarrow \text{spin triplet (even)} \tag{8.2}$$

De vier nieuwe basisvectoren $|1,+1\rangle, |1,0\rangle, |1,-1\rangle$ en $|0,0\rangle$, spannen juist dezelfde Hilbertruimte op als $|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$. We hebben enkel een verandering van basis doorgevoerd. We kunnen ook de oude basisvectoren uitdrukken aan de hand van de nieuwe,

$$\begin{array}{rcl} |\downarrow\downarrow\rangle & = & |1,-1\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle & = & \left(|1,0\rangle + |0,0\rangle\right)/\sqrt{2} \\ |\downarrow\uparrow\rangle & = & \left(|1,0\rangle - |0,0\rangle\right)/\sqrt{2} \\ |\uparrow\uparrow\rangle & = & |1,+1\rangle \end{array}$$

De nieuwe basisvectoren geven een betere aanduiding van welke stippen we moeten verwachten als we het molecuul door het SG apparaat sturen. Sterker

nog: het blijft werken voor geroteerde SG apparaten. Bij rotatie zal de $|0,0\rangle$ toestand niet veranderen, en worden de $|1,+1\rangle, |1,0\rangle, |1,-1\rangle$ toestanden door elkaar gehaspeld zoals we van een spin-1 deeltje gewoon zijn (cf. sectie "spin-1 roteren" in het vorige hoofdstuk).

Dus: twee "tweedimensionale" Hilbertuimten samenbrengen, resulteert in een vierdimensionale Hilbertuimte (matrices van rang 4). Het resulteert wat de rotatiegroep betreft in een combinatie van één spin-0 representatie en één spin-1 representatie (met matrices van rang 3 voor de spinoperatoren). Deze zin kunnen we afkorten tot

$$2 \otimes 2 = 1 \oplus 3 \tag{8.3}$$

De kringetjes rond het plus en het maalteken tonen dat we niet de gewone vermenigvuldiging of optellen bedoelen, maar dat we spreken over dimensies in de Hilbertruimte. Combineren van twee kwantumsystemen met elks hun N basisvectoren, vermenigvuldigt het aantal dimensies van de Hilbertruimte tot N^2: combineren we twee atomen met spin-1 dan zouden we 9 "samengestelde" basisvectoren nodig hebben. Hoe gedraagt dit systeem zich dan onder rotaties? Valt het ook uiteen in stukken die zich apart als spinrepresentatie gedragen? Hoe vinden we de juiste basis voor het optellen van spins of draaiimpulsen in het algemeen? Dat is het onderwerp van dit hoofdstuk.

8.2 Samenstellen van arbitraire draaiimpulsen

8.2.1 Totale draaiimpuls

Gegeven twee atomen of twee deeltjes, waarvan de ene draaiimpuls J_1 heeft en de andere draaiimpuls J_2, wat zijn dan de mogelijke toestanten voor het samengestelde systeem ? De draaiimpuls van het samengestelde systeem wordt $J = J_1 + J_2$ genoteerd, maar dat is misschien wat misleidend, omdat je niet gewoon de twee waarden moet optellen. Je weet ondertussen dat de toestand van het eerste systeem opgespannen wordt door $2J_1 + 1$ basisvectoren $|J_1, M_1\rangle$, met $M_1 = -J_1, -J_1+1, ..., J_1$. Voor het tweede systeem zijn er $2J_2+1$ basisvectoren. Een eerste naïeve manier om de Hilbertruimte van het samengestelde systeem op te stellen is om basisvectoren van het type

$$|J_1, M_1\rangle |J_2, M_2\rangle \tag{8.4}$$

te maken, net zoals de $|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$ uit de vorige sectie. Dat is weerom niet de handigste basis om in te werken, maar het leert ons wel dat de totale Hilbertruimte een dimensie $(2J_1 + 1) \otimes (2J_2 + 1)$ heeft. Er zijn namelijk $(2J_1 + 1)(2J_2 + 1)$ mogelijke combinaties te maken van M_1 en M_2 waarden in (8.4). Als voorbeeld –om de abstracte bespreking vlees te geven met iets tastbaars– gaan we twee spin-1 atomen combineren tot een molecule.

Om de betere basis te vinden, gaan we *kijken naar de mogelijke vlekjes die we krijgen wanneer we het samengestelde systeem door een Stern-Gerach apparaat sleuren.* Ons SG apparaat heeft zoals gewoonlijk magneetveld in de z-richting. Het sleurt het molecuul, doordat elk atoom bijdraagt aan de magnetisatie, in de z-richting. De z-component van de totale draaiimpuls is de som van de z-componenten van de aparte atomen:

$$M_z = M_1 + M_2 \tag{8.5}$$

Voor elke keuze van M_1 varieert M_2 van $-J_2$ tot J_2. We kunnen dit in een tabel optekenen: elke mogelijke M_1 in een aparte rij, en dan tellen we daar de mogelijke M_2 waarden bij op om het lijstje van mogelijke M_z waarden voor die rij te vinden. Voor de twee spin-1 atomen komen we dan aan deze tabel:

$$\begin{array}{r|ccccc|}
 & & & M_z & & \\
\hline
M_1 = -1 & -2 & -1 & 0 & & \\
M_1 = 0 & & -1 & 0 & 1 & \\
M_1 = +1 & & & 0 & 1 & 2 \\
\hline
\end{array}$$

In de eerste rij tellen we $M_2 = \{-1, 0, 1\}$ op bij $M_1 = -1$, en komen we zo tot mogelijk M_z waarden $\{-2, -1, 0\}$. Zo gaan we voort tot de mogelijke waarden allemaal opgelijst zijn. Nu kan je de "1" en "2" uit de onderste rij naar boven schuiven:

$$\begin{array}{|ccccc|l}
 & & M_z & & & \\
\hline
-2 & -1 & 0 & 1 & 2 & \rightarrow J = 2 \\
 & -1 & 0 & 1 & & \rightarrow J = 1 \\
 & & 0 & & & \rightarrow J = 0 \\
\hline
\end{array}$$

De verzameling mogelijkheden is compatibel met $J = 0, 1, 2$. De negen oorspronkelijke dimensies van de Hilbertruimte vragen naar een nieuwe basis zodat bij rotaties er vijf basisvectoren onderling opmengen, drie anderen onderling ook, en een laatste ongewijzigd blijft, dus:

$$3 \otimes 3 = 1 \oplus 3 \oplus 5$$

De Hilbertruimte is opgedeeld in stukken die onder rotatie zich apart gedragen. Nog een voorbeeld: we combineren een spin $J_1 = 1/2$ en een spin $J = 3/2$:

$$\begin{array}{r|ccccc|}
 & & & M_z & & \\
\hline
M_1 = -1/2 & -2 & -1 & 0 & 1 & \\
M_1 = +1/2 & & -1 & 0 & 1 & 2 \\
\hline
\end{array}$$

Schuif het tweetje naar boven en je ziet dat er een $J = 1$ en $J = 2$ totale spin zijn. In onze andere notatie, de hervedeling van dimensies is

$$2 \otimes 4 = 3 \oplus 5$$

Door een paar van dergelijke voorbeelden door te rekenen kan je zien dat het combineren van J_1 en J_2 aanleiding geeft tot

$$J = |J_2 - J_1|, ..., J_1 + J_2 \tag{8.6}$$

waarbij je in stappen van 1 gaat van $|J_2 - J_1|$ tot $J_1 + J_2$.

8.2.2 Clebsch-Gordan coëfficiënten

Hoe kunnen we de transformatie vinden van de oude basisvectoren naar de nieuwe? We gaan dit illustreren aan de hand van onze optelling van twee spin-1 draaiimpulsen, voor atomen A (draaiimpuls J_1) en B (draaiimpuls J_2). We beginnen met de enige basisvector die $M_z = +2$ heeft, namelijk

$$|2, +2\rangle = |1, +1\rangle_A \, |1, +1\rangle_B \tag{8.7}$$

Nu kunnen we afdalen met behulp van de ladderoperatoren, $\hat{J}_-$:

$$\hat{J}_- \left|2,+2\right\rangle = \hbar\sqrt{2\times 3 - 2\times 1}\left|2,+1\right\rangle = 2\hbar\left|2,+1\right\rangle \tag{8.8}$$

Om één stapje te dalen in draaiimpuls moet ofwel deeltje A of deeltje B met één naar beneden. Dus kunnen we $\hat{J}_- = \hat{J}_{1,-} + \hat{J}_{2,-}$ gebruiken in het rechterlid

$$\begin{aligned} & \left(\hat{J}_{1,-} + \hat{J}_{2,-}\right)\left|1,+1\right\rangle_A \left|1,+1\right\rangle_B \\ = & \left(\hat{J}_{1,-}\left|1,+1\right\rangle_A\right)\left|1,+1\right\rangle_B + \left|1,+1\right\rangle_A \left(\hat{J}_{2,-}\left|1,+1\right\rangle_B\right) \\ = & \hbar\sqrt{2}\left(\left|1,0\right\rangle_A \left|1,+1\right\rangle_B + \left|1,+1\right\rangle_A \left|1,0\right\rangle_B\right) \end{aligned} \tag{8.9}$$

Linkerlid en rechterlid gelijk stellen geeft

$$\left|2,+1\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|1,+1\right\rangle_A \left|1,0\right\rangle_B + \left|1,0\right\rangle_A \left|1,+1\right\rangle_B\right). \tag{8.10}$$

Nu kunnen we hierop opnieuw $\hat{J}_-$ laten inwerken en zo alle $J = 2$ toestanden uit te drukken als functie van $\left|J_1, M_1\right\rangle \left|J_2, M_2\right\rangle$ produkttoestanden. Maar we kunnen ook een stap opzij zetten en de $\left|1,+1\right\rangle$ toestand vinden, het startpunt voor de $J = 1$ toestanden. Dit komt omdat

- $\left|1,+1\right\rangle$ en $\left|2,+1\right\rangle$ loodrecht moeten staan[1]
- beide moeten opgebouwd worden uit de $\left|1,0\right\rangle \left|1,+1\right\rangle$ en $\left|1,+1\right\rangle \left|1,0\right\rangle$ produkttoestanden

Er is (op een globale fase na) maar 1 genormeerde toestand loodrecht op ons resultaat voor $\left|2,+1\right\rangle$, en dat is

$$\left|1,+1\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|1,+1\right\rangle_A \left|1,0\right\rangle_B - \left|1,0\right\rangle_A \left|1,+1\right\rangle_B\right) \tag{8.11}$$

Om te orthonormeren gebruik je

$$\begin{aligned} & \left({}_A\left\langle J_1, M_1'\right|_B \left\langle J_2, M_2'\right|\right) \ \left(\left|J_1, M_1\right\rangle_A \left|J_2, M_2\right\rangle_B\right) \\ = & \left({}_A\left\langle J_1, M_1'\middle|J_1, M_1\right\rangle_A\right) \times \left({}_B\left\langle J_2, M_2'\middle|J_2, M_2\right\rangle_B\right) \\ = & \delta_{M_1', M_1}\delta_{M_2', M_2} \end{aligned} \tag{8.12}$$

Het verdere verloop van de procedure wordt samengevat in onderstaande tabel

$$\begin{array}{ccccc}
\boxed{\left|2,+2\right\rangle} & & & & \\
\downarrow \hat{J}_- & & & & \\
\boxed{\left|2,+1\right\rangle} & \xrightarrow{\text{orthonormeer}} & \boxed{\left|1,+1\right\rangle} & & \\
\downarrow \hat{J}_- & & \downarrow \hat{J}_- & & \\
\boxed{\left|2,0\right\rangle} & \& & \boxed{\left|1,0\right\rangle} & \xrightarrow{\text{orthonormeer}} & \boxed{\left|0,0\right\rangle} \\
\uparrow \hat{J}_+ & & \uparrow \hat{J}_+ & & \\
\boxed{\left|2,-1\right\rangle} & \xrightarrow{\text{orthonormeer}} & \boxed{\left|1,-1\right\rangle} & & \\
\uparrow \hat{J}_+ & & & & \\
\boxed{\left|2,-2\right\rangle} & & & &
\end{array}$$

[1] De reden dat ze loodrecht staan is omdat $\left|J, M\right\rangle$ een eigenvector is van $\hat{J}^2$ met eigenwaarde $\hbar J(J+1)$ én van $\hat{J}_z$ met eigenwaarde $\hbar M$. Eigenvectoren bij verschillende eigenwaarden (van een hermitische operator) staan orthogonaal.

Afdalen vanuit $|2,+1\rangle$ geeft

$$|2,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}|1,+1\rangle_A|1,-1\rangle_B + \frac{2}{\sqrt{6}}|1,0\rangle_A|1,0\rangle_B + \frac{1}{\sqrt{6}}|1,-1\rangle_A|1,+1\rangle_B$$

Afdalen vanuit $|1,+1\rangle$ geeft

$$|1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1,+1\rangle_A|1,-1\rangle_B - \frac{1}{\sqrt{2}}|1,-1\rangle_A|1,+1\rangle_B$$

Nu kunnen we weer een stapje opzij zetten naar $|0,0\rangle$ door te zoeken welke combinatie van $|1,+1\rangle_A|1,-1\rangle_B, |1,0\rangle_A|1,0\rangle_B$ en $|1,-1\rangle_A|1,+1\rangle_B$ loodrecht staat op de twee andere. Dit is

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|1,+1\rangle_A|1,-1\rangle_B - \frac{1}{\sqrt{3}}|1,0\rangle_A|1,0\rangle_B + \frac{1}{\sqrt{3}}|1,-1\rangle_A|1,+1\rangle_B$$

We hadden ook kunnen beginnen van beneden af, van $|2,-2\rangle$ en opklimmen. Dit resulteert in

$$\begin{aligned}
|2,-2\rangle &= |1,-1\rangle_A|1,-1\rangle_B \\
|2,-1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|1,-1\rangle_A|1,0\rangle_B + \frac{1}{\sqrt{2}}|1,0\rangle_A|1,-1\rangle_B \\
|1,-1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|1,-1\rangle_A|1,0\rangle_B - \frac{1}{\sqrt{2}}|1,0\rangle_A|1,-1\rangle_B
\end{aligned}$$

Hiermee hebben we alle nieuwe basisvectoren gevonden! De coëfficiënten in de basistransformatie worden *Clebsch-Gordan coëfficiënten* genoemd. Het zijn de getallen

$$\langle J_1, M_1; J_2, M_2 | J, M\rangle \tag{8.13}$$

Bijvoorbeeld:

$$\langle 1,-1;1,+1|2,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \tag{8.14}$$

Deze noteert men ook als $C^{J_1,J_2,J}_{M_1,M_2,M}$. De coëfficiënten staan getabelleerd in boeken, zodat je ze niet elke keer opnieuw moet uitrekenen. Symbolische computersoftware heeft ze vaak ook als ingeprogrammeerde functies, bvb. in Mathematica is dit

`ClebschGordan[{J1,M1},{J2,M2},{J,M}]`.

Deze coëfficiënten vertellen je hoe je de totale draaiimpuls kan vinden die optreedt bij het samenstellen van twee kwantummechanische draaiimpulsen. Ze laten je toe om over te stappen tussen de basis waarin je de individuele atomen beschouwt, en de basis waarin je het systeem als een molecule beschouwt.

8.3 Roteren van moleculen

Terug naar onze molecule die opgebouwd is uit twee spin-1/2 atomen. We hebben nu gezien hoe we de transitie-matrix elementen (de Clebsch-Gordan coëfficiënten) kunnen vinden om van de oude $|\ldots\rangle_A|\ldots\rangle_B$ basis naar de nieuwe $|J,M\rangle$ basis te gaan. We kunnen dus ook een willekeurige toestandsket, gegeven in de oude basis

$$|\psi\rangle = c_{\uparrow\uparrow}|\uparrow\uparrow\rangle + c_{\uparrow\downarrow}|\uparrow\downarrow\rangle + c_{\downarrow\uparrow}|\downarrow\uparrow\rangle + c_{\downarrow\downarrow}|\downarrow\downarrow\rangle \tag{8.15}$$

omzetten naar zijn ontwikkeling in de nieuwe basis $|1,+1\rangle, |1,0\rangle, |1,-1\rangle$ en $|0,0\rangle$. De elementen van de transformatiematrix zijn

$$T = \begin{pmatrix} \langle 1,1|\uparrow\uparrow\rangle & \langle 1,1|\uparrow\downarrow\rangle & \langle 1,1|\downarrow\uparrow\rangle & \langle 1,1|\downarrow\downarrow\rangle \\ \langle 1,0|\uparrow\uparrow\rangle & \langle 1,0|\uparrow\downarrow\rangle & \langle 1,0|\downarrow\uparrow\rangle & \langle 1,0|\downarrow\downarrow\rangle \\ \langle 1,-1|\uparrow\uparrow\rangle & \langle 1,-1|\uparrow\downarrow\rangle & \langle 1,-1|\downarrow\uparrow\rangle & \langle 1,-1|\downarrow\downarrow\rangle \\ \langle 0,0|\uparrow\uparrow\rangle & \langle 0,0|\uparrow\downarrow\rangle & \langle 0,0|\downarrow\uparrow\rangle & \langle 0,0|\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix}. \tag{8.16}$$

In de door ons gekozen volgorde van de basiskets zijn dit onderstaande Clebsch-Gordan coëfficiënten

$$T = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}. \tag{8.17}$$

Hiermee heeft de toestand in de "opgetelde-draaiimpuls" basis de volgende ontbinding

$$|\psi\rangle = a_{11}|1,1\rangle + a_{10}|1,0\rangle + a_{1-1}|1,-1\rangle + a_{00}|0,0\rangle, \tag{8.18}$$

met

$$\begin{pmatrix} a_{11} \\ a_{10} \\ a_{1-1} \\ a_{00} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_{\uparrow\uparrow} \\ c_{\uparrow\downarrow} \\ c_{\downarrow\uparrow} \\ c_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix}. \tag{8.19}$$

Voeren we een rotatie uit, dan zal de molecule met toestand $|\psi\rangle$ naar een nieuwe toestand omgezet worden met

$$\begin{pmatrix} a'_{11} \\ a'_{10} \\ a'_{1-1} \\ a'_{00} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \boxed{e^{-\frac{i}{\hbar}(J_x\theta_x + J_y\theta_y + J_z\theta_z)}} & \begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix} \\ \begin{matrix} 0 & 0 & 0 \end{matrix} & \boxed{1} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_{11} \\ a_{10} \\ a_{1-1} \\ a_{00} \end{pmatrix} \tag{8.20}$$

Het bovenste 3×3 blok is de 3×3 matrix representatie van de rotatie-operator $\hat{R}_{\theta_x,\theta_y,\theta_z}$. Die hebben we opgesteld in het vorige hoofdstuk – met de 3×3 matrices voor $J = 1$. Deze verhaspelt a_{11}, a_{10}, a_{1-1} onderling, maar mengt deze drie niet op met a_{00}. In het onderste rechterblokje hebben we de 1×1 representatie – en dat is simpel, de enige 1×1 matrix die met de rotatiegroep isomorf is, is de matrix met enkel het getal 1 in. Dit wil zeggen dat $a'_{00} = a_{00}$. We hebben de 4D complexe Hilbertruimte inderdaad opgedeeld in een 3D plus een 1D stuk, die zich respectievelijk volgens de $J = 1$ en de $J = 0$ representatie gedragen onder rotatie.

Doen we dit voor een molecule die bestaat uit twee $J = 1$ atomen, dan zegt de regel $3 \otimes 3 = 1 \oplus 3 \oplus 5$ ons dat in de $|J, M\rangle$ basis de negen coëfficiënten van een willekeurige toestand niet allemaal doorheen gehaspeld worden onder rotatie, maar dat er een groepje van 5 is dat dooreen klutst, apart van een groepje van drie, en dan zal er nog een coëfficiënt zijn die zoals in het andere voorbeeld ongewijzigd blijft. Het is duidelijk dat de nieuwe basis veel geschikter is om rotaties van samengestelde deeltjes of moleculen te beschrijven.

Maar er is nog een nuttig aspect aan de nieuwe basis: wanneer er interactie optreedt tussen de verschillende draaiimomenten zal ook de beschrijving van de Hamiltoniaan blokdiagonaal worden in de nieuwe basis, zoals we in de volgende sectie zien.

8.4 Spin-baan koppeling

Een bewegend elektron creëert een magnetisch veld, dat is zelfs bij het brede publiek gekend, althans het betere publiek. Maar dat magnetisch veld kan op zijn beurt terugkoppelen naar de spin van het electron, via onze gekende

$$H = \frac{e}{m}\mathbf{B}\cdot\mathbf{S} \tag{8.21}$$

In het vorig hoofdstuk hebben we gezien dat het magneetveld opgewekt door een elektron dat rondcirkelt evenredig is aan het draaimoment (de evenredigheidsfactor is de gyromagnetische verhouding). Dus, we kunnen de Hamiltoniaan schrijven als

$$\hat{H}_{SO} = \alpha\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}} = \alpha\left(\hat{L}_x\hat{S}_x + \hat{L}_y\hat{S}_y + \hat{L}_z\hat{S}_z\right) \tag{8.22}$$

Dit effect, het koppelen van het orbitaal draaimoment van het deeltje aan zijn spin, noemt men *spin-baan koppeling.* Het komt voor in atoomfysica, voor elektronen in orbitalen met draaimoment verschillend van nul (dus niet in s-orbitalen). Het komt ook voor in de vaste stoffysica, maar daar kijkt men eerder naar vlakke golven in plaats van rondcirkelende elektronen en heb je Hamiltonianen van de vorm $k_x\sigma_y - k_y\sigma_x$ met $\mathbf{k}$ het golfgetal en σ de Pauli matrices.

Hamiltonianen zoals de $\hat{H}_{SO}$ van hierboven kom je ook tegen bij spin-spin interactie. Het is ook bij het algemene publiek gekend dat twee magneten met elkaar interageren. Plaatsen we magneetjes op een rooster, dan hebben we het Ising model. In de kwantummechanica wordt dit het Heisenberg model,

$$\hat{H}_{\text{heisenberg}} = \gamma\sum_{j}\sum_{j' \text{ buur van } j}\hat{\mathbf{S}}_j\cdot\hat{\mathbf{S}}_{j'} \tag{8.23}$$

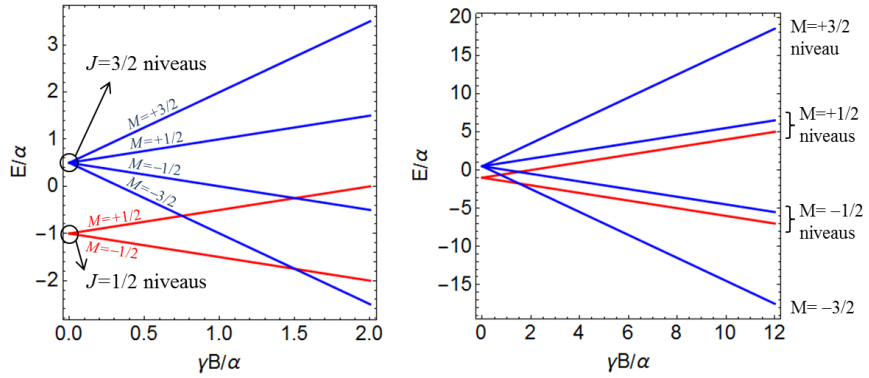
Naburige spins interageren zodanig dat als spin j en $j+1$ gelijk gericht zijn, de energie toeneemt met $\gamma\left(\hbar/2\right)^2$, en als ze tegengesteld gericht zijn, de energie verandert met $-\gamma\left(\hbar/2\right)^2$. Om dat in te zien, kijk naar $\gamma\hat{\mathbf{S}}_1\cdot\hat{\mathbf{S}}_2$ in de basis $|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$.

In al de voorbeelden hierboven heb je een koppeling tussen twee spins, geuit door een term in de Hamiltoniaan waarbij twee draaiimpuls-operatoren met elkaar vermenigvuldigd worden. Het kunnen optellen van draaiimpulsen bewijst dan zijn nut, *omdat de eigentoestanden van een Hamiltoniaan* $\propto \hat{\mathbf{J}}_1\cdot\hat{\mathbf{J}}_2$ *gegeven zijn door de basistoestanden* $|J,M\rangle$ *van* $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2$. Het bewijs hiervan is eenvoudig: $\hat{\mathbf{J}}$ commuteert met $\hat{\mathbf{J}}_1$ en $\hat{\mathbf{J}}_2$, en dus met de Hamiltoniaan

$$\begin{aligned}\left[\hat{\mathbf{J}},\hat{\mathbf{J}}_1\cdot\hat{\mathbf{J}}_2\right] &= \left[\hat{\mathbf{J}}_1,\hat{\mathbf{J}}_1\cdot\hat{\mathbf{J}}_2\right] + \left[\hat{\mathbf{J}}_2,\hat{\mathbf{J}}_1\cdot\hat{\mathbf{J}}_2\right] \\ &= \hat{\mathbf{J}}_1\cdot\left[\hat{\mathbf{J}}_1,\hat{\mathbf{J}}_2\right] + \left[\hat{\mathbf{J}}_2,\hat{\mathbf{J}}_1\right]\cdot\hat{\mathbf{J}}_2\end{aligned}$$

en $\left[\hat{\mathbf{J}}_1,\hat{\mathbf{J}}_2\right] = 0$ want het gaat over de draaiimpuls van twee verschillende systemen, en die kan je tegenlijk meten.

Laten we dit eens bekijken voor $\hat{H}_{SO} = \alpha\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}}$ van een elektron ($S = 1/2$) in een p-orbitaal ($L = 1$). In plaats van de basis $|L, M_L\rangle\,|S, M_S\rangle$ gaan we de basis



Figuur 8.2: Energieniveaus voor Hamiltoniaan 8.28, als functie van het magneetveld. In deze figuur is $\hbar$ gelijk aan 1 gesteld. De linkerfiguur is hetzelfde als de rechterfiguur, alleen ingezoomd bij kleine magneetvelden.

$|J, M_J\rangle$ gebruiken van $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$. We weten uit onze regels voor het optellen van draaiimpulsen dat $J = 1/2$ en $3/2$ de twee mogelijkheden zijn. We zoeken de eigen-energiën waarvoor

$$\hat{H}_{SO} |J, M\rangle = E_{J,M} |J, M\rangle \tag{8.24}$$

Kwadrateren van $\hat{\mathbf{J}}$ geeft

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 &= \left(\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}\right)^2 = \hat{L}^2 + 2\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \hat{S}^2 \\ &\Rightarrow \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2}\left(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2\right) \\ &\Rightarrow \hat{H}_{SO} = \frac{\alpha}{2}\left(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2\right). \end{aligned} \tag{8.25}$$

Maar nu weten we dat voor elke toestand in onze Hilbertruimte $\hat{L}^2 = \hbar L(L+1) = 2\hbar$ en $\hat{S}^2 = \hbar S(S+1) = 3\hbar/4$. De oorsponkelijke $6 = 2 \otimes 3$ basistoestanden $|L, M_L\rangle |S, M_S\rangle$ kunnen we omschrijven naar de $2 \oplus 4$ basistoestanden van $|J, M_J\rangle$, via de Clebsch-Gordan coëfficiënten:

$$\begin{aligned} |3/2, +3/2\rangle &= |1, +1\rangle |1/2, +1/2\rangle \\ |3/2, +1/2\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 0\rangle |1/2, +1/2\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |1, 1\rangle |1/2, -1/2\rangle \\ |3/2, -1/2\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 0\rangle |1/2, -1/2\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |1, -1\rangle |1/2, +1/2\rangle \\ |3/2, -3/2\rangle &= |1, -1\rangle |1/2, -1/2\rangle \\ |1/2, +1/2\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 1\rangle |1/2, -1/2\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}} |1, 0\rangle |1/2, +1/2\rangle \\ |1/2, -1/2\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}} |1, 0\rangle |1/2, -1/2\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |1, -1\rangle |1/2, +1/2\rangle \end{aligned}$$

In de subruimte opgespannen door de twee basistoestanden met $J = 1/2$ is $\hat{J}^2 = \hbar J(J+1) = 3\hbar/4$, terwijl in de subruimte opgespannen door de andere vier basistoestanden is $\hat{J}^2 = 15\hbar/4$. Dus, er zijn twee ontaarde energieniveau's met

$$E_{J=1/2} = \frac{\alpha}{2}\hbar^2\left(\frac{3}{4} - 2 - \frac{3}{4}\right) = -\alpha\hbar^2 \tag{8.26}$$

en vier ontaarde energieniveau's met

$$E_{J=3/2} = \frac{\alpha}{2}\hbar^2\left(\frac{15}{4} - 2 - \frac{3}{4}\right) = +\frac{1}{2}\alpha\hbar^2 \tag{8.27}$$

Conclusie: *door de draaiimpulsen op te tellen bekomen we zowel de eigentoestanden van deze Hamiltoniaan als de energieniveau's en hun ontaardingsgraad.* Dit toont het nut aan van de nieuwe basis, en het belang van het kunnen optellen van draaiimpulsen.

Welke basis uiteindelijk het beste is, hangt natuurlijk van de situatie af! Beschouw de Hamiltonitaan

$$\hat{H} = \alpha\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2 + \gamma\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{J}}_1 + \gamma\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{J}}_2 \tag{8.28}$$

Dit stelt twee gekoppelde draaiimpulsen voor, die ook nog eens in een extern magneetveld zitten. In het geval dat $\gamma\mathbf{B} \gg \alpha$ is $|J_1, M_1\rangle\,|J_2, M_2\rangle$ een goede basis, en hebben we energiniveaus gegeven door $\gamma B(M_1 + M_2)$. Maar in het geval dat $\gamma\mathbf{B} \ll \alpha$ is dan weer de sombasis $|J, M\rangle$ belangrijk en hebben we energieniveaus gegeven door $\alpha\hbar\,[J(J+1) - J_1(J_1+1) - J_2(J_2+1)]$. Dit wordt geïllustreerd in figuur (8.2): de linkerfiguur zoomt in op zwak magneetveld, waarin $E_{J=1/2}$ en $E_{J=3/2}$ te zien zijn. Het zwakke magneetveld resulteert in een Zeeman splitting van de $J = 3/2$ en $J = 1/2$ toestanden. De rechterprent toont het geval van sterk magneetveld: daar zijn de niveaus en ontaardingen beter te begrijpen vanuit het standpunt van de aparte spins.

Hoofdstuk 9

Dichtheidsmatrices

Erwin with his psi can do
Calculations quite a few.
But one thing has not been seen:
Just what does psi really mean? — *Felix Bloch*

In het eerste hoofdstuk hebben we al gezien dat er een onderscheid dient gemaakt te worden tussen de onbepaaldheid die voortkomt uit onze beperkte meetkunst of kennis van de beginvoorwaarden, en de kwantummechanische onbepaaldheid. Maar wat te doen als beide een rol spelen? In de klassieke fysica hebben we de technieken van de statistische fysica gebruikt om uit te middelen over de ontbrekende informatie. In dit hoofdstuk zien we hoe dat kwantummechanisch gebeurt (op een manier die méér is dan enkel rekening houden met Fermi- of Bose statistiek).

9.1 Kwantumstatistische fysica

De Schrödinger (of Heisenberg) vergelijking kan je al wel eens exact oplossen voor één of twee deeltjes, maar vanaf drie wordt het moeilijker, net zoals in het geval van de klassieke Euler-Lagrange bewegingsvergelijking. Niet alleen heb je veel gekoppelde vergelijkingen, maar je moet ook veel beginvoorwaarden kennen. Voor grote systemen wordt dit ondoenbaar moeilijk, maar de statistiek komt ter hulp, of beter gezegd de wet der grote getallen komt ter hulp. We kunnen dan de kwantumstatistische fysica opbouwen in vier stappen, min of meer analoog aan de klassieke statistische fysica.

- Stap 1: We delen de wereld op in het te bestuderen subsysteem en de rest. Het systeem is gewoonlijk klein ten opzichte van de wereld, en de rest is dus groot en ongevoelig voor veranderingen in het systeem.
- Stap 2: De (zogenaamd "pure") toestand van het subsysteem is nu een vector in een Hilbertruimte, opgespannen door bijvoorbeeld de energie-eigenkets $|\varphi_n\rangle$. Dit is anders dan in de klassieke statistische

fysica, daar was dit een element in een verzameling van mogelijke microtoestanden.

- Stap 3: De rest van de wereld wordt beschouwd als het reservoir waarmee het systeem in contact staat, en waardoor de "pure toestand"fluctueert. De de rest van de wereld weg te werken (door uitmiddeling, het spoor nemen, verwachtingswaarde nemen), verliezen we informatie (nl. de informatie over welke toestand het systeem zich precies in bevindt,) en introduceren we een kansverdeling. Dit is een kansverdeling op (de basis van) een vectorruimte: p_n is de kans om het systeem te vinden in eigenket $|\varphi_n\rangle$.
  Bijvoorbeeld: je laat zilveratomen uit een oventje ontsnappen. De atomen zijn in een toestand $|\uparrow\rangle$ of $|\downarrow\rangle$, maar doordat je een 50/50 mengsel van beide hebt en niet weet welk atoom uit het oventje ontsnapt is, is er een kans van 1/2 dat het atoom een $|\uparrow\rangle$-atoom is, en 1/2 dat het een $|\downarrow\rangle$-atoom is. Dit is geen kwantummechanische superpositie, evenmin als het nemen van een geldstuk uit een jaszak dat je kop of munt oplevert. Het 'vector' karakter van de zijnstoestand impliceert nu echter dat een kans een lineaire functie is in de vectorruimte – hoe kansen op superposities te berekenen tonen we verderop.

- Stap 4: De fundamentele aanname van de statistische fysica zegt ons iets over deze kansverdeling, namelijk: *in thermodynamisch evenwicht is elke toestand met dezelfde energie even waarschijnlijk.* Vandaar dat energie-eigenkets $|\varphi_n\rangle$ een goede keuze zijn voor een basis. De waarschijnlijkheid geassocieerd met basisket $|\varphi_n\rangle$ die energie E_n heeft, is dan $p_n = \exp\{-E_n/(k_B T)\}$ waarbij T de temperatuur is (en k_B de Boltzmann constante).

De hamvraag is nu hoe we een kansverdeling moeten plakken op zo'n Hilbertruimte. Hiertoe moeten we een nieuw concept invoeren: de dichtheidsmatrix.

9.2 Dichtheidsmatrix en thermodynamica

9.2.1 Pure toestanden

De toestand van een kwantumsysteem hebben we tot hiertoe beschreven aan de hand van een ket $|\psi\rangle$, een vector uit een Hilbertruimte. Zo'n ket bevat alle nodige informatie om de uitkomst van experimenten en metingen te berekenen. In het bijzonder kunnen we de verwachtingswaarde berekenen voor de meting van een observabele $\hat{A}$, als $\left\langle \hat{A} \right\rangle = \left\langle \psi \left| \hat{A} \right| \psi \right\rangle$.

Dezelfde informatie over het systeem kunnen we bewaren in een andere vorm, via de operator

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle \langle\psi| \,. \tag{9.1}$$

Deze operator wordt de '**dichtheidsmatrix**' genoemd. Het is inderdaad een operator, want het neemt een ket als input, en het geeft een ket terug. Meerbepaald, $\hat{\rho}\,|\phi\rangle = |\psi\rangle \langle\psi|\phi\rangle = (\langle\psi|\phi\rangle)\,|\psi\rangle = c\,|\psi\rangle$, met $c = \langle\psi|\phi\rangle$ een

complex getal. Kiezen we een basis $|\varphi_n\rangle$, dan kunnen we deze operator zoals alle andere in matrixvorm schrijven $\rho_{nm} = \langle\varphi_n|\hat{\rho}|\varphi_m\rangle$.

Het **spoor** van een operator, $\mathrm{Tr}[\hat{\rho}]$, wordt gedefinieerd als het spoor van de matrix die met deze operator overeenkomt (i.e. de som van alle diagonaalelementen). Doe je een unitaire transformatie (i.e. verander je van basis), dan verandert het spoor niet, dus het doet er niet toe in welke basis je het spoor uitrekent. Kiezen we bijvoorbeeld de plaatsbasis $|\mathbf{r}\rangle$, dan zijn de diagonaalelementen

$$\rho_{\mathbf{r},\mathbf{r}} = \langle\mathbf{r}|\hat{\rho}|\mathbf{r}\rangle = \langle\mathbf{r}|\psi\rangle\langle\psi|\mathbf{r}\rangle = \psi(\mathbf{r})\psi^*(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2, \tag{9.2}$$

dit is niets anders dan de waarschijnlijkheidsdichtheid om het deeltje ergens te vinden. Vandaar de naam '*dichtheids*matrix'. Als we het spoor in deze basis uitrekenen dan vinden we

$$\mathrm{Tr}[\hat{\rho}] = \int d\mathbf{r}\,|\psi(\mathbf{r})|^2 = 1. \tag{9.3}$$

Dit is het resultaat in eender welke basis (dus ook in de impulsbasis).

Hoe zit het met verwachtingswaarden van observabelen? Die worden gevonden via

$$\left\langle\hat{A}\right\rangle = \mathrm{Tr}[\hat{\rho}\hat{A}]. \tag{9.4}$$

Kiezen we weerom de positie-representatie, dan vinden we

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}[\hat{\rho}\hat{A}] &= \int d\mathbf{r}\,\left\langle\mathbf{r}\left|\hat{\rho}\hat{A}\right|\mathbf{r}\right\rangle && (9.5)\\ &= \int d\mathbf{r}\int d\mathbf{r}'\,\langle\mathbf{r}|\hat{\rho}|\mathbf{r}'\rangle\left\langle\mathbf{r}'\left|\hat{A}\right|\mathbf{r}\right\rangle. && (9.6)\end{aligned}$$

Een goede reden om de plaatsbasis te kiezen is als $\hat{A}$ diagonaal is in die basis. In dat geval $\left\langle\mathbf{r}'\left|\hat{A}\right|\mathbf{r}\right\rangle = A(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ en vinden we

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}[\hat{\rho}\hat{A}] &= \int d\mathbf{r}\int d\mathbf{r}'\,\langle\mathbf{r}|\hat{\rho}|\mathbf{r}'\rangle A(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\\ &= \int d\mathbf{r}\,\rho_{\mathbf{r},\mathbf{r}}A(\mathbf{r})\\ &= \int d\mathbf{r}\,\psi^*(\mathbf{r})A(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}), && (9.7)\end{aligned}$$

en dit is inderdaad niets anders dan de welvertrouwde definitie van $\left\langle\hat{A}\right\rangle$.

9.2.2 Thermisch evenwicht

Nu zijn we er in voorgaande subsectie van uit gegaan dat we zeker weten in welke kwantumtoestand het systeem zich bevindt, namelijk in toestand $|\psi\rangle$. Zoals we eerder zagen, wil dit niet zeggen dat we met zekerheid de uitkomst van elke meting kunnen voorspellen: bijvoorbeeld voor de plaats van het deeltje is er een kansdichtheid $|\psi(\mathbf{r})|^2$. Er zit dus kwantummechanische onbepaaldheid op de metingen ook al weten we met zekerheid in welke kwantumtoestand het systeem zich bevindt. Wanneer we zeker weten in welke kwantumtoestand het systeem

zich bevindt, spreken we van een '**pure toestand**'. De dichtheidsmatrix is dan $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$, zoals hierboven.

Maar het kan erger: het is vaak ook zo dat we niet eens zeker weten in welke kwantumtoestand het systeem bevindt! Het kan in $|\psi_1\rangle$ of $|\psi_2\rangle$ zitten... Dan hebben we te maken met de kwantumstatistische fysica zoals aangegeven in het begin van dit hoofdstuk. In het bijzonder geldt dat in thermisch evenwicht we wel de kansen kennen dat het systeem zit in een energie-eigentoestand $|\varphi_n\rangle$ die energie E_n heeft, namelijk $p_n = \exp\{-E_n/(k_B T)\}$.

Hiermee construeren we dan een dichtheidsmatrix die met deze statistische verdeling rekening houdt:

$$\hat{\rho} = \sum_n p_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| \tag{9.8}$$

$$\Rightarrow \quad \hat{\rho}_{th} = \sum_n e^{-E_n/(k_B T)} |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| \tag{9.9}$$

Het onderschriftje 'th' wijst er op dat we thermisch evenwicht veronderstellen, en daarmee ook een bepaalde vorm voor de verdeling p_n. Merk op dat deze dichtheidsmatrix hermitisch is voor p_n reëel, immers:

$$\hat{\rho}^\dagger = \sum_n p_n^* |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| \tag{9.10}$$

Wat wordt nu het spoor van de dichtheidsmatrix voor thermisch evenwicht? Aangezien 'het spoor nemen' een lineair proces is, kunnen we het in de som binnenbrengen

$$\mathrm{Tr}[\hat{\rho}_{th}] = \sum_n e^{-E_n/(k_B T)} \mathrm{Tr}[|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|] \tag{9.11}$$

Nu is $\mathrm{Tr}[|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|] = 1$ terug het spoor van een dichtheidsmatrix van een pure toestand, die gelijk is aan één voor genormeerde basistoestanden. Dus is

$$\mathrm{Tr}[\hat{\rho}_{th}] = \sum_n e^{-E_n/(k_B T)} = \mathcal{Z}. \tag{9.12}$$

Het spoor van $\hat{\rho}_{th}$ is niets anders dan onze oude bekende de toestandssom! Hieruit kunnen we thermodynamische grootheden berekenen zoals de vrije energie $F = k_B T \ln \mathcal{Z}$.

En wat wordt het spoor van $\hat{\rho}_{th}\hat{A}$? Definieer

$$\left\langle\left\langle \hat{A} \right\rangle\right\rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \mathrm{Tr}[\hat{\rho}_{th}\hat{A}], \tag{9.13}$$

wat zich laat uitwerken tot

$$\begin{aligned} \left\langle\left\langle \hat{A} \right\rangle\right\rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_n e^{-E_n/(k_B T)} \mathrm{Tr}[|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\hat{A}] \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_n e^{-E_n/(k_B T)} \langle\varphi_n|\hat{A}|\varphi_n\rangle \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_n e^{-E_n/(k_B T)} \left\langle \hat{A} \right\rangle_n . \end{aligned} \tag{9.14}$$

Dit is de statistische uitmiddeling over de mogelijke uitkomsten van het experiment (de waarden $\left\langle \hat{A} \right\rangle_n$ die de observabele kan aannemen), gewogen met de statistische kansverdeling (genormeerde met de toestandssom). Het is een 'dubbele' uitmiddeling : we maken een statistische uitmiddeling over verwarchtingswaarden, die zelf een onbepaaldheid door kwantummechanica bevatten. De onbepaaldheid hier is dus niet enkel kwantummechanisch, maar wordt mee veroorzaakt door onze 'klassieke statistische fysica'-onwetendheid over in welke microtoestand het systeem zich precies bevindt. Deze dubbele uitmiddeling geven we aan met de dubbele haakjes van 'kwantumstatistische verwachtingswaarden'.

9.2.3 Entropie

Entropie is een maat voor ontbrekende informatie. Als we niet weten welke microtoestand precies verwezenlijkt is, dan verzamelen we alle mogelijke kandidaten in een verzameling of ensemble, en het aantal microtoestanden daarin bepaalt de entropie. Maar nu wordt het moeilijk om toestanden te tellen, het zijn er altijd overaftelbaar veel in een complexe vectorruimte. We zouden dus in de problemen komen met de Boltzmann definitie van entropie. Dan maar Shannon's definitie, die voor klassieke systemen toch Boltzmann bevat. De Shannon entropie is

$$S = -k_B \sum_n p_n \log(p_n) \tag{9.15}$$

als p_n de kansverdeling voor basistoestanden $|\varphi_n\rangle$. Aangezien $\hat{\rho} = \sum_n p_n |\varphi_n\rangle \langle\varphi_n|$ is ook

$$p_n = \langle\varphi_n| \hat{\rho} |\varphi_n\rangle , \tag{9.16}$$

en vermits $\langle\varphi_n|\varphi_m\rangle = \delta_{nm}$ is $\langle\varphi_n| \hat{\rho} |\varphi_m\rangle = 0$. Definiëren we

$$S = -k_B \operatorname{Tr}[\hat{\rho} \log \hat{\rho}], \tag{9.17}$$

dan bekomen we opnieuw de Shannon entropie:

$$\begin{aligned} \operatorname{Tr}[\hat{\rho} \log \hat{\rho}] &= \sum_n \langle\varphi_n| \hat{\rho} \log \hat{\rho} |\varphi_n\rangle \\ &= \sum_n \langle\varphi_n| \hat{\rho} |\varphi_n\rangle \langle\varphi_n| \log \hat{\rho} |\varphi_n\rangle , \end{aligned} \tag{9.18}$$

waarbij de laatste gelijkheid geldt omdat $\hat{\rho}$ diagonaal is in de gekozen basiskets,

$$(\rho) = \begin{pmatrix} p_1 & 0 & \\ 0 & p_2 & \\ & & \ddots \end{pmatrix} \tag{9.19}$$

Het logaritme van een diagonale matrix is de matrix met het logaritme van de diagonaal-elementen:

$$(\log \rho) = \begin{pmatrix} \log(p_1) & 0 & \\ 0 & \log(p_2) & \\ & & \ddots \end{pmatrix} \tag{9.20}$$

zodat inderdaad geldt dat

$$\mathrm{Tr}[\hat{\rho}\log\hat{\rho}] = \sum_n p_n \log(p_n). \tag{9.21}$$

Definitie (9.17) geldt echter ook in elke andere basis; opnieuw omdat het spoor invariant is onder unitaire transformaties.

9.3 Voorbeelden voor een spin-1/2 systeem

De kansverdeling p_n hoeft helemaal geen thermische verdeling te zijn, niet alle systemen zijn in thermisch evenwicht. De oorzaak van onze onwetendheid over de toestand van het systeem kan andere oorzaken hebben dan de interactie met het thermisch bad. Hier bekijken we het ondertussen vertrouwd voorbeeld van een Stern-Gerlach apparaat dat spin-1/2 atomen kan klaarmaken in een van twee toestanden, $|\uparrow\rangle$ en $|\downarrow\rangle$. Gebruiken we deze twee toestand als een basis, dan is de dichtheidsmatrix

$$\rho = \begin{pmatrix} \langle\uparrow|\,\hat{\rho}\,|\uparrow\rangle & \langle\uparrow|\,\hat{\rho}\,|\downarrow\rangle \\ \langle\downarrow|\,\hat{\rho}\,|\uparrow\rangle & \langle\downarrow|\,\hat{\rho}\,|\downarrow\rangle \end{pmatrix} \tag{9.22}$$

Geval 1 – Stel dat we met zekerheid weten dat de atomen in de bundel geprepareerd zijn in de $|\uparrow\rangle$ toestand. Bijvoorbeeld omdat ze door een op-filter komen. Dan hebben we te maken met een pure toestand en is de dichtheidsmatrix-operator:

$$\hat{\rho}_1 = 100\%\ \ |\uparrow\rangle\langle\uparrow| + 0\%\ \ |\downarrow\rangle\langle\downarrow| \tag{9.23}$$

Hiermee is de matrix zelf

$$\rho_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{9.24}$$

Er is geen ontbrekende informatie, de Shannon-entropie is nul:

$$\mathrm{Tr}\,[\rho_1 \log(\rho_1)] = 1\log(1) + 0\log(0) = 0. \tag{9.25}$$

(voor de laatste term gebruik je best de regel van l'hopital om $\lim_{\delta\to 0}\delta\log\delta$ uit te werken). Toch zou je de uitkomst van een experiment met een geroteerde Stern-Gerlach filter (bvb. voor de $|\longrightarrow\rangle$ toestand) niet met zekerheid kunnen voorspellen, de kwantummechanische onbepaaldheid valt niet uit te roeien.

Geval 2 – Nu mengen we een bundel $|\uparrow\rangle$ atomen met een bundel $|\downarrow\rangle$ atomen, 50/50. De atomen in de bundel hebben een 50% kans om in de $|\uparrow\rangle$ toestand te zijn en een 50% kans om in de $|\downarrow\rangle$ toestand te zijn. Dit heeft niets te maken met kwantummechanische onbepaaldheid, enkel met het klassiek opmengen van twee bundels atomen waarbij we niet bijhouden welk atoom waar in de mengeling zit, ondanks dat we dat in principe zouden kunnen. Dan is voor dit geval 2:

$$\hat{\rho}_2 = 50\%\ \ |\uparrow\rangle\langle\uparrow| + 50\%\ \ |\downarrow\rangle\langle\downarrow| \tag{9.26}$$

Werk je hiervan de bijbehorende matrix uit, dan vindt je:

$$\rho_1 = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix} \tag{9.27}$$

Hiermee is ook

$$\log \rho_1 = \begin{pmatrix} \log(1/2) & 0 \\ 0 & \log(1/2) \end{pmatrix} \tag{9.28}$$

waarmee $S = k_B \log(2)$. Er is ontbrekende informatie in de klassieke zin. Dit komt bovenop de kwantummechanische onbepaaldheid: stuur je deze gemengde bundel door de gedraaide Stern-Gerlach filter (bvb. voor de $|\longrightarrow\rangle$ toestand), dan kan je de uitkomst nog steeds niet voorspellen.

Geval 3 – Nu gaan we terug naar zekerheid: we weten 100% zeker dat de atomen in de bundel in de toestand

$$|\longrightarrow\rangle = (|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)/\sqrt{2}. \tag{9.29}$$

Nu kunnen we wél met zekerheid voorspellen wat de meting met de gedraaide Stern-Gerlach filter zal zijn: met 100% zekerheid komen de atomen door de $|\longrightarrow\rangle$ filter. Dat verschilt van geval 2! We hebben terug een pure toestand, alleen niet in een basistoestand, zodat de dichtheidsmatrix

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_3 &= |\longrightarrow\rangle\langle\longrightarrow| && (9.30) \\ &= \frac{1}{2}(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)(\langle\uparrow| + \langle\downarrow|) && (9.31) \end{aligned}$$

niet diagonaal is in de $|\uparrow\rangle$,$|\downarrow\rangle$ basis. Uitrekenen van deze matrix geeft:

$$\rho_3 = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \tag{9.32}$$

Om het logaritme van een matrix, zoals $\log(\rho_3)$, uit te rekenen moet je eerst transformeren naar een basis waarin de matrix diagonaal is. In die basis hebben we een pure toestand, dus Shannon-entropie nul. Dat verschilt weerom van geval 2!

Toch kan een meting aan de hand van een $|\uparrow\rangle$-filter geen onderscheid maken tussen geval 2 en 3. De observabele die met zo'n meting overeenkomt noteren we hier $\hat{A}$. De filter laat $|\uparrow\rangle$ door, dus $\hat{A}|\uparrow\rangle = |\uparrow\rangle$. De filter laat $|\downarrow\rangle$ niet door, zodat $\hat{A}|\downarrow\rangle = 0$. Dus is de matrix voor $\hat{A}$ in de $|\uparrow\rangle$,$|\downarrow\rangle$ basis.gegeven door

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{9.33}$$

Het verwacht aantal atomen dat door de $|\uparrow\rangle$-filter komt voor geval 3 is

$$\begin{aligned} \left\langle\left\langle \hat{A} \right\rangle\right\rangle_{\text{geval 3}} &= \mathrm{Tr}\left[\hat{\rho}_3 \hat{A}\right] \\ &= \mathrm{Tr}\left[\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}\right] \\ &= \mathrm{Tr}\left[\begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix}\right] = 1/2, \end{aligned} \tag{9.34}$$

d.w.z. de helft van het totaal aantal atomen in de bundel. Het verwacht aantal atomen voor geval 2 is

$$\begin{aligned}\left\langle\left\langle\hat{A}\right\rangle\right\rangle_{\text{geval 3}} &= \mathrm{Tr}\left[\hat{\rho}_2\hat{A}\right] \\ &= \mathrm{Tr}\left[\begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}\right] \\ &= \mathrm{Tr}\left[\begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}\right] = 1/2, \end{aligned} \tag{9.35}$$

d.w.z. ook de helft van het totaal aantal atomen. Echter, in geval 2 is deze kans enkel te wijten aan de statistische onbepaaldheid, terwijl in geval 3 deze kans te wijten is aan de kwantummechanische onbepaaldheid.

Geval 4 – Beschouw een oventje met spin-1/2 atomen in thermisch evenwicht bij temperatuur T, in een magnetisch veld evenwijdig aan de z-richting. Dan zijn er twee energie-eigentoestanden, $|\uparrow\rangle$ met $E_\uparrow$ en $|\downarrow\rangle$ met $E_\downarrow$ (het energieverschil is de Zeeman-splitting). Prikken we een gat in de oven, zodat er een bundel atomen aan ontsnapt. Deze bundel heeft dan als dichtheidsmatrix

$$\rho_4 = \begin{pmatrix} e^{-E_\uparrow/(k_BT)} & 0 \\ 0 & e^{-E_\downarrow/(k_BT)} \end{pmatrix} \tag{9.36}$$

waarin de thermische verdeling voorkomt. Zoals we zagen in gevallen 1-3, kom je bundels atomen niet alleen maar in thermisch evenwicht tegen, deze dichtheidsmatrix ziet er weerom anders uit dan de eerste drie en kan door metingen van de anderen onderscheiden worden.

9.4 Von Neumann of kwantum-Liouville vergelijking

Ook de tijdsevolutie van het systeem kunnen we beschouwen vanuit het standpunt van dichtheidsmatrices. Dit is opnieuw nuttig wanneer er behalve de kwantum-onbepaaldheid ook statistische onzekerheid is. Nu hebben we geen (Schrödinger)vergelijking voor $|\psi\rangle$ nodig, maar een vergelijking voor $\hat{\rho}$. We zoeken die voor een algemene (niet-pure) dichtheidsmatrix $\hat{\rho} = \sum_n p_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|$ door er de tijdsafgeleide van te nemen

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} = \sum_n p_n \left(\frac{\partial}{\partial t}|\varphi_n\rangle\right)\langle\varphi_n| + \sum_n p_n |\varphi_n\rangle\left(\frac{\partial}{\partial t}\langle\varphi_n|\right) \tag{9.37}$$

Merk op dat we hier de tijdsevolutie van p_n, i.e. de term met $\partial p_n/\partial t$, hebben verwaarloosd. Je kan die achteraf bij ons eindresultaat nog optellen moest dat nodig zijn. Dat de kansverdeling niet verandert, betekent dat we met adiabatische processen werken.

Om verder te gaan gebruiken we het Schrödingerbeeld voor de evolutie van de kets,

$$\frac{\partial}{\partial t}|\varphi_n\rangle = \frac{1}{i\hbar}\hat{H}|\varphi_n\rangle, \tag{9.38}$$

waarin $\hat{H}$ de Hamiltoniaan is. Je ziet dat het weerom gemakkelijk is om met energie-eigenkets (de eigentoestanden van de Hamiltoniaan) te werken. Maar dat hoeft niet, we gaan verder zonder die specificatie. Hermitische toevoeging van bovenstaande vergelijking vertelt ons hoe de bra evolueert:

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\varphi_n| = -\frac{1}{i\hbar}\langle\varphi_n|\hat{H}^\dagger. \tag{9.39}$$

Aangezien de Hamiltoniaan hermitisch is, mag de 'dagger' weggelaten worden. Vullen we deze resultaten in de vergelijking voor de tijdsevolutie van $\hat{\rho}$ in, dan vinden we

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} &= \sum_n p_n\left(\frac{1}{i\hbar}\hat{H}|\varphi_n\rangle\right)\langle\varphi_n| + \sum_n p_n|\varphi_n\rangle\left(-\frac{1}{i\hbar}\langle\varphi_n|\hat{H}\right)\\ &= \frac{1}{i\hbar}\hat{H}\sum_n p_n|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| - \frac{1}{i\hbar}\sum_n p_n|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\hat{H}\\ &= \frac{1}{i\hbar}\left[\hat{H},\sum_n p_n|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\right]\end{aligned} \tag{9.40}$$

De operator naast in de commutator is de dichtheidsmatrix zelf. Dus geldt

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} = \left[\hat{H},\hat{\rho}\right] \tag{9.41}$$

Deze vergelijking is gekend als de **kwantum-Liouville vergelijking**, want het is de kwantummechanische veralgemening van de Liouville vergelijking voor de klassieke dichtheid in de faseruimte. De vergelijking werd afgeleid door Von Neumann, zodat een andere naam ervoor de **Von Neumann vergelijking** is voor $\hat{\rho}$, in het Schrödingerbeeld.

Verwar deze niet met de Heisenbergvergelijking waar ze op lijkt! Er is een tekenverschil met de Heisenbergvergelijking voor operatoren (de observabelen). De dichtheidsmatrix 'veralgemeent' de kets, niet de observabelen.

9.5 Tijdsevolutie van kwantumstatistische verwachtingswaarden

Nu we weten hoe de dichtheidsmatrix evolueert in de tijd, kunnen we ook nagaan hoe kwantumstatistische verwachtingswaarden evolueren. Hiertoe berekenen we

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\left\langle\left\langle\hat{A}\right\rangle\right\rangle &= \frac{\partial}{\partial t}\mathrm{Tr}\left[\hat{\rho}\hat{A}\right]\\ &= \mathrm{Tr}\left[\left(\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}\right)\hat{A}\right] + \mathrm{Tr}\left[\hat{\rho}\left(\frac{\partial}{\partial t}\hat{A}\right)\right]\end{aligned} \tag{9.42}$$

We werken nog steeds in het Schrödingerbeeld, zodat $\partial\hat{A}/\partial t$ enkel verschilt van nul als $\hat{A}$ expliciet tijdsafhankelijk is, zoals een elektrisch veld dat we inschakelen. In dat geval is per definitie

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\langle\left\langle\hat{A}\right\rangle\right\rangle = \mathrm{Tr}\left[\left(\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}\right)\hat{A}\right] + \left\langle\left\langle\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right\rangle\right\rangle \tag{9.43}$$

In wat volgt nemen we deze extra tijdsafhankelijke term $\left\langle\left\langle \partial\hat{A}/\partial t\right\rangle\right\rangle$ niet verder mee, je kan die als je wil bij de eindvergelijking die we bekomen terug optellen. Voor de eerste term gebruiken we de Von Neumann vergelijking, zodat er komt

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\langle\left\langle \hat{A}\right\rangle\right\rangle = \mathrm{Tr}\left\{\frac{1}{i\hbar}\left[\hat{H},\hat{\rho}\right]\hat{A}\right\} \tag{9.44}$$

Om dit verder uit te werken hebben we een eigenschap nodig van het spoor, namelijk dat bij het nemen van het spoor van een produkt van operatoren, deze operatoren cyclisch gepermuteerd mogen worden

$$\mathrm{Tr}\left[\hat{A}\hat{B}\hat{C}\right] = \mathrm{Tr}\left[\hat{B}\hat{C}\hat{A}\right] = \mathrm{Tr}\left[\hat{C}\hat{A}\hat{B}\right] \tag{9.45}$$

Bewijs: We bewijzen deze eigenschap door een volledige, orthonormale basis te gebruiken om het spoor uit te schrijven als

$$\mathrm{Tr}\left[\hat{A}\hat{B}\hat{C}\right] = \sum_n \langle\phi_n|\,\hat{A}\hat{B}\hat{C}\,|\phi_n\rangle \tag{9.46}$$

Tussen de operatoren in plaatsen we eenheidsontbindingen:

$$\mathrm{Tr}\left[\hat{A}\hat{B}\hat{C}\right] = \sum_{n,m,p} \langle\phi_n|\,\hat{A}\,|\phi_m\rangle\,\langle\phi_m|\,\hat{B}\,|\phi_p\rangle\,\langle\phi_p|\,\hat{C}\,|\phi_n\rangle \tag{9.47}$$

Nu mogen we de boel cyclisch ronddraaien (als we maar dezelfde volgorde aanhouden), want we hebben een produkt van drie complexe getallen en dat commuteert:

$$\mathrm{Tr}\left[\hat{A}\hat{B}\hat{C}\right] = \sum_{n,m,p} \langle\phi_m|\,\hat{B}\,|\phi_p\rangle\,\langle\phi_p|\,\hat{C}\,|\phi_n\rangle\,\langle\phi_n|\,\hat{A}\,|\phi_m\rangle \tag{9.48}$$

We halen vervolgens de eenheidsontbindingen met p en n sommatieindex weg:

$$\mathrm{Tr}\left[\hat{A}\hat{B}\hat{C}\right] = \sum_m \langle\phi_m|\,\hat{B}\hat{C}\hat{A}\,|\phi_m\rangle = \mathrm{Tr}\left[\hat{B}\hat{C}\hat{A}\right] \tag{9.49}$$

en voila! Bewijs rond.

Terug naar de berekening, we werken verder vanaf uitdrukking (9.45) door eerst de commutator uit te schrijven,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}\left\langle\left\langle \hat{A}\right\rangle\right\rangle &= \mathrm{Tr}\left[\frac{1}{i\hbar}\left(\hat{H}\hat{\rho}-\hat{\rho}\hat{H}\right)\hat{A}\right] \\
&= \mathrm{Tr}\left[\frac{1}{i\hbar}\left(\hat{H}\hat{\rho}\hat{A}-\hat{\rho}\hat{H}\hat{A}\right)\right] \\
&= \frac{1}{i\hbar}\mathrm{Tr}\left[\hat{H}\hat{\rho}\hat{A}\right] - \frac{1}{i\hbar}\mathrm{Tr}\left[\hat{\rho}\hat{H}\hat{A}\right]
\end{aligned} \tag{9.50}$$

Nu gebruiken we de net bewezen eigenschap van het spoor, in de eerste term: $\mathrm{Tr}\left[\hat{H}\hat{\rho}\hat{A}\right] = \mathrm{Tr}\left[\hat{\rho}\hat{A}\hat{H}\right]$, zodat

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}\left\langle\left\langle \hat{A}\right\rangle\right\rangle &= \frac{1}{i\hbar}\mathrm{Tr}\left[\hat{\rho}\hat{A}\hat{H}\right] - \frac{1}{i\hbar}\mathrm{Tr}\left[\hat{\rho}\hat{H}\hat{A}\right] \\
&= \frac{1}{i\hbar}\mathrm{Tr}\left[\hat{\rho}\left(\hat{A}\hat{H}-\hat{H}\hat{A}\right)\right] \\
&= \frac{1}{i\hbar}\mathrm{Tr}\left\{\hat{\rho}\left[\hat{A},\hat{H}\right]\right\}
\end{aligned} \tag{9.51}$$

De eerste term is zelf ook een kwantumstatistisch verwachtingswaarde! Hieruit vinden we de eindvergelijking voor de tijdsevolutie van kwantumstatistische verwachtingswaarden

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\langle\left\langle\hat{A}\right\rangle\right\rangle = \frac{1}{i\hbar}\left\langle\left\langle\left[\hat{A},\hat{H}\right]\right\rangle\right\rangle \tag{9.52}$$

Als we een pure toestand beschouwen, hebben we enkel de kwantummiddeling en staat hier niets anders dan de kwantum-verwachtingswaarde van de Heisenbergvergelijking (ook gekend als Ehrenfestvergelijking). We zien dat we ook een Ehrenfest-type vergelijking bekomen door de kwantum*statistische* verwachtingswaarde te nemen van de Heisenbergvergelijking.

Deel III

Een andere kijk: padintegralen

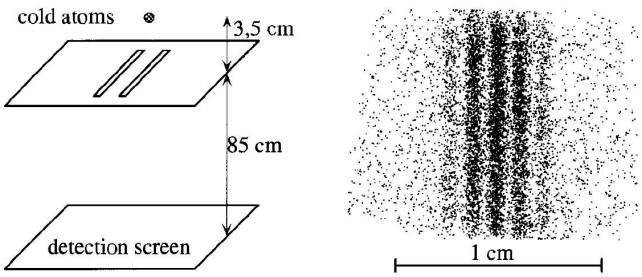
Hoofdstuk 10

Feynman padintegralen

> To have his path made clear for him is the aspiration of every human being in our beclouded and tempestuous existence. – Joseph Conrad

10.1 Stern-Gerlach of tweespleten-experiment

We hebben de mathematische structuur van de kwantummechanica blootgelegd aan de hand van het Stern-Gerlach experiment. Hiermee bepaalden we toestanden als elementen in een vectorruimte, en apparaten als operatoren die ageren op de toestanden uit deze vectorruimte. Een apparaat dat niets doet, laat de toestand nog altijd evolueren in de tijd, waaruit we kwantumdynamica afleidden. Bij de Stern-Gerlach filters bleef er evenwel één mysterieuze stap: we hebben gesteld dat de toestand abrupt geprojecteerd wordt op één van de eigentoestanden van de filter. De 'meting' verandert de toestand op een manier die niet beschreven kan worden door de unitaire tijdsevolutieoperator, en verplicht ons om een apart postulaat in te voeren: "*Bij een meting wordt de toestandsvector geprojecteerd wordt op een eigentoestand van het apparaat; welke eigentoestand dat is wordt bepaald door een kansverdeling, met kans evenredig aan de lengte van de projectie modulo kwadraat.*"
Er blijft onduidelijkheid wat er precies gebeurt tijdens die meting. We kunnen er ons van af maken door te zeggen dat de tijdsevolutieoperator nog steeds geldig zou blijven als we maar de volledige tijdsevolutieoperator opstellen, niet alleen voor het atoom maar voor het ganse apparaat. Niemand kan dat, en dus zijn we (voorlopig) van de vraag af. Maar het blijft een enigszins onbevredigend antwoord. Het mysterie van de meting leidt ons ook naar heel wat donkere filosofische moerassen. Sommige filosofen beweren dat het bewustzijn van experimentator die kiest om een bepaalde meting uit te voeren, de werkelijkheid vorm geeft, en dat daarom de werkelijkheid ondergeschikt is aan ons menselijk bewustzijn – maar dat is een stelling die ik, en ik vermoed de meeste kwantumfysici, niet aanhangen. Kwantumfysica was al actief lang voordat er leven was.



Het tweespleten experiment zoals uitgevoerd met neon atomen door Shimizu et al. (Phys.Rev.A 46, R17 (1992), uit Basdevant&Dalibard, Quantum Mechanics, Springer-Verlag, Berlin, 2002)

In dit hoofdstuk gaan we vertrekken vanuit een ander experiment om de kwantummechanica op te bouwen: het tweespleten experiment. Laten we nog even het experiment ter herinnering brengen: deeltjes (fotonen, of elektronen, of atomen) worden naar een plaat geschoten waarin twee gaten zijn waar ze door kunnen, en daarna worden de impacts van de deeltjes op een scherm achter de plaat opgetekend. Om tot een plaats op het scherm te geraken zijn er dus twee alternatieven: door gat A_1 of door gat nummer A_2. De transitiekans om in een tijd T vanuit de startpositie x_0 tot een bepaalde eindpositie x_T op het scherm te raken voldeed dan aan de volgende postulaten:

1. De transitiewaarschijnlijkheid P is gegeven door de modulus kwadraat van een complex getal dat we de waarschijnlijkheidsamplitudo (of kortweg amplitudo) ϕ noemen:
$$P = |\phi|^2 . \tag{10.1}$$

2. Wanneer een gebeurtenis via twee alternatieven kan plaatsvinden, dan is de amplitudo gegeven door de som van de amplitudos van de afzondelijke alternatieven: $\phi = \phi_1 + \phi_2$. Interferentie kan plaatsvinden aangezien
$$P = |\phi_1 + \phi_2|^2 \tag{10.2}$$
kruistermen bevat. Dit is het **superpositiebeginsel**.

3. Wanneer een experiment wordt uitgevoerd dat achterhaalt welke van de alternatieven gevolgd werd, dan is de kans gegeven door de som van de aparte kansen $P_1 = |\phi_1|^2$ en $P_2 = |\phi_2|^2$, met andere woorden
$$P = P_1 + P_2 = |\phi_1|^2 + |\phi_2|^2 . \tag{10.3}$$
Interferentie gaat verloren.

10.2 Som over paden

Nu kan een snuggere student, laten we hem Richard F. noemen, vragen wat er van onze postulaten moet worden als er niet twee alternatieven zijn, maar drie. Drie gaten in de plaat. Het antwoord is duidelijk: dan hebben we voor elk

alternatief een amplitudo ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 te bepalen, en is de totale amplitudo een som van deze drie $\phi = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3$. Niet van zijn stuk gebracht, gaat Richard F. door, en vraagt wat er gebeurt als er nog meer gaten zijn, vier, vijf, tien? We mogen ons ongeduld niet verliezen met deze student, en antwoorden op rustige toon dat het wel vanzelfsprekend is dat je dan gewoon sommeert over alle gaten.

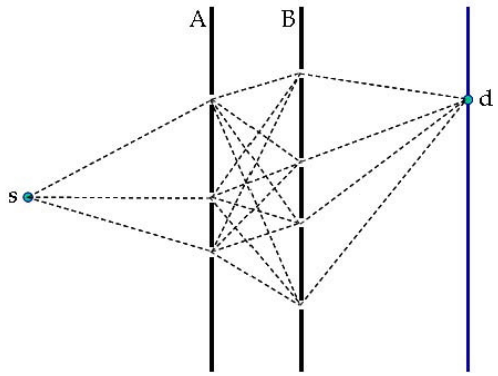
We kunnen dat netjes opschrijven in Dirac notatie: herinner je dat we een bracket $\langle a|b\rangle$ lezen als "de amplitudo dat een deeltje dat vertrekt in toestand $|b\rangle$ aankomt in toestand $|a\rangle$. Dus als ϕ_j de amplitudo is om van de start $\mathbf{s}$ naar het gat nummer j in $\mathbf{x}_j$ te gaan, en dan van $\mathbf{x}_j$ naar het de eindbestemming $\mathbf{d}$, dan kunnen we die amplitudo schrijven als

$$\phi_j = \langle \mathbf{d}|\mathbf{x}_j\rangle \langle \mathbf{x}_j|\mathbf{s}\rangle$$

Dan is

$$\phi = \langle \mathbf{d}|\mathbf{s}\rangle = \sum_j \langle \mathbf{d}|\mathbf{x}_j\rangle \langle \mathbf{x}_j|\mathbf{s}\rangle = \sum_j \phi_j$$

waarbij j loopt over alle gaten. Voor ons simpele geval met 2 gaten hebben we weerom $\phi = \phi_1 + \phi_2$ om in $P = |\phi|^2$ te gebruiken.



Richard F. is al direct klaar met een volgende vraag: "Ja, maar wat als we een tweede scherm met gaten achter het eerste scherm plaatsen"? Wel, dan hebben we natuurlijk meer alternatieven, met samengestelde amplitudos om van de start naar gat nummer j te gaan in scherm A, dan naar gat nummer k in scherm B,

$$\phi_{j,k} = \langle \mathbf{d}|\mathbf{x}_j(\mathrm{A})\rangle \langle \mathbf{x}_j(\mathrm{A})|\mathbf{x}_k(\mathrm{B})\rangle \langle \mathbf{x}_k(\mathrm{B})|\mathbf{s}\rangle$$

en natuurlijk moeten we over al die alternatieven sommeren,

$$\phi = \sum_j \sum_k \phi_{j,k}.$$

Maar ook dit antwoord is niet genoeg voor Richard F., hij blijft maar vragen stellen: "Wat als je een derde, vierde, enz. scherm plaatst? En wat als ik een scherm plaats waar ik oneindig veel gaatjes in boor, zoveel dat het scherm eigenlijk helemaal weggeboord is, en er eigenlijk geen scherm meer is? En dan heel veel van die schermen die er niet meer zijn, achter elkaar zou zetten?".

We zien al waar dit naartoe gaat – zelfs als er geen schermen zijn, dan nog kunnen we de amplitudo opdat een deeltje van **s** naar **d** gaat, schrijven als een som over alternatieve paden. De totale amplitudo is dan

$$\phi = \sum_{\substack{\text{paden van} \\ s \text{ naar } d}} \phi(\text{pad}) \tag{10.4}$$

Dat is gemakkelijker neergeschreven dan uitgerekend. Hoe moeten we een som over alle paden nemen? En welke amplitudo moeten we toekennen aan een specifiek pad?

Voor de eerste vraag volgt Feynman de manier van Newton, Leibnitz en Wiener: benader een pad door een opeenvolging van kleine rechte segmentjes, doe de berekening, en neem dan de limiet van oneindig veel infinitesimale segmentjes. Net zoals in het verhaal hierboven. Maak N schermen, en beschrijf een pad $\mathbf{x}(t)$ voor $t = 0$ naar $t = T$ door de posities $\{\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, ..., \mathbf{x}_j, ..., \mathbf{x}_N\}$ die het moet volgen doorheen de N schermen. In plaats van schermen kunnen we ook de tijd opdelen in N 'frames' alsof we het deeltje onder stroboscooplicht bekijken, met stoboscoopflitsen op tijdstippen $t_j = j\Delta t$ met $\Delta t = T/N$. Dan is $x_j = x(t_j)$.

De amplitudo van een specifiek pad kunnen we dan benaderen door

$$\phi(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, ..., \mathbf{x}_j, ..., \mathbf{x}_N) = \langle \mathbf{x}_N | \mathbf{x}_{N-1} \rangle ... \langle \mathbf{x}_2 | \mathbf{x}_1 \rangle \langle \mathbf{x}_1 | \mathbf{x}_0 \rangle \tag{10.5}$$

En de som over alle paden wordt dan

$$\phi = \sum_{\mathbf{x}_N} ... \sum_{\mathbf{x}_2} \sum_{\mathbf{x}_1} \phi(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, ..., \mathbf{x}_j, ..., \mathbf{x}_N) \tag{10.6}$$

Als elk scherm oneindig veel gaatjes heeft, dan worden de sommen integralen over alle posities. En als we dan heel veel schermen nemen, is

$$\phi = \lim_{N \to \infty} \left[\left(\prod_{j=1}^{N} \int d\mathbf{x}_j \right) \phi(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, ..., \mathbf{x}_j, ..., \mathbf{x}_N) \right] \tag{10.7}$$

Dit is niets anders dan de veralgemening van bovenstaande postulaten naar veel schermen met zoveel gaatjes dat de schermen er niet meer zijn.

10.3 amplitudo van een pad

10.3.1 Actiefunctionaal

Nu hebben we min of meer duidelijk gemaakt wat we met een som over paden bedoelen. Daarmee weten we hoe we de som moeten uitvoeren in het eerste 'padintegraal' postulaat van de kwantummechanica. Dan moeten we nog de amplitudo voor een pad vastleggen. Daarmee is het eerste Hiervoor geeft Feynman een duidelijk voorschrift, dat we aan ons lijstje van postulaten moeten toevoegen: de amplitudo voor pad $x(t)$ is $\exp\{-iS[\mathbf{x}(t)]/\hbar\}$ waarin

S de klassieke actiefunctionaal $S[\mathbf{x}(t)]$ langs dit pad. Herinner je dat de actiefunctionaal gegeven is door

$$S[\mathbf{x}(t)] = \int_0^T dt\ L(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}, t)$$

met L de Lagrangiaan, bijvoorbeeld grootmoeders huis-tuin-en-keuken Lagrangiaan $L(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}, t) = m\dot{\mathbf{x}}^2/2 - V(\mathbf{x})$. Elk pad, bvb. $\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_0 + \mathbf{v}t$ met $\mathbf{x}_0$ en $\mathbf{v}$ constanten, kan je dan invullen en er het gewicht van berekenen. Het hoeft niet het klassieke traject te zijn! In de klassieke mechanica is er maar 1 traject, maar in de kwantummechanica tellen alle paden mee.

Hiermee worden Feynman's postulaten voor de kwantummechanica:

- Superpositiebeginsel: wanneer een transitie via *meerdere* alternatieven kan plaatsvinden, dan is de amplitudo gegeven door de som van de amplitudos van de afzondelijke alternatieven.
- Het gewicht van een alternatief is $\exp\{-iS[\mathbf{x}(t)]/\hbar\}$ met S de actiefunctionaal langs het pad $\mathbf{x}(t)$ dat het alternatief beschrijft.

Dit enigszins bizarre voorschrift komt er opdat de klassieke mechanica vervat zou zitten in het nieuwe formalisme. Inderdaad, kwantumverschijnselen verdwijnen terug wanneer we werken in de limiet $\hbar \to 0$. In die limiet zal de fase $iS/\hbar$ heel sterk oscilleren: naburige paden zullen elkaar uitdoven. Enkel als de actiefunctionaal niet sterk verandert van een pad tot het naburig pad $\delta S = 0$, interfereren de fases constructief en blijft er een bijdrage bestaan. Maar, zoals je weet uit de klassieke mechanica, is het pad waarvoor $\delta S = 0$ de klassieke baan! Immers, $\delta S = 0 \Leftrightarrow$

$$\forall \delta\mathbf{x}(t) \text{ met } \delta\mathbf{x}(0) = 0 = \delta\mathbf{x}(T) : S[\mathbf{x}(t) + \delta\mathbf{x}(t)] - S[\mathbf{x}(t)] = 0.$$

Hierin is

$$S[\mathbf{x}(t) + \delta\mathbf{x}(t)] = S[\mathbf{x}(t)] + \int_0^T \left(\frac{\partial L(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}, t)}{\partial \mathbf{x}} \delta\mathbf{x}(t) + \frac{\partial L(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}, t)}{\partial \dot{\mathbf{x}}} \delta\dot{\mathbf{x}}(t) \right) dt$$

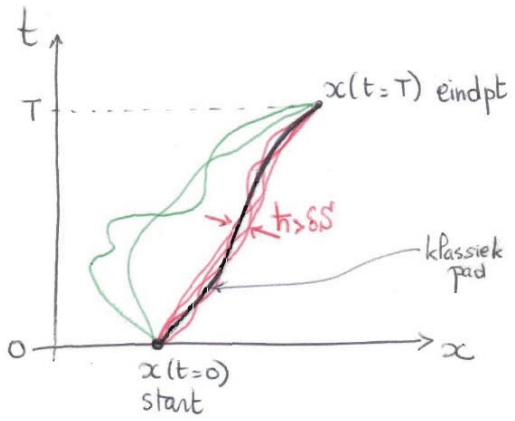
Aangezien $\delta\dot{\mathbf{x}}(t)dt = d(\delta\mathbf{x}(t))$ kunnen we de laatste term in de integraal partieel integreren, en vinden

$$\begin{aligned} S[\mathbf{x}(t) + \delta\mathbf{x}(t)] - S[\mathbf{x}(t)] &= \left. \frac{\partial L(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}, t)}{\partial \dot{\mathbf{x}}} \delta\mathbf{x}(t) \right|_{t=0}^{t=T} \\ &\quad + \int_0^T \left(\frac{\partial L(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}, t)}{\partial \mathbf{x}} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}, t)}{\partial \dot{\mathbf{x}}} \right) \delta\mathbf{x}(t) dt \end{aligned}$$

De rand-term valt weg aangezien $\delta\mathbf{x}(0) = 0 = \delta\mathbf{x}(T)$. Opdat $\delta S = 0$ voor alle $\delta\mathbf{x}(t)$ moet dan

$$\frac{\partial L(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}, t)}{\partial \mathbf{x}} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}, t)}{\partial \dot{\mathbf{x}}} = 0$$

en dit is precies de Euler-Lagrange bewegingsvergelijking die ons het klassieke pad oplevert!



In de kwantummechanica is het klassieke pad het enige dat de destructieve interferentie van de factor $e^{-iS/\hbar}$ overleeft. De groene paden, ver van het klassieke pad, zullen in het algemeen niet bijdragen tot de som over paden. De paden die meetellen in de constructieve interferentie, zijn precies die paden waarvoor δS van dezelfde orde is als $\hbar$ of kleiner (de rode bussel paden vlak in de buurt van het klassieke pad in bovenstaande figuur).

Merk op dat in het tweespleten experiment de deeltjes die naar het scherm gaan een heel kleine kinetische energie moeten hebben opdat $\delta S < \hbar$ zodat de paden die door de verschillende gaten gaan mee zouden tellen. Inderdaad, als de energie te groot wordt (impuls groot), dan wordt de onbepaaldheid op de plaats klein.

10.3.2 Stroboscoopversie van de actie

Als eerste opmerking, bemerk dat we nogal kort door de bocht zijn gegaan bij de vervanging van

$$\sum_{\mathbf{x}_N} ... \sum_{\mathbf{x}_2} \sum_{\mathbf{x}_1} \text{ door } \prod_{j=1}^{N} \int d\mathbf{x}_j. \tag{10.8}$$

De sommen zijn dimensieloos, de integralen zijn dat niet. We moeten, bij het omzetten van somen over boorgaten naar een integraal, eigenlijk $d\mathbf{x}$ nog delen door de grootte van de boorkop. Dat maken we laten allemaal concreet, voorlopig nemen we de integratiemaat mee door in

$$\phi(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, ..., \mathbf{x}_j, ..., \mathbf{x}_N) \propto \exp\left\{\frac{i}{\hbar} S_N(\mathbf{x}_0, ..., \mathbf{x}_N)\right\} \tag{10.9}$$

een evenredigheidsteken te gebruiken in plaats van een gelijkheidsteken.

Als tweede bemerking, zie je dat we in deze definitie een amplitudo nodig hebben die afhangt van de $N+1$ getallen $\{\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_N\}$ en we hebben in Feynman's tweede postulaat een voorschrift gegeven met een functionaal $S[\mathbf{x}(t)]$,

en niet met een functie $S_N(\mathbf{x}_0, ..., \mathbf{x}_N)$. We hebben nochtans zo'n functie nodig, want we willen eerst

$$\phi(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, ..., \mathbf{x}_j, ..., \mathbf{x}_N) \propto \exp\left\{\frac{i}{\hbar} S_N(\mathbf{x}_0, ..., \mathbf{x}_N)\right\} \tag{10.10}$$

integreren en dan pas de limiet $N \to \infty$ nemen. Het voorschrift is om het pad $\mathbf{x}(t)$ te benaderen door een pad dat stuksgewijze rechte stukjes bevat, namelijk de lineaire interpolatie door $\{\mathbf{x}_0, t_0\}, \{\mathbf{x}_1, t_1\}, .., \{\mathbf{x}_N, t_N\}$:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{x}}_N(t) \quad : &= \mathbf{x}_{j-1} + (t - t_{j-1}) \frac{\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_{j-1}}{t_j - t_{j-1}} \\ &\text{voor } t_{j-1} < t < t_j \end{aligned} \tag{10.11}$$

Dit is uniek bepaald door $(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, ..., \mathbf{x}_j, ..., \mathbf{x}_N)$. Hiermee kunnen we

$$S_N(\mathbf{x}_0, ..., \mathbf{x}_N) := S[\tilde{\mathbf{x}}_N(t)] \tag{10.12}$$

definiëren. Laat de klassieke actie inwerken op het interpolatiepad dat we uniek definiëren aan de hand van $\mathbf{x}_0, ..., \mathbf{x}_N$, zo hebben we een amplitudo die ook uniek vastligt door $\mathbf{x}_0, ..., \mathbf{x}_N$. Nu kunnen we de discretisatie (of 'time slicing') concreet uitvoeren. Je ziet bovendien dat $\tilde{\mathbf{x}}_N$ in de limiet $N \to \infty$ convergeert naar $\mathbf{x}(t)$, en dat S_N evenzeer convergeert naar S.

Voor onze huis-,tuin-en-keuken Lagrangiaan $L(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}, t) = m\dot{\mathbf{x}}^2/2 - V(\mathbf{x})$ vinden we

$$S_N(\mathbf{x}_0, ..., \mathbf{x}_N) = \int_0^T \left[\frac{m}{2}\left(\frac{d\tilde{\mathbf{x}}_N(t)}{dt}\right)^2 - V\left(\tilde{\mathbf{x}}_N(t)\right)\right] dt \tag{10.13}$$

Dit kunnen we opsplitsen in een som van N integralen,

$$S_N(\mathbf{x}_0, ..., \mathbf{x}_N) = \sum_{j=1}^{N} \int_{t_{j-1}}^{t_j} \left[\frac{m}{2}\left(\frac{d\tilde{\mathbf{x}}_N(t)}{dt}\right)^2 - V\left(\tilde{\mathbf{x}}_N(t)\right)\right] dt \tag{10.14}$$

Nu is, voor tijden $t_{j-1} < t < t_j$,

$$\frac{d\tilde{\mathbf{x}}_N(t)}{dt} = \frac{\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_{j-1}}{t_j - t_{j-1}} \tag{10.15}$$

waaruit

$$\int_{t_{j-1}}^{t_j} \frac{m}{2}\left(\frac{d\tilde{\mathbf{x}}_N(t)}{dt}\right)^2 dt = \frac{m}{2}\frac{(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_{j-1})^2}{t_j - t_{j-1}}. \tag{10.16}$$

Wanneer er genoeg stapjes zijn, dan geldt

$$\int_{t_{j-1}}^{t_j} V\left(\tilde{\mathbf{x}}_N(t)\right) dt \underset{N\to\infty}{\approx} V\left(\mathbf{x}_j\right)(t_j - t_{j-1}) \tag{10.17}$$

Hiermee is

$$S_N(\mathbf{x}_0, ..., \mathbf{x}_N) = \sum_{j=1}^{N} \left[\frac{m}{2}\frac{(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_{j-1})^2}{t_j - t_{j-1}} - V\left(\mathbf{x}_j\right)(t_j - t_{j-1})\right] \tag{10.18}$$

We kunnen de amplitudo voor het N-stroboscoop pad dan schrijven als

$$\phi(\mathbf{x}_0, ..., \mathbf{x}_N) \propto \prod_{j=1}^{N} \exp\left\{\frac{im}{2\hbar}\frac{(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_{j-1})^2}{t_j - t_{j-1}} - \frac{i}{\hbar}V(\mathbf{x}_j)(t_j - t_{j-1})\right\} \tag{10.19}$$

Terugkijkend naar (10.5), dan zien we dat we dit produkt kunnen interpreteren als een opeenvolging van stapjes, van $\mathbf{x}_{j-1}, t_{j-1}$ naar $\mathbf{x}_j, t_j$ enzovoort. Elk stapje draagt dan een factor

$$\langle \mathbf{x}_j t_j | \mathbf{x}_{j-1} t_{j-1} \rangle \propto \exp\left\{\frac{im}{2\hbar}\frac{(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_{j-1})^2}{t_j - t_{j-1}} - \frac{i}{\hbar}V(\mathbf{x}_j)(t_j - t_{j-1})\right\} \tag{10.20}$$

bij. Merk op dat we in de laatste term evenzeer $V(\mathbf{x}_{j-1})$ of $V((\mathbf{x}_{j-1} + \mathbf{x}_j)/2)$ hadden kunnen gebruiken, het eindresultaat zal hetzelfde geven (een beetje zoals bij de Stieltjesintegraal je mag kiezen welke functiewaarde je neemt in een intervalletje om de hoogte van rechthoek j vast te leggen). Voor ijkvelden moeten we hier voorzichtiger in zijn, maar dat valt buiten een inleiding over padintegralen.

10.4 De propagator

De ganse amplitudo kunnen we (volgens Feynmans *eerste* postulaat) schrijven als

$$\phi = \lim_{N\to\infty} \sum_{\mathbf{x}_{N-1}} ... \sum_{\mathbf{x}_2} \sum_{\mathbf{x}_1} \phi(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, ..., \mathbf{x}_j, ..., \mathbf{x}_N) \tag{10.21}$$

Hierin is $\mathbf{x}_0$ het startpunt en $\mathbf{x}_N$ het eindpunt. Dit is dus de amplitudo om van $\mathbf{x}_0$ te gaan naar $\mathbf{x}_N$ (in tijd T), via de tussenliggende posities $\mathbf{x}_j$ op tijden t_j. Volgens het Feynmans *tweede* postulaat voor de amplitudos van de afzonderlijke paden is dit

$$\phi = \lim_{N\to\infty} \left(\prod_{j=1}^{N-1} \int \frac{d\mathbf{x}_j}{A}\right) \left\{\prod_{j=1}^{N} \exp\left[\frac{im}{2\hbar}\frac{(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_{j-1})^2}{t_j - t_{j-1}} - \frac{i}{\hbar}V(\mathbf{x}_j)(t_j - t_{j-1})\right]\right\} \tag{10.22}$$

We hebben hier de evenredigheidsconstante A maar ingevuld om geen $\propto$ meer te moeten gebruiken. We kunnen het rechterlid schrijven in de notatie van Feynman,

$$\phi = \int \mathcal{D}\mathbf{x}(t) \ \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}S[\mathbf{x}(t)]\right\} \tag{10.23}$$

Hierin duidt $\int \mathcal{D}\mathbf{x}(t)$, met de calligrafische $\mathcal{D}$, de integratie over alle paden aan. Opnieuw $\exp\{-iS[\mathbf{x}(t)]/\hbar\}$ het gewicht van pad $\mathbf{x}(t)$. Dit is een verkorte notatie voor (10.22), de continuumversie van de uitdrukking (10.21) die we bekwamen aan de hand van platen met gaten.

Eén armtierig grieks letterje ϕ is niet zo duidelijk, als je wil aangeven dat je dit de amplitudo is om van $\mathbf{x}_0$ op tijdstip t_0 te gaan naar een eindpunt

$\mathbf{x}$ op tijdstip t. Daarvoor hebben we het symbool $K(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}_0 t_0)$, dat we de "*propagator*"van het deeltje noemen.

$$\boxed{K(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}_0 t_0) = \int \mathcal{D}\mathbf{x}(t) \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} S[\mathbf{x}(t)]\right\}} \tag{10.24}$$

De propagator kunnen we natuurlijk ook in bra-ket notatie schrijven als

$$K(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}_0 t_0) = \langle \mathbf{x}, t|\mathbf{x}_0 t_0\rangle \tag{10.25}$$

We hebben een basis van positiekets $|\mathbf{x}, t\rangle$ *op tijdstip* t, en een *ander* stel $|\mathbf{x}, t_0\rangle$. Met elke stroboscoopflits, of elke 'time-slice' hebben we een andere basis. Maar als de tijden samenvallen, dan krijgen we twee positie-eigenkets uit dezelfde basis, waarvoor $\langle \mathbf{x}, t_0|\mathbf{x}_0 t_0\rangle = \langle \mathbf{x}|\mathbf{x}_0\rangle = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)$. Dit kunnen we gebruiken om de evenredigheidsconstante A uit formule (10.22) te vinden! Een van de integraalrepresentaties van de deltafunctie is immers

$$\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) = \lim_{\Delta t \to 0} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\alpha \pi \Delta t}^3} \exp\left[-\frac{(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^2}{\alpha \Delta t}\right]\right\} \tag{10.26}$$

Hieruit vinden we dat

$$A = \sqrt{\frac{m}{2\pi i \hbar (t_j - t_{j-1})}}^3 \tag{10.27}$$

10.5 Terug naar Schrödingers golfmechanica

10.5.1 Golffuncties

We hebben deze versie van de kwantummechanica helemaal onafhankelijk van de voorgaande hoofdstukken opgesteld, om te benadrukken dat ze een alternatieve beschrijving is, en geen afgeleide beschrijving. Maar nu moeten we nog wel aantonen dat het geen andere kwantummechanica geeft! We gaan dit doen door de Schrödingervergelijking uit de padintegraal af te leiden. Golffuncties zijn toestandskets die we voorstellen in plaatsrepresentatie, dus

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \langle \mathbf{x}, t|\psi\rangle \tag{10.28}$$

We kunnen (zoals we al doen sinds het begin van de cursus), het streepje | vervangen door een eenheidsontbinding. Laten we de eenheid ontbinden in de basis van plaatskets op tijdstip t_0,

$$\hat{1} = \int d\mathbf{x}' \ |\mathbf{x}', t_0\rangle \langle \mathbf{x}', t_0| \tag{10.29}$$

Dan komt er

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \int d\mathbf{x}' \ \langle \mathbf{x}, t|\mathbf{x}', t_0\rangle \langle \mathbf{x}', t_0|\psi\rangle \tag{10.30}$$

of

$$\boxed{\psi(\mathbf{x}, t) = \int d\mathbf{x}' \ K(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}', t_0)\psi(\mathbf{x}', t_0)} \tag{10.31}$$

We zien dat de propagator een golffunctie op tijd t_0 transformeert in de golffunctie op tijdstip t. Dit is een integraaltransformatie, met de propagator als kern van de integraaltransformatie ("kern", vandaar K). Je kan dit ook omkeren: vanuit het standpunt van padintegralen, is een golffunctie niets anders dan de $\mathbf{x}, t$ afhankelijkheid van $K(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}', t_0)$, als je $\mathbf{x}', t_0$ vast houdt.

10.5.2 Schrödingervergelijking

Padintegralen beschrijven de evolutie van een golffunctie met een integraalvergelijking, terwijl Schrödinger dat doet met een differentiaalvergelijking. Er is een standaard truuk om integraalvergelijkingen om te zetten naar differentiaalvergelijkingen, en dat bestaat er in om een klein stapje te nemen. We bekijken

$$\psi(\mathbf{x}, t+\delta t) = \int d\mathbf{x}' K(\mathbf{x}, t+\delta t|\mathbf{x}', t)\psi(\mathbf{x}', t) \tag{10.32}$$

Op korte tijd zal een deeltje maar een kleine afstand $\delta\mathbf{x}$ afleggen. Dat zal zich ook vertalen in de padintegraal: de bijdragen van paden die grote bokkespongen afleggen zullen miniem zijn. Het is daarom slim om over te gaan op een nieuwe integratievariabele $\delta\mathbf{x}$ zodat $\mathbf{x}' = \mathbf{x} - \delta\mathbf{x}$. Er komt

$$\psi(\mathbf{x}, t+\delta t) = \int d(\delta\mathbf{x})\ K(\mathbf{x}, t+\delta t|\mathbf{x}-\delta\mathbf{x}, t)\psi(\mathbf{x}-\delta\mathbf{x}, t) \tag{10.33}$$

Nu gaan we de golffuncties expanderen in Taylorreeks in de kleine grootheden δt en $\delta\mathbf{x}$:

$$\begin{aligned}
\psi(\mathbf{x}, t) + \frac{\partial\psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t}\delta t \quad = \quad & \psi(\mathbf{x}, t)\int d(\delta\mathbf{x})\ K(\mathbf{x}, t+\delta t|\mathbf{x}-\delta\mathbf{x}, t) \\
& -\boldsymbol{\nabla}\psi(\mathbf{x}, t)\cdot\int d(\delta\mathbf{x})\ \delta\mathbf{x}\ K(\mathbf{x}, t+\delta t|\mathbf{x}-\delta\mathbf{x}, t) \\
& +\frac{1}{2}\boldsymbol{\nabla}^2\psi(\mathbf{x}, t)\int d(\delta\mathbf{x})\ \ (\delta\mathbf{x}\ )^2\ K(\mathbf{x}, t+\delta t|\mathbf{x}-\delta\mathbf{x}, t)
\end{aligned}$$

De termen van orde δt^2 en $(\delta\mathbf{x})^3$ en hoger verwaarlozen we. We merken dat we momenten moeten uitrekenen van $K(\mathbf{x}, t+\delta t|\mathbf{x}+\delta\mathbf{x}, t)$. Deze propagator stelt een propagatie over een infinitesimaal tijdsstapje δt voor, dit is niets anders dan uitdrukking (10.20):

$$K(\mathbf{x}, t+\delta t|\mathbf{x}-\delta\mathbf{x}, t) = \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar\delta t}}^3 \exp\left[\frac{im}{2\hbar}\frac{(\delta\mathbf{x})^2}{\delta t} - \frac{i}{\hbar}V(\mathbf{x})\,\delta t\right] \tag{10.34}$$

En nu komt er een van de leukste dingen aan padintegralen:

$$\exp\left[\frac{im}{2\hbar}\frac{(\delta\mathbf{x})^2}{\delta t} - \frac{i}{\hbar}V(\mathbf{x})\,\delta t\right] = \exp\left[\frac{im}{2\hbar}\frac{(\delta\mathbf{x})^2}{\delta t}\right]\exp\left[-\frac{i}{\hbar}V(\mathbf{x})\,\delta t\right] \tag{10.35}$$

Ja, lach maar. Maar dit kan je dus niet doen met operatoren! Als er $\hat{p}^2$ staat en $V(\hat{x})$, vergeet het! Dan moet je een miljoen lastige commutatoren meesleuren. *Het grote voordeel van de padintegraal is dat er geen operatoren meer in staan*, en je dus geen geordende operatorcalculus nodig hebt om exponentiëlen in produkten te ontrafelen. Noteer

$$K(\mathbf{x}, t+\delta t|\mathbf{x}-\delta\mathbf{x}, t) = F_{\mathbf{x},t}(\delta\mathbf{x})\exp\left[-\frac{i}{\hbar}V(\mathbf{x})\,\delta t\right] \tag{10.36}$$

met

$$F_{\mathbf{x},t}(\delta\mathbf{x}) = \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar\delta t}}^3 \exp\left[\frac{im}{2\hbar}\frac{(\delta\mathbf{x})^2}{\delta t}\right] \tag{10.37}$$

een (analytische voortzetting van een) Gaussische verdeling. We vinden

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{x},t)+\frac{\partial\psi(\mathbf{x},t)}{\partial t}\delta t &= \exp\left[-\frac{i}{\hbar}V(\mathbf{x})\,\delta t\right]\times\left\{\psi(\mathbf{x},t)\int d(\delta\mathbf{x})\;F_{\mathbf{x},t}(\delta\mathbf{x})\right.\\ &\quad -\boldsymbol{\nabla}\psi(\mathbf{x},t)\cdot\int d(\delta\mathbf{x})\;\delta\mathbf{x}\;F_{\mathbf{x},t}(\delta\mathbf{x})\\ &\quad \left.+\frac{1}{2}\boldsymbol{\nabla}^2\psi(\mathbf{x},t)\int d(\delta\mathbf{x})\;(\delta\mathbf{x}\;)^2\,F_{\mathbf{x},t}(\delta\mathbf{x})\right\} \qquad (10.38)\end{aligned}$$

De momenten van $F_{\mathbf{x},t}(\delta\mathbf{x})$ kan je uitrekenen en er komt

$$\int d(\delta\mathbf{x})\;F_{\mathbf{x},t}(\delta\mathbf{x}) = 1 \qquad (10.39)$$

$$\int d(\delta\mathbf{x})\;\delta\mathbf{x}\;F_{\mathbf{x},t}(\delta\mathbf{x}) = 0 \qquad (10.40)$$

$$\int d(\delta\mathbf{x})\;(\delta\mathbf{x}\;)^2\,F_{\mathbf{x},t}(\delta\mathbf{x}) = \frac{\hbar\delta t}{im} \qquad (10.41)$$

Als we dit invullen in (10.38), dan komt er

$$\psi(\mathbf{x},t)+\frac{\partial\psi(\mathbf{x},t)}{\partial t}\delta t=\exp\left[-\frac{i}{\hbar}V(\mathbf{x})\,\delta t\right]\times\left(\psi(\mathbf{x},t)+\frac{\hbar\delta t}{2im}\boldsymbol{\nabla}^2\psi(\mathbf{x},t)\right) \qquad (10.42)$$

Aangezien we toch met kleine δt werken, kunnen we de overblijvende exponentiële ook ontwikkelen,

$$\exp\left[-\frac{i}{\hbar}V(\mathbf{x})\,\delta t\right]\approx\left(1-\frac{i}{\hbar}V(\mathbf{x})\,\delta t\right) \qquad (10.43)$$

Houden we nu alle termen bij tot op orde δt in (10.42), dan staat er

$$\psi(\mathbf{x},t)+\frac{\partial\psi(\mathbf{x},t)}{\partial t}\delta t=\psi(\mathbf{x},t)-\frac{i}{\hbar}V(\mathbf{x})\,\psi(\mathbf{x},t)\delta t+\frac{\hbar\delta t}{2im}\boldsymbol{\nabla}^2\psi(\mathbf{x},t) \qquad (10.44)$$

Schrap $\psi(\mathbf{x},t)$, vermenigvuldig met $-i\hbar$, en deel door δt, om te komen tot

$$-i\hbar\frac{\partial\psi(\mathbf{x},t)}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2\psi(\mathbf{x},t)+V(\mathbf{x})\,\psi(\mathbf{x},t), \qquad (10.45)$$

de Schrödingervergelijking! Deze zit dus vervat in het padintegraalformalisme. Maar kiezen we een andere actie, bijvoorbeeld een relativistische Lagrangiaan, dan kunnen we een verbeterde versie voorstellen voor de Schrödingervergelijking. Er zit meer in.

Bijlage:

Oefeningen

deel A

Opgaves

1 Operatoralgebra

Operatoren hangen vaak af van een parameter, $\hat{A} = \hat{A}(s)$. Zulke operatoren kunnen geïntegreerd en gedifferentieerd worden ten opzichte van de parameter s zoals gewone functies, bijvoorbeeld

$$\frac{\mathrm{d}\hat{A}}{\mathrm{d}s} = \lim_{\Delta s \to 0} \frac{\hat{A}(s + \Delta s) - \hat{A}(s)}{\Delta s} \tag{1.1}$$

Operatoren komen ook regelmatig voor in het argument van een exponentiële functie, in dat geval bedoelen we

$$\exp\left\{\hat{A}\right\} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \hat{A}^n \tag{1.2}$$

Om convergentievragen (voor deze limieten en reeksen) eenvoudig te houden, stellen we ze alleen wanneer de operator effectief inwerkt op een ket. De ruimte der kets beschikt over een norm, wat zulke vragen zinvol maakt ook zonder dat we een operatornorm invoeren (wat we zo nodig wel kunnen doen).

- Vraag 1: De volgorde van de operatoren is altijd belangrijk want operatoren hoeven niet te commuteren. Toon aan dat

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}, \tag{1.3}$$

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C}. \tag{1.4}$$

- Vraag 2: Toon de volgende gelijkheden aan voor afgeleiden van operatoren:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}\left(\hat{A}(s)\hat{B}(s)\right) = \frac{\mathrm{d}\hat{A}(s)}{\mathrm{d}s}\hat{B}(s) + \hat{A}(s)\frac{\mathrm{d}\hat{B}(s)}{\mathrm{d}s}, \tag{1.5}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}\left(e^{\hat{A}(s)}\right) = \frac{\mathrm{d}\hat{A}(s)}{\mathrm{d}s} e^{\hat{A}(s)} \textbf{ indien } \left[\frac{\mathrm{d}\hat{A}(s)}{\mathrm{d}s}, e^{\hat{A}(s)}\right] = 0, \tag{1.6}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}\left(\hat{A}^{-1}(s)\right) = -\hat{A}^{-1}(s)\frac{\mathrm{d}\hat{A}(s)}{\mathrm{d}s}\hat{A}^{-1}(s). \tag{1.7}$$

  Merk op dat de volgorde steeds van belang is bij operatoren.

- Vraag 3: Reciproke van een som van operatoren — dit heb je vaak nodig bij operatorvergelijkingen. Toon aan:

$$(\hat{A} - \hat{B})^{-1} = \hat{A}^{-1} + \sum_{n=2}^{\infty} \left(\hat{A}^{-1}\hat{B}\right)^{n-1} \hat{A}^{-1}. \tag{1.8}$$

- Vraag 4: Toon aan dat

$$e^{-\hat{A}}\hat{B}e^{\hat{A}} = \hat{B} + [\hat{B}, \hat{A}] + \frac{1}{2}[[\hat{B}, \hat{A}], \hat{A}] + \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n!} \underbrace{[\ldots[[\hat{B}, \hat{A}], \hat{A}], \ldots, \hat{A}]}_{n \text{ commutatoren}}. \tag{1.9}$$

Dit is een belangrijke formule omdat unitaire operatoren $\hat{U}(s)$ die (continu) afhangen van een parameter $s \in \mathbb{R}$ kunnen herschreven worden als

$$\hat{U}(s) = \exp\left\{\mathrm{i}s\hat{G}\right\} \tag{1.10}$$

waarin $\hat{G}$ een (unieke!) observabele is (dus hermitisch is). Deze observabele wordt de *generator van de transformatie* genoemd. Dat bovenstaande vorm unitair is triviaal, maar dat een continue één-parametergroep van unitaire operatoren steeds op bovenstaande manier met zo'n unieke generator geschreven kan worden is niet evident. Dit is het *theorema van Stone*. Reken aan de hand van regel (1.9) ook

$$e^{-\mathrm{i}s\hat{G}}\hat{B}e^{\mathrm{i}s\hat{G}} \tag{1.11}$$

uit. Dit is de transformatie van de operator $\hat{B}$ ten gevolge van de transformatie $\hat{U}(s)$.

- Vraag 5: Daar waar je e^{x+y} met x en y scalairen gemakkelijk uit elkaar trekt als $e^x e^y$, lukt dit helemaal niet met operatoren, en dat is één van de zware nadelen als je niet met padintegralen werkt. Af en toe is er wat hoop wanneer de operatoren voldoen aan bepaalde commutatieregels. De *Baker-Campbell-Haussdorfformule* is even belangrijk als de prestigieuze naam doet vermoeden:

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{\hat{A}}e^{\hat{B}}e^{-[\hat{A},\hat{B}]/2} \text{ als } [\hat{A},[\hat{A},\hat{B}]] = 0. \tag{1.12}$$

Het bewijs is echter ingewikkeld. Daarom is de vraag om het volgende te bewijzen

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{\hat{A}}e^{\hat{B}}e^{-a/2} \text{ als } a = [\hat{A},\hat{B}] \text{ een complex getal is.} \tag{1.13}$$

2 Plaats- en impulsrepresentatie

We hebben een eenvoudige basis met drie basiskets gebruikt. Dit kon omdat we enkel de spintoestand van het atoom bestudeerden. Als we ons ook zorgen maken over de plaats van het atoom, dan gebruiken we de basis van de positierepresentatie: $|\boldsymbol{r}\rangle$. De positie-ket $|\boldsymbol{r}\rangle$ stelt een toestand voor waarin het atoom volledig gelokaliseerd is op plaats $\boldsymbol{r}$ in de ruimte. We kennen dus de impuls helemaal niet. Deze ket is een eigentoestand van de positie-operator:

$$\hat{\boldsymbol{r}}\,|\boldsymbol{r}\rangle = \boldsymbol{r}\,|\boldsymbol{r}\rangle\,. \tag{2.1}$$

Hiermee is ook

$$\langle\boldsymbol{r}|\hat{\boldsymbol{r}}|\psi\rangle = \boldsymbol{r}\,\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle\,.$$

De operator is hier vetgedrukt om aan te duiden dat er eigenlijk drie operatoren zijn, $\hat{x}$, $\hat{y}$ en $\hat{z}$, voor de positie in een cartesisch assenstelsel, waarmee $\hat{\boldsymbol{r}} = \hat{x}\boldsymbol{e}_x + \hat{y}\boldsymbol{e}_y + \hat{z}\boldsymbol{e}_z$. We hebben *orthonormaliteit*

$$\langle\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}'\rangle = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'), \tag{2.2}$$

aangezien een volledig gelokaliseerd deeltje zich per definitie slechts op één plaats bevindt. De coëfficiënten van de ontwikkeling van een ket $|\psi\rangle$ in deze basis noteren we als

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle\,. \tag{2.3}$$

Dit is niets anders dan de golffunctie uit de cursus Kwantummechanica I. Nu zijn er (overaftelbaar) oneindig veel basiskets. De sommen in bv. (3.25) worden integralen, waarmee we de *volledigheid* van de basis uitdrukken als

$$\hat{1} = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\;\;|\boldsymbol{r}\rangle\,\langle\boldsymbol{r}| \tag{2.4}$$

en dus

$$\langle\psi|\chi\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\langle\psi|\boldsymbol{r}\rangle\,\langle\boldsymbol{r}|\chi\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\;\;(\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle)^*\,\langle\boldsymbol{r}|\chi\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\;\psi^*(\boldsymbol{r})\chi(\boldsymbol{r}). \tag{2.5}$$

We kunnen ook werken in de impulsrepresentatie. Dan gebruiken we de impulskets $|\boldsymbol{p}\rangle$ als basis. Deze kets stellen toestanden voor waarin het atoom een impuls precies gelijk aan $\boldsymbol{p}$ heeft. Het zijn eigentoestanden van de impulsoperator:

$$\hat{\boldsymbol{p}}\,|\boldsymbol{p}\rangle = \boldsymbol{p}\,|\boldsymbol{p}\rangle\,, \tag{2.6}$$

waaruit volgt

$$\langle\boldsymbol{p}|\hat{\boldsymbol{p}}|\psi\rangle = \boldsymbol{p}\,\langle\boldsymbol{p}|\psi\rangle\,.$$

Als je de impuls kent, weet je helemaal niet waar het deeltje zich bevindt, dus moet $|\langle\boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle|^2$ een constante zijn, onafhankelijk van $\boldsymbol{r}$. De amplitudo zelf kan dan slechts met een fasefactor $e^{\mathrm{i}\theta(\boldsymbol{r})}$ van een constante verschillen. Alles wat we moeten weten om van de plaats- naar de impulsrepresentatie te gaan zijn de amplitudos $\langle\boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle$. We poneren dat die zijn gegeven door

$$\langle\boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}^3}\exp\{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar\}. \tag{2.7}$$

De normeringsfactor $1/\sqrt{2\pi\hbar}^3$ is een conventie. Merk op dat de derde macht verschijnt omdat we drie ruimtelijke dimensies hebben.

- Vraag 1: Bepaal $\psi(\boldsymbol{p}) = \langle \boldsymbol{p}|\psi\rangle$, gegeven $\psi(\boldsymbol{r})$.
- Vraag 2: Als $\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}'\rangle = \delta(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r})$, toon dan aan dat

$$\delta(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}) = \int \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}}{(2\pi\hbar)^3} \, \exp\left\{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')/\hbar\right\}. \tag{2.8}$$

- Vraag 3: Gebruik het voorgaande samen met (2.4) om voor de impulsbasis de orthonormaliteit

$$\langle \boldsymbol{p}|\boldsymbol{p}'\rangle = \delta(\boldsymbol{p}' - \boldsymbol{p}) \tag{2.9}$$

  en de volledigheid

$$\hat{1} = \int \mathrm{d}\boldsymbol{p} \; |\boldsymbol{p}\rangle \langle \boldsymbol{p}| \tag{2.10}$$

  aan te tonen.
- Vraag 4: Bereken $\langle \boldsymbol{r}|\hat{\boldsymbol{p}}|\psi\rangle$ en toon aan dat

$$\langle \psi|\hat{\boldsymbol{p}}|\chi\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \; \psi^*(\boldsymbol{r}) \left[-\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{\nabla}\right] \chi(\boldsymbol{r}). \tag{2.11}$$

  Aan de hand hiervan zeggen we dat de impulsoperator $\hat{\boldsymbol{p}}$ in de positierepresentatie gegeven is door $-\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{\nabla}$. Dit volgt in onze afleidingen dus enkel uit (2.7) is op zichzelf geen fundamenteel postulaat meer.
- Vraag 5: Toon aan dat

$$\langle \boldsymbol{r}| \left[\hat{x}, \hat{p}_x\right] |\psi\rangle = \mathrm{i}\hbar \langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle \tag{2.12}$$

  voor alle ψ. Hiermee tonen we dus eigenlijk aan dat de commutator $[\hat{x}, \hat{p}_x] = \mathrm{i}\hbar$. Hierin is $\hat{x}$ de operator die de cartesische x-coördinaat van de plaats van het deeltje geeft en $\hat{p}_x$ is de component van de impuls langs deze richting. Opnieuw vinden we dat deze commutator volgt uit onze afleidingen na de aanname (2.7) en dus op zichzelf niet langer als fundamenteel postulaat dient.
- Vraag 6: De operator

$$\hat{U}_k = \exp\left\{\mathrm{i}k\hat{x}\right\} \tag{2.13}$$

  is een unitaire operator. Stel dat we met deze operator de impulsoperator transformeren, wat is dan het resultaat? Met andere woorden, reken $\hat{U}_k^{-1}\hat{p}_x\hat{U}_k$ uit. Hint: gebruik (1.9). Reken daarna ook het effect van

$$\hat{U}_a = \exp\left\{\mathrm{i}\hat{p}_x a/\hbar\right\} \tag{2.14}$$

  op $\hat{x}$ uit, i.e. bereken de getransformeerde plaatsoperator

$$\hat{U}_a^{-1}\hat{x}\hat{U}_a. \tag{2.15}$$

  Deze operator genereert een translatie in de positieruimte.

3 Tijdsevolutie van een Gaussisch golfpakket

We hebben in de theorie de tijdsevolutie van een kwantumtoestand bestudeerd in het Schrödingerbeeld door de toestand eerst te ontbinden in basisvectoren, dan elke coëfficient van de ontbinding te vermenigvuldigen met $e^{-iEt/\hbar}$, en dan alles terug op te tellen. In deze oefening gaan we ook een voorbeeld geven wanneer we met een oneindig-dimensionale Hilbertruimte werken. We beschouwen als basis de ééndimensionale vlakke golven

$$|\varphi_k\rangle \tag{3.1}$$

die worden gelabeld door de golfvector k. In de positie-representatie worden deze basisvectoren gegeven door

$$\langle x|\varphi_k\rangle = \varphi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\{ikx\} \tag{3.2}$$

De eenheidsontbinding in deze basisvectoren is

$$\int dk \ \langle\varphi_k|\varphi_{k'}\rangle = \delta(k-k') \tag{3.3}$$

waarin we

$$\int \frac{dk}{2\pi} \ \exp\{i(k-k')x\} = \delta(k-k') \tag{3.4}$$

gebruikt hebben. Eigenlijk zijn onze basisvectoren dus niets anders dan $|\boldsymbol{p}\rangle$, in vermomming. De Hamiltoniaan voor een vrij deeltje (geen potentialen) is

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} \tag{3.5}$$

waarmee

$$\begin{aligned} \hat{H}\,|\varphi_k\rangle &= \frac{(\hbar k)^2}{2m}\,|\varphi_k\rangle \\ &\Rightarrow \quad E_k = \frac{(\hbar k)^2}{2m}. \end{aligned} \tag{3.6}$$

Nu we de basisvectoren en eigenwaarden van de Hamiltoniaan kennen, kunnen we een willekeurige toestand propageren in de tijd.

De toestand op tijdstip nul wordt beschreven door $|\psi\rangle$ dat voldoet aan

$$\langle x|\psi\rangle = \psi(x) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \exp\left\{-\frac{1}{2}(x/\ell)^2 + iqx\right\} \tag{3.7}$$

met v een parameter. Het is gemakkelijk om de oscillatorlengte $\ell = 1$ te stellen, en voorts te werken ook met eenheden $\hbar = m = 1$, en te noteren $\hbar t/m = \tau$. Kan je een schets maken van het reëel (en imaginair) deel van deze golffunctie? Welke rol zou q spelen?

We zoeken de golffunctie op tijdstip t later. Dit doen we in de eerder geadverteerde stappen.

- Vraag 1: Ontbind de golffunctie in de basis, i.e. zoek de coëfficiënten c_k in
$$|\psi\rangle = \int dk\ c_k\,|\varphi_k\rangle \tag{3.8}$$
We hebben de som over k vervangen door een integraal omdat die k hier continu is.

- Vraag 2: Vermenigvuldig elke coëfficiënt c_k met $e^{-iE_k t/\hbar}$ om $c_k(t)$ te vinden. Voor deze coëfficiënten moet gelden
$$\int dk\ |c_k|^2 = \langle\psi|\psi\rangle = 1$$
en hiermee is het ook niet moeilijk om de verwachte impuls $\langle\hat{p}\rangle$ en Δp te berekenen, via $\hat{p}\,|\varphi_k\rangle = \hbar k\,|\varphi_k\rangle$.

- Vraag 3. De golffunctie op tijdstip t is dan
$$|\psi(t)\rangle = \int dk\ c_k(t)\,|\varphi_k\rangle = \int dk\ c_k e^{-iE_k t/\hbar}\,|\varphi_k\rangle \tag{3.9}$$
Zoek $\psi(x,t)$. Test je oplossing door na te gaan of de golffunctie op alle tijdstippen genormeerd is.

- Vraag 4: Bereken nu de verwachtingswaarde op de plaats $\langle\hat{x}\rangle$ en de standaarddeviatie Δx hierop, en bepaal het product $\Delta x \Delta p$. Schets $|\psi(x,t)|^2$ op verschillende tijdstippen.

4 Representeer en roteer

De eerste opgave van deze oefening is simpel: stel dat we een spin 3/2 deeltjes prepareren in de $|3/2, 1/2\rangle$ toestand, en we roteren de deeltjes over 180 graden omheen de x-as. Als we nu deze deeltjes opnieuw door het Stern-Gerlach apparaat halen, hoeveel ervan procent blijven in dezelfde stip? Dit lossen we op in de onderstaande stapjes.

- Vraag 1: Eerst moeten we de correcte representatie zoeken voor $\hat{J}_x$ voor spin-3/2 deeltjes.
- Vraag 2: Dan moet de rotatiematrix R_{θ_x} worden opgesteld. Het is op papier niet zo simpel om te vinden dat

$$R_x(\theta = \pi) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{4.1}$$

  Maar, op een fase na kan je wel beargumenteren waarom dit zo is, door gebruik te maken van de Bloch sfeer.
- Vraag 3: Ten slotte laten we de rotatiematrix los op de begintoestand $|3/2, 1/2\rangle$, projecteren die terug op $\langle 3/2, 1/2|$ en vergeten niet om.... (vul maar zelf aan)

Tijd om het wat ingewikkelder te maken. Nu hebben we een molecule AB, opgebouwd uit twee spin-1/2 deeltjes, A en B. De initiële toestand is $|1/2, 1/2\rangle_A |1/2, -1/2\rangle_B$ – we hebben dit geprepareerd in een apparaat dat de individuele spins (langs de z-richting) van A en B apart kan meten. We draaien het molecuul 45 graden langsheen de x-as. Wanneer we nu terug de spintoestanden van A en B meten, wat is de kans dat we nog steeds $|1/2, 1/2\rangle_A |1/2, -1/2\rangle_B$ vinden?

- Vraag 4: De Hilbertruimte van toestanden is nu 4-dimensioneel en we hebben bijgevolg 4×4 matrices nodig – maar om te roteren is de $2 \otimes 2 = 4$ dimensionele productbasis van de individuele spins niet geschikt: we roteren de spins namelijk niet individueel, maar we roteren de ganse molecule! Dan moeten we in de $3 \oplus 1 = 4$ dimensionale basis van de opgetelde draaiimpulsen werken. Vertaal eerst de begintoestand $|1/2, 1/2\rangle_A |1/2, -1/2\rangle_B$ in deze basis.
- Vraag 5: De triplettoestanden roteren volgens de spin-1 representatie, en de singlettoestand roteert volgens de spin-0 toestand. Stel de rotatiematrices R_{θ_x} op hiervoor, en combineer de rang-3 matrix en de rang-1 matrix bloksgewijs tot een rang-4 matrix voor de ganse rotatie.
- Vraag 6: Laat de rotatiematrix inwerken op de begintoestand, en projecteer het resultaat opnieuw op $\langle 1/2, 1/2|_A \langle 1/2, -1/2|_B$ en vergeet weerom niet om .... te nemen.

5 Gemengde toestanden

In de vorige oefeningenreeks hebben we het Heisenberg-en Schrödingerbeeld losgelaten op de dynamica van spins. We zijn er toen altijd van uit gegaan dat we de toestand op tijdstip nul exact kennen: we wisten met 100% zekerheid dat het een spin-op betrof. Stel dat we beginnen met spin-1/2 atomen die uit een oventje komen, en we hebben geen 100% (klassieke, statistische) zekerheid meer over de geprepareerde toestand. In dat geval moeten we ons wenden tot de dichtheidsmatrices en kwantumstatistische verwachtingswaarden berekenen.

- Vraag 1. Als oplossing voor de tijdsevolutie vonden we in het Schrödingerbeeld $|\psi(t)\rangle = c_1(t)\,|\uparrow\rangle + c_2(t)\,|\downarrow\rangle$ met

$$\begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\omega_L t/2) \\ -i\sin(\omega_L t/2) \end{pmatrix} \tag{5.1}$$

  Wat is de dichtheidsmatrix $\rho(t)$ die hiermee overeenkomt?

- Vraag 2: Toon aan dat de dichtheidsmatrix in vraag 1 voldoet aan de kwamtum-Liouville vergelijking voor de Hamiltoniaan

$$\hat{H} = \frac{eB_x}{m}\hat{S}_x \tag{5.2}$$

$$\Rightarrow \quad H = \frac{\hbar\omega_L}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{5.3}$$

- Vraag 3: Schrijven we de dichtheidsmatrix als

$$\rho(t) = \begin{pmatrix} \rho_{\uparrow\uparrow} & \rho_{\uparrow\downarrow} \\ \rho_{\downarrow\uparrow} & \rho_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \tag{5.4}$$

  en de beginvoorwaarde (dichtheidsmatrix op tijdstip nul) als

$$\rho(0) = \begin{pmatrix} \rho^0_{\uparrow\uparrow} & \rho^0_{\uparrow\downarrow} \\ \rho^0_{\downarrow\uparrow} & \rho^0_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \tag{5.5}$$

  Toon dan aan dat

$$\begin{cases} \rho_{\uparrow\downarrow}(t) = \frac{1}{2}\left[\left(\rho^0_{\uparrow\downarrow} + \rho^0_{\downarrow\uparrow}\right) + \left(\rho^0_{\uparrow\downarrow} - \rho^0_{\downarrow\uparrow}\right)\cos(\omega_L t) + i\left(\rho^0_{\uparrow\uparrow} - \rho^0_{\downarrow\downarrow}\right)\sin(\omega_L t)\right] \\ \rho_{\downarrow\uparrow}(t) = \frac{1}{2}\left[\left(\rho^0_{\uparrow\downarrow} + \rho^0_{\downarrow\uparrow}\right) - \left(\rho^0_{\uparrow\downarrow} - \rho^0_{\downarrow\uparrow}\right)\cos(\omega_L t) - i\left(\rho^0_{\uparrow\uparrow} - \rho^0_{\downarrow\downarrow}\right)\sin(\omega_L t)\right] \\ \rho_{\uparrow\uparrow}(t) = \frac{1}{2}\left[\left(\rho^0_{\uparrow\uparrow} + \rho^0_{\downarrow\downarrow}\right) + \left(\rho^0_{\uparrow\uparrow} - \rho^0_{\downarrow\downarrow}\right)\cos(\omega_L t) + i\left(\rho^0_{\uparrow\downarrow} - \rho^0_{\downarrow\uparrow}\right)\sin(\omega_L t)\right] \\ \rho_{\downarrow\downarrow}(t) = \frac{1}{2}\left[\left(\rho^0_{\uparrow\uparrow} + \rho^0_{\downarrow\downarrow}\right) - \left(\rho^0_{\uparrow\uparrow} - \rho^0_{\downarrow\downarrow}\right)\cos(\omega_L t) - i\left(\rho^0_{\uparrow\downarrow} - \rho^0_{\downarrow\uparrow}\right)\sin(\omega_L t)\right] \end{cases} \tag{5.6}$$

  een goede oplossing is van de kwantum-Liouville vergelijking.

- Vraag 4: Gegeven dat we starten in toestand $|\psi(0)\rangle = |\uparrow\rangle$, wat is $\rho(0)$? Gebruik dan de oplossing uit vraag 2 om te berekenen wat $\rho(t)$ is, en vergelijk je antwoord met vraag 1. Bereken $\left\langle\left\langle \hat{S}_x \right\rangle\right\rangle$ en $\left\langle\left\langle \hat{S}_z \right\rangle\right\rangle$.

- Vraag 5: Gegeven dat we starten met een 50%-50% mengsel van $|\uparrow\rangle$ en $|\downarrow\rangle$, wat is $\rho(0)$? Bereken $\rho(t)$ en $\left\langle\left\langle \hat{S}_z \right\rangle\right\rangle$.

- Vraag 6: Gegeven dat we starten in een thermische toestand voor $|\uparrow\rangle$ en $|\downarrow\rangle$ (met energieën $+\hbar\omega_L/2$ en $-\hbar\omega_L/2$, respectievelijk), herhaal de vorige oefening.

6 Nucleaire Magnetische Resonantie

Deze oefening is een synthese van de cursus: we brengen alle elementen samen – tijdsevolutie, roteren, kwantumtoestanden interpreteren... Het onderwerp is de MRI scanner die je in een aantal ziekenhuizen terugvindt, en waarmee je men doorsnedefoto's van het menselijk lichaam (inclusief zachte weefsels) kan maken in elke gewenste richting, en dit zonder de mens in kwestie te moeten doorsnijden. MRI staat voor "Magnetic Resonance Imaging", wat minder angst inboezemt dan de oorspronkelijke naam, NMR of nucleaire magnetische resonantie.

De machine werkt in op de spin van een gekozen soort atoomkern (bijvoorbeeld waterstof, of een contrast-isotoop), en stuurt een elektromagnetische puls naar het atoom. Wanneer de energie van de puls resonant is met het verschil in energie tussen spin-op en spin-neer dan kan de spin omflippen. Door te meten hoeveel energie wordt geabsorbeerd, kan je dan nagaan hoeveel van die spins er zijn, en dus hoeveel waterstof atomen. Doordat verschillende soorten weefsels een verschillend gehalte hebben aan waterstofatomen, kan je dan de types weefsel onderscheiden en identificeren.

Bij continuous-wave NMR zal men een magneetveld aanleggen van de vorm

$$\mathbf{B}(t) = \begin{pmatrix} B_1 \cos(\omega_r t) \\ B_1 \sin(\omega_r t) \\ B_0 \end{pmatrix}.$$

Dit magneetveld heeft een grote component B_0 langs de z-as (de kwantisatie-as voor de spin), gecombineerd met een kleinere component B_1 die ronddraait in het xy-vlak met een frequentie ω_r. Voor onze spin-1/2 deeltjes is de Hamiltoniaan nog steeds gegeven door:

$$\hat{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu\left(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}\right), \text{ met } \mu = \frac{q\hbar}{2m}.$$

- Vraag 1:Schrijf bovenstaande Hamiltoniaan expliciet uit als een matrix, waarbij we werken in de spin-basis met kwantisatie langs de z-as:

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ en } |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{6.1}$$

  Om de notatie te verkorten kan je volgende twee frequenties definiëren:

$$\omega_0 = \frac{\mu B_0}{\hbar} \text{ en } \omega_1 = \frac{\mu B_1}{\hbar}.$$

- Vraag 2: Gebruik de transformatie

$$U(t) = e^{-i\sigma_z \omega_r t/2} = \begin{pmatrix} e^{-i\omega_r t/2} & 0 \\ 0 & e^{i\omega_r t/2} \end{pmatrix}. \tag{6.2}$$

  om de Hamiltoniaan tijdsonafhankelijk te maken. Dit transfomeert naar een nieuwe basis, die meedraait met de B_1 component. In deze meedraaiende basis leggen we de x-as op elk ogenblik langs de B_1 component van het magneetveld.

- Vraag 3: Vul deze tijdsonafhankelijke Hamiltoniaan in de Schrödingervergelijking in en transformeer vervolgens terug naar de oude, tijdsonafhankelijke spinbasis (6.1). Op het einde van de oefening stel je dat $\omega_r = -2\omega_0$ (we beperken ons tot de resonantie van het systeem), dit zou je Hamiltoniaan sterk moeten vereenvoudigen.

- Vraag 4: Gegeven de Hamiltoniaan uit de vorige vragen (met de vereenvoudiging $\omega_r = -2\omega_0$), wat is de tijdsevolutie voor een algemene begintoestand (6.3)
$$|\psi\rangle = c_\uparrow |\uparrow\rangle + c_\downarrow |\downarrow\rangle . \tag{6.3}$$

- Vraag 5: Wanneer nu de verwachte waarden voor de drie spincomponenten S_x, S_y en S_z berekend worden, zijn deze gegeven door (6.4), (6.5) en (6.6). Leidt het resultaat voor (6.6) zelf eens af.
$$\begin{aligned}
\left\langle \hat{S}_x \right\rangle &= \frac{\hbar}{2}\left[c_\uparrow c_\downarrow^* + c_\uparrow^* c_\downarrow\right], && (6.4)\\
\left\langle \hat{S}_y \right\rangle &= \frac{\hbar}{2}\left[\left(|c_\uparrow|^2 - |c_\downarrow|^2\right)\sin\left(2\omega_1 t\right)\right.\\
&\quad \left. + i\left(c_\uparrow c_\downarrow^* - c_\uparrow^* c_\downarrow\right)\cos\left(2\omega_1 t\right)\right], && (6.5)\\
\left\langle \hat{S}_z \right\rangle &= \frac{\hbar}{2}\left[\left(|c_\uparrow|^2 - |c_\downarrow|^2\right)\cos\left(2\omega_1 t\right)\right.\\
&\quad \left. + i\left(c_\uparrow^* c_\downarrow - c_\uparrow c_\downarrow^*\right)\sin\left(2\omega_1 t\right)\right]. && (6.6)
\end{aligned}$$

- Vraag 6: Nu onderzoeken we het draaien van de NMR opstelling – of van de patiënt in de MRI scanner. Stel nu dat we de opstelling met de klok mee willen roteren over 180° rond de y-as, wat wordt de Bloch vector
$$\mathbf{S} = \left\langle \hat{S}_x \right\rangle \mathbf{e}_x + \left\langle \hat{S}_y \right\rangle \mathbf{e}_y + \left\langle \hat{S}_z \right\rangle \mathbf{e}_z$$
dan ? De rotatie-operator voor een algemeen draaimoment is gegeven door:
$$\hat{R}(\theta_x, \theta_y, \theta_z) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{\mathbf{S}} \cdot \boldsymbol{\theta}\right).$$

- Vraag 7: Een warme patiënt. Als laatste toepassing kijken we naar thermisch evenwicht. Toon aan dat in thermisch evenwicht de dichtheidsmatrix gegeven wordt door (6.7):
$$\rho = \frac{1}{\mathcal{Z}}\begin{pmatrix} \cosh\left(\frac{\hbar\omega_1}{k_B T}\right) & \sinh\left(\frac{\hbar\omega_1}{k_B T}\right) \\ \sinh\left(\frac{\hbar\omega_1}{k_B T}\right) & \cosh\left(\frac{\hbar\omega_1}{k_B T}\right) \end{pmatrix}, \text{ met } \mathcal{Z} = 2\cosh\left(\frac{\hbar\omega_1}{k_B T}\right). \tag{6.7}$$
Zijn de drie eisen op de dichtheidsmatrix voldaan (normalizatie, realiteitsvoorwaarde en positief definiet) ? Wat zijn de verwachte spin-waarden $\left\langle \hat{S}_x \right\rangle$, $\left\langle \hat{S}_y \right\rangle$ en $\left\langle \hat{S}_z \right\rangle$ in thermisch evenwicht ?

deel B

Oplossingen

1 Operatoralgebra

Vraag 1. Dit laat zich gemakkelijk bewijzen door linker- en rechterlid uit te werken:

$$\begin{aligned}[\hat{A}\hat{B},\hat{C}] &= \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{C}\hat{A}\hat{B} \\ \hat{A}[\hat{B},\hat{C}] + [\hat{A},\hat{C}]\hat{B} &= \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{A}\hat{C}\hat{B} + \hat{A}\hat{C}\hat{B} - \hat{C}\hat{A}\hat{B} = \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{C}\hat{A}\hat{B}\end{aligned}$$

en

$$\begin{aligned}[\hat{A},\hat{B}\hat{C}] &= \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A} \\ \hat{B}[\hat{A},\hat{C}] + [\hat{A},\hat{B}]\hat{C} &= \hat{B}\hat{A}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A} + \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{A}\hat{C} = \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A}.\end{aligned}$$

Vraag 2. De tweede opgave is slechts een kwestie van het uitwerken aan de hand van de definitie:

$$\begin{aligned}&\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}\left(\hat{A}(s)\hat{B}(s)\right) = \lim_{\Delta s\to 0}\frac{\hat{A}(s+\Delta s)\hat{B}(s+\Delta s) - \hat{A}(s)\hat{B}(s)}{\Delta s} \\ &= \lim_{\Delta s\to 0}\frac{\hat{A}(s+\Delta s)\hat{B}(s+\Delta s) - \hat{A}(s)\hat{B}(s+\Delta s) + \hat{A}(s)\hat{B}(s+\Delta s) - \hat{A}(s)\hat{B}(s)}{\Delta s} \\ &= \lim_{\Delta s\to 0}\hat{B}(s+\Delta s)\frac{\hat{A}(s+\Delta s) - \hat{A}(s)}{\Delta s} + \lim_{\Delta s\to 0}\hat{A}(s)\frac{\hat{B}(s+\Delta s) - \hat{B}(s)}{\Delta s} \\ &= \frac{\mathrm{d}\hat{A}(s)}{\mathrm{d}s}\hat{B}(s) + \hat{A}(s)\frac{\mathrm{d}\hat{B}(s)}{\mathrm{d}s}.\end{aligned}$$

De tweede opgave tonen we aan via

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}e^{\hat{A}(s)} &= \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}[\hat{A}(s)]^n \\ &= \sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{(n-1)!}[\hat{A}(s)]^{n-1}\frac{\mathrm{d}\hat{A}(s)}{\mathrm{d}s} \text{ als } \left[\frac{\mathrm{d}\hat{A}(s)}{\mathrm{d}s}, e^{\hat{A}(s)}\right] = 0 \\ &= \frac{\mathrm{d}\hat{A}(s)}{\mathrm{d}s}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{(n-1)!}[\hat{A}(s)]^{n-1} \text{ als } \left[\frac{\mathrm{d}\hat{A}(s)}{\mathrm{d}s}, e^{\hat{A}(s)}\right] = 0 \\ &= \frac{\mathrm{d}\hat{A}(s)}{\mathrm{d}s}e^{\hat{A}(s)} = e^{\hat{A}(s)}\frac{\mathrm{d}\hat{A}(s)}{\mathrm{d}s} \text{ als } \left[\frac{\mathrm{d}\hat{A}(s)}{\mathrm{d}s}, e^{\hat{A}(s)}\right] = 0.\end{aligned}$$

De derde opgave vinden we via

$$\begin{aligned}0 = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}\hat{1} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}\left(\hat{A}(s)^{-1}\hat{A}(s)\right) &= \frac{\mathrm{d}\hat{A}(s)^{-1}}{\mathrm{d}s}\hat{A}(s) + \hat{A}(s)^{-1}\frac{\mathrm{d}\hat{A}(s)}{\mathrm{d}s} \\ \Leftrightarrow \frac{\mathrm{d}\hat{A}(s)^{-1}}{\mathrm{d}s}\hat{A}(s) &= -\hat{A}(s)^{-1}\frac{\mathrm{d}\hat{A}(s)}{\mathrm{d}s} \\ \Leftrightarrow \frac{\mathrm{d}\hat{A}(s)^{-1}}{\mathrm{d}s} &= -\hat{A}(s)^{-1}\frac{\mathrm{d}\hat{A}(s)}{\mathrm{d}s}\hat{A}(s)^{-1}.\end{aligned}$$

Vraag 3. Om dit op te lossen definiëren we eerst

$$\hat{C}(s) = (\hat{A} - s\hat{B})^{-1}$$

en dit schrijven we formeel als reeks in s (wat veronderstelt dat $\hat{C}$ analytisch is als functie van s):

$$\hat{C}(s) = \sum_{n=0}^{\infty} \hat{c}_n s^n.$$

Dan is

$$\hat{1} = (\hat{A} - s\hat{B})\hat{C}(s) = \sum_{n=0}^{\infty} (\hat{A} - s\hat{B})\hat{c}_n s^n = \sum_{n=0}^{\infty} \hat{A}\hat{c}_n s^n - \sum_{n=0}^{\infty} \hat{B}\hat{c}_n s^{n+1}.$$

Samenrapen van de coëfficiënten geeft

$$\begin{aligned}
\text{coëff. bij } s^0 &= \hat{A}\hat{c}_0 = \hat{1} \\
\text{coëff. bij } s^1 &= \hat{A}\hat{c}_1 - \hat{B}\hat{c}_0 = 0 \\
&\vdots \\
\text{coëff. bij } s^k &= \hat{A}\hat{c}_k - \hat{B}\hat{c}_{k-1} = 0 \\
&\vdots
\end{aligned}$$

Uit de eerste vergelijking halen we $\hat{c}_0$, uit de tweede $\hat{c}_1$, enzovoort:

$$\begin{aligned}
\hat{c}_0 &= \hat{A}^{-1} \\
\hat{c}_1 &= \hat{A}^{-1}\hat{B}\hat{c}_0 = \hat{A}^{-1}\hat{B}\hat{A}^{-1} \\
\hat{c}_2 &= \hat{A}^{-1}\hat{B}\hat{c}_1 = \hat{A}^{-1}\left(\hat{B}\hat{A}^{-1}\right)^2 \\
&\vdots \\
\hat{c}_k &= \hat{A}^{-1}\left(\hat{B}\hat{A}^{-1}\right)^k = \left(\hat{A}^{-1}\hat{B}\right)^k \hat{A}^{-1} \\
&\vdots
\end{aligned}$$

waaruit voor $s \to 1$ het resultaat volgt

$$(\hat{A} - \hat{B})^{-1} = \sum_{k=0}^{\infty} \hat{c}_k = \hat{A}^{-1} + \sum_{k=1}^{\infty} \left(\hat{A}^{-1}\hat{B}\right)^k \hat{A}^{-1}.$$

Vraag 4. We zoeken weer de coëfficiënten van een constructie

$$\hat{C}(s) = e^{-s\hat{A}}\hat{B}e^{s\hat{A}} = \sum_{n=0}^{\infty} \hat{c}_n s^n.$$

Deze kunnen we vinden door afleiden:

$$\hat{c}_n = \frac{1}{n!} \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}s^n} \hat{C}(s) \bigg|_{s=0}.$$

Gewoon $s = 0$ invullen geeft $\hat{c}_0 = \hat{B}$. De eerste afgeleide is

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}\left(e^{-s\hat{A}}\hat{B}e^{s\hat{A}}\right) &= e^{-s\hat{A}}\big(-\hat{A}\big)\hat{B}e^{s\hat{A}} + e^{-s\hat{A}}\frac{\mathrm{d}\hat{B}}{\mathrm{d}s}e^{s\hat{A}} + e^{-s\hat{A}}\hat{B}\big(\hat{A}\big)e^{s\hat{A}} \\ &= e^{-s\hat{A}}[\hat{B},\hat{A}]e^{s\hat{A}}\end{aligned}$$

want $\mathrm{d}\hat{B}/\mathrm{d}s = 0$. Daaruit halen we de component $\hat{c}_1 = [\hat{B},\hat{A}]$. Een tweede maal afleiden geeft een extra commutator, want nu speelt $[\hat{B},\hat{A}]$ de rol die eerst door $\hat{B}$ gespeeld werd:

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}s^2}\left(e^{-s\hat{A}}\hat{B}e^{s\hat{A}}\right) &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}\left\{e^{-s\hat{A}}[\hat{B},\hat{A}]e^{s\hat{A}}\right\} \\ &= e^{-s\hat{A}}[[\hat{B},\hat{A}],\hat{A}]e^{s\hat{A}}\end{aligned}$$

zodat

$$\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}s^n}\left(e^{-s\hat{A}}\hat{B}e^{s\hat{A}}\right) = e^{-s\hat{A}}\underbrace{[\ldots[\,[\hat{B},\hat{A}],\hat{A}],\ldots,\hat{A}]}_{n\text{ commutatoren}}e^{s\hat{A}}.$$

Hieruit volgt het resultaat, met $s = 1$

$$e^{-\hat{A}}\hat{B}e^{\hat{A}} = \sum_{n=0}^{\infty}\hat{c}_n = \hat{B} + [\hat{B},\hat{A}] + \sum_{n=2}^{\infty}\frac{1}{n!}\underbrace{[\ldots[\,[\hat{B},\hat{A}],\hat{A}],\ldots,\hat{A}]}_{n\text{ commutatoren}}.$$

Voor een generator is $\hat{A} = -\mathrm{i}s\hat{G}$, het resultaat een triviale veralgemening van het resultaat hierboven.

Vraag 5. Voor deze oefening construeren we

$$\hat{C}(s) = e^{s\hat{A}}e^{s\hat{B}}.$$

De afgeleide is

$$\frac{\mathrm{d}\hat{C}(s)}{\mathrm{d}s} = \frac{\mathrm{d}(e^{s\hat{A}})}{\mathrm{d}s}e^{s\hat{B}} + e^{s\hat{A}}\frac{\mathrm{d}(e^{s\hat{B}})}{\mathrm{d}s} = e^{s\hat{A}}\left(\hat{A}+\hat{B}\right)e^{s\hat{B}}.$$

We proberen nu de $(\hat{A}+\hat{B})$-factor door te schuiven voorbij $e^{s\hat{B}}$:

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\hat{C}(s)}{\mathrm{d}s} &= e^{s\hat{A}}\hat{A}e^{s\hat{B}} + e^{s\hat{A}}\hat{B}e^{s\hat{B}} \\ &= e^{s\hat{A}}e^{s\hat{B}}e^{-s\hat{B}}\hat{A}e^{s\hat{B}} + e^{s\hat{A}}e^{s\hat{B}}\hat{B} \\ &= \hat{C}(s)\left(e^{-s\hat{B}}\hat{A}e^{s\hat{B}} + \hat{B}\right).\end{aligned}$$

We kunnen de moeilijke term $e^{-s\hat{B}}\hat{A}e^{s\hat{B}}$ uitwerken maar als $[\hat{A},\hat{B}] = a$ een complex getal is, dan vinden we het resultaat gemakkelijk via de vorige oefening (waarbij de rol van $\hat{A}$ en $\hat{B}$ hier omgedraaid zijn...):

$$e^{-s\hat{B}}\hat{A}e^{s\hat{B}} = \hat{A} + [\hat{A}, s\hat{B}] = \hat{A} + as,$$

want de hogere orde commutatoren

$$[[\hat{A}, s\hat{B}], s\hat{B}] = s^2[a, \hat{B}] = s^2 a\hat{B} - s^2 a\hat{B} = 0$$

verdwijnen. We vinden dan

$$\frac{\mathrm{d}\hat{C}(s)}{\mathrm{d}s} = \hat{C}(s)\left(\hat{A} + \hat{B} + as\right)$$

Deze differentiaalvergelijking heeft, met randvoorwaarde $\hat{C}(0) = \hat{1}$, als oplossing

$$\hat{C}(s) = \exp\left\{s\left(\hat{A} + \hat{B}\right) + \frac{1}{2}as^2\right\},$$

wat je eenvoudig kan nagaan door af te leiden naar s. Door $s = 1$ te stellen in

$$e^{s\hat{A}}e^{s\hat{B}} = \exp\left\{s\left(\hat{A} + \hat{B}\right) + \frac{1}{2}as^2\right\}$$

vinden we de gevraagde relatie.

2 Plaats-en impulsrepresentatie

Vraag 1. Dit is nogal triviaal

$$\begin{aligned}\psi(\boldsymbol{p}) = \langle \boldsymbol{p}|\psi\rangle &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ \langle \boldsymbol{p}|\boldsymbol{r}\rangle \langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ (\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle)^* \langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle \\ &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}^3} \exp\{-\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar\}\, \psi(\boldsymbol{r}).\end{aligned}$$

Vraag 2. Nog meer simpel werk,

$$\begin{aligned}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') = \langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}'\rangle &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{p}\ \langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle \langle \boldsymbol{p}|\boldsymbol{r}'\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{p}\ \langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle (\langle \boldsymbol{r}'|\boldsymbol{p}\rangle)^* \\ &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{p}\ \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \exp\{\mathrm{i}\,\boldsymbol{p}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')/\hbar\}\,.\end{aligned}$$

Vraag 3. Andersom, als we deze voorstelling van de deltafunctie aannemen, dan is

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{p}|\boldsymbol{p}'\rangle &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ \langle \boldsymbol{p}|\boldsymbol{r}\rangle \langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}'\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ (\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle)^* \langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}'\rangle \\ &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \exp\{\mathrm{i}(\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{p})\cdot\boldsymbol{r}/\hbar\} = \delta(\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{p})\end{aligned}$$

en dan hebben we

$$\begin{aligned}&\int \mathrm{d}\boldsymbol{p}\ |\boldsymbol{p}\rangle \langle \boldsymbol{p}| = \hat{1} \\ \Leftrightarrow &\forall \boldsymbol{r},\boldsymbol{r}' : \langle \boldsymbol{r}| \left(\int \mathrm{d}\boldsymbol{p}\ |\boldsymbol{p}\rangle \langle \boldsymbol{p}|\right) |\boldsymbol{r}'\rangle = \langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}'\rangle = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \\ \Leftrightarrow &\forall \boldsymbol{r},\boldsymbol{r}' : \int \mathrm{d}\boldsymbol{p}\ \langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle \langle \boldsymbol{p}|\boldsymbol{r}'\rangle = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'),\end{aligned}$$

wat we reeds bewezen hadden in de vorige oefening.

Vraag 4. Eerst berekenen we

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{r}|\,\hat{\boldsymbol{p}}\,|\psi\rangle &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{p}\ \langle \boldsymbol{r}|\,\hat{\boldsymbol{p}}\,|\boldsymbol{p}\rangle \langle \boldsymbol{p}|\psi\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{p}\ \langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle\, \boldsymbol{p}\psi(\boldsymbol{p}) \\ &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{p}\ \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}^3} \exp\{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar\}\, \boldsymbol{p}\psi(\boldsymbol{p}) \\ &= -\mathrm{i}\hbar\nabla_{\boldsymbol{r}}\psi(\boldsymbol{r})\end{aligned}$$

aangezien de Fouriergetransformeerde van $\nabla_{\boldsymbol{r}}\psi(\boldsymbol{r})$ gegeven is door $\boldsymbol{p}\psi(\boldsymbol{p})$ en we hier de inverse Fouriergetransformeerde zoeken. Hiermee vinden we

$$\begin{aligned}\langle \chi|\,\hat{\boldsymbol{p}}\,|\psi\rangle &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ \langle \chi|\boldsymbol{r}\rangle \langle \boldsymbol{r}|\,\hat{\boldsymbol{p}}\,|\psi\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ (\langle \boldsymbol{r}|\chi\rangle)^* \langle \boldsymbol{r}|\,\hat{\boldsymbol{p}}\,|\psi\rangle \\ &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ \chi^*(\boldsymbol{r})\,[-\mathrm{i}\hbar\nabla_{\boldsymbol{r}}]\,\psi(\boldsymbol{r}).\end{aligned}$$

Vraag 5. Nu we weten hoe de impulsoperator in positie-representatie werkt (nl. als de afgeleide), kunnen we gemakkelijk de commutator uitrekenen:

$$\begin{aligned}
\langle \boldsymbol{r}| \left[x, p_x\right] |\psi\rangle &= \langle \boldsymbol{r}| \hat{x}\hat{p}_x |\psi\rangle - \langle \boldsymbol{r}| \hat{p}_x\hat{x} |\psi\rangle \\
&= x \langle \boldsymbol{r}| \hat{p}_x |\psi\rangle - \langle \boldsymbol{r}| \hat{p}_x(\hat{x} |\psi\rangle) \\
&= x \left[-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi(\boldsymbol{r})\right] - \left[-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\left[x\psi(\boldsymbol{r})\right]\right] \\
&= -\mathrm{i}\hbar x\frac{\partial\psi(\boldsymbol{r})}{\partial x} + \mathrm{i}\hbar x\frac{\partial\psi(\boldsymbol{r})}{\partial x} + \mathrm{i}\hbar\psi(\boldsymbol{r}) \\
&= \mathrm{i}\hbar \langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle .
\end{aligned}$$

Vraag 6. We gebruiken de Baker-Campbell-Hausdorfformule uit oefeningenset A om dit uit te werken.

$$\begin{aligned}
\hat{U}_k^\dagger \hat{p}_x \hat{U}_k &= e^{-\mathrm{i}k\hat{x}}\hat{p}_x e^{\mathrm{i}k\hat{x}} \\
&= \hat{p}_x + \mathrm{i}k\left[\hat{p}_x, \hat{x}\right] + \sum_{n=2}^{\infty}\frac{(\mathrm{i}k)^n}{n!}\underbrace{\left[\ldots\left[\left[\hat{p}_x, \hat{x}\right], \hat{x}\right], \ldots, \hat{x}\right]}_{n \text{ commutatoren}}.
\end{aligned}$$

We hebben de commutatoren nodig,

$$\begin{aligned}
\left[\hat{p}_x, \hat{x}\right] &= -\mathrm{i}\hbar \\
\left[\left[\hat{p}_x, \hat{x}\right], \hat{x}\right] &= -\mathrm{i}\hbar[\hat{1}, \hat{x}] = 0
\end{aligned}$$

en alle hogere orde commutatoren zijn ook nul. Dan komt er

$$\hat{U}_k^\dagger \hat{p}_x \hat{U}_k = \hat{p}_x - \hbar k.$$

(Eigenlijk is het $\hbar k\hat{1}$ maar dat leest zo lelijk.) De impuls is verschoven met een constante $\hbar k$. De unitaire transformatie $\hat{U}_k$ brengt ons dus naar een assenstelsel dat uniform beweegt met snelheid $\hbar k/m$ in de x-richting. Analoog is

$$\begin{aligned}
\hat{U}_a^\dagger \hat{x} \hat{U}_a &= e^{-\mathrm{i}\hat{p}_x a/\hbar}\hat{x}e^{\mathrm{i}\hat{p}_x a/\hbar} \\
&= \hat{x} + \frac{\mathrm{i}a}{\hbar}\left[\hat{x}, \hat{p}_x\right] + \sum_{n=2}^{\infty}\frac{(\mathrm{i}a/\hbar)^n}{n!}\underbrace{\left[\ldots\left[\left[\hat{x}, \hat{p}_x\right], \hat{p}_x\right], \ldots, \hat{p}_x\right]}_{n \text{ commutatoren}}.
\end{aligned}$$

Weerom vallen alle hogere orde commutatoren weg en er komt

$$\hat{U}_a^\dagger \hat{x} \hat{U}_a = \hat{x} + \frac{\mathrm{i}a}{\hbar}\mathrm{i}\hbar = \hat{x} - a.$$

De operator $\hat{U}_a$ resulteert in een translatie in de ruimte over een afstand $-a$. De generator van deze translatie-operator is niets anders dan de impulsoperator.

3 Tijdsevolutie van een Gaussisch golfpakket

Vraag 1. Gebruiken we ℓ als lengte-eenheid, dan is $\ell = 1$. We doen eerst een fouriertransformatie:

$$\begin{aligned} c_k &= \langle\varphi_k|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx\, \langle\varphi_k|x\rangle\, \langle x|\psi\rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx\ \varphi_k^*(x)\psi(x) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\frac{1}{\pi^{1/4}}\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{1}{2}x^2 + i\,(q-k)\,x\right\} dx \\ &= \frac{1}{\pi^{1/4}}\exp\left\{-\frac{1}{2}(k-q)^2\right\} \end{aligned}$$

Hierin (en in wat volgt) gebruiken we

$$\int_{-\infty}^{\infty} du\ \exp\{-au^2 + bu\} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}\exp\left\{\frac{b^2}{4a}\right\}$$

Vraag 2. Na tijd t heeft de coëfficiënt c_k een fase $-iE_k t/\hbar$ verkregen,

$$c_k(t) = c_k \exp\left\{-i\frac{\hbar t}{2m}k^2\right\}$$

Om de notatie te vergemakkelijken, schrijf $\tau = \hbar t/(m\ell^2)$. Er komt

$$\begin{aligned} c_k(t) &= \frac{1}{\pi^{1/4}}\exp\left\{-\frac{1}{2}(k-q)^2 - i\frac{\tau}{2}k^2\right\} \\ &= \frac{1}{\pi^{1/4}}\exp\left\{-\frac{1}{2}\,(1+i\tau)\,k^2 + qk - \frac{1}{2}q^2\right\} \end{aligned}$$

Hiermee is

$$\int dk\,|c_k(t)|^2 = |c_k|^2 = \frac{1}{\pi^{1/2}}\int dk \exp\left\{-(k-q)^2\right\} = 1$$

De verwachtingswaarde voor de impuls is

$$\begin{aligned} \langle\psi|\,\hat{p}\,|\psi\rangle &= \int dk \int dk' c_{k'}^*(t)c_k(t)\,\langle\varphi_{k'}|\,\hat{p}\,|\varphi_k\rangle \\ &= \int dk(\hbar k)\,|c_k(t)|^2 \\ &= \hbar\frac{1}{\pi^{1/2}}\int dk\ k\exp\left\{-(k-q)^2\right\} = \hbar q \end{aligned}$$

De standaardeviatie is dan ook te schrijven als de wortel van

$$\left\langle(\hat{p}-\hbar q)^2\right\rangle = \frac{\hbar}{\pi^{1/2}}\int dk\ \ (k-q)^2\exp\left\{-(k-q)^2\right\} = \frac{\hbar}{2}$$

Vraag 3. De coëfficiënten terug in elkaar vijzen geeft

$$\begin{aligned}
\psi(x,t) &= \int dk\; c_k(t)\varphi_k(x) \\
&= \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-q^2/2} \int \frac{dk}{\sqrt{2\pi}}\; \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(1+i\tau\right)k^2 + \left(q+ix\right)k\right\} \\
&= \frac{1}{\pi^{1/4}} \sqrt{\frac{1}{1+i\tau}} \exp\left\{\frac{1}{2}\frac{\left(q+ix\right)^2}{1+i\tau} - \frac{1}{2}q^2\right\} \\
&= \frac{1}{\pi^{1/4}} \sqrt{\frac{1}{1+i\tau}} \exp\left\{-\frac{(x-q\tau)^2}{1+\tau^2} - i\frac{(x-q\tau)^2}{\tau(1+\tau^2)} + ix^2/\tau\right\}
\end{aligned}$$

Normering:

$$|\psi(x,t)|^2 = \sqrt{\frac{1}{\pi(1+\tau^2)}} \exp\left\{-\frac{(x-q\tau)^2}{1+\tau^2}\right\}$$

integreert mooi tot 1.

Vraag 3. Verwachtingswaarde

$$\begin{aligned}
\langle x(t)\rangle &= \int x\,|\psi(x,t)|^2\,dx \\
&= \sqrt{\frac{1}{\pi(1+\tau^2)}} \int x \exp\left\{-\frac{(x-q\tau)^2}{1+\tau^2}\right\} dx \\
&= q\tau
\end{aligned}$$

Vermits $\hbar q$ de verwachte impuls is, is $q\tau = vt$ met $v = \hbar q/m$ de kinematische snelheid die overeenkomt met de verwachte impuls. Voorts is

$$\begin{aligned}
\Delta x &= \left\langle (x-q\tau)^2 \right\rangle = \int (x-q\tau)^2\,|\psi(x,t)|^2\,dx \\
&= \sqrt{\frac{1}{\pi(1+\tau^2)}} \int u^2 \exp\left\{-\frac{u^2}{1+\tau^2}\right\} du \\
&= \frac{1+\tau^2}{2}
\end{aligned}$$

De onbepaaldheid op de plaats neemt altijd maar toe in de tijd, die van de impuls niet. Op tijdstip nul is de onbepaalheid minimaal ($\Delta p \Delta x = \hbar/4$), voor latere tijdstippen neemt het toe.

4 Representeer en roteer

Vraag 1. We gebruiken de definities van $\hat{J}_+$ en $\hat{J}_-$ om te komen tot de volgende matrices (in de basis $\{|3/2,+3/2\rangle, |3/2,+1/2\rangle, |3/2,-1/2\rangle, |3/2,-3/2\rangle\}$):

$$J_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ en } J_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}$$

Hiermee is $J_x = (J_+ + J_-)/2$ gegeven door

$$J_x = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3}/2 & 0 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \sqrt{3}/2 \\ 0 & 0 & \sqrt{3}/2 & 0 \end{pmatrix}$$

Vraag 2. Over het algemeen is J_x^n erg moeilijk om uit te rekenen voor hoger-dimensionele representaties (hoewel je met mathematica dit eenvoudig kan via

```
Jx={{0,√3/2,0,0},{√3/2,0,1,0},{0,1,0,√3/2},{0,0,√3/2,0}};
Sum[(I θ)^n/n!  MatrixPower[Jx,n], {n,0,Infinity}]
```

Vullen we bovendien $\theta = \pi$ in dan komt er

$$\begin{aligned} R_{\theta_x=\pi} &= \exp\{i\pi J_x\} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\pi)^n}{n!} J_x^n \\ &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

De reden dat we de anti-diagonaal hebben is omdat een rotatie van 180 graden omheen de x-as een spinvector die oorspronkelijk langs $\pm\mathbf{e}_z$ ligt gespiegeld wordt naar $\mp\mathbf{e}_z$. Dus, een toestand $|J,M\rangle$ verandert in een toestand $|J,-M\rangle$ (op een globale fase na).

Vraag 3. Dit brengt ons meteen naar vraag 3. De $|3/2,+1/2\rangle$ toestand wordt door de rotatie omgezet in $-i\,|3/2,-1/2\rangle$. Deze staat loodrecht op de oorspronkelijke toestand, zodat het produkt nul is. We mogen niet vergeten dat we modulus kwadraat moeten nemen om de kans te kennen (en dus het percentage atomen dat door de filter komt), maar hier doet dat er niet echt toe: er komt geen enkel atoom meer door de oorspronkelijk filter.

Vraag 4: De toestand $|\uparrow\downarrow\rangle = |1/2, 1/2\rangle_A |1/2, -1/2\rangle_B$ is een combinatie van singlet en triplet $M = 0$ toestanden. Immers, uit (8.1) en (8.2) volgt

$$\left.\begin{array}{l} |0,0\rangle = (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2} \\ |1,0\rangle = (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2} \end{array}\right\} \Rightarrow |\uparrow\downarrow\rangle = (|0,0\rangle + |1,0\rangle)/\sqrt{2}$$

In de basis $\{|1,+1\rangle, |1,0\rangle, |1,-1\rangle, |0,0,\rangle\}$ is deze toestand dus

$$|\uparrow\downarrow\rangle \leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1/\sqrt{2} \\ 0 \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

Let op: zoals altijd is de volgorde van de basisvectoren belangrijk om de volgorde van de coëffiënten in de kolomvector te interpreteren.

Vraag 5: Het rekenwerk voor deze vraag hebben we reeds in het hoofdstuk over "spins roteren" uitgevoerd. De triplet toestanden gehoorzamen de 3×3 representatie van de draaiimpulsen, en dus is ook de rotatiematrix een 3×3 matrix. We hebben die reeds gevonden in de theorie, uitdrukking (7.56). De singlet-toestand bevat maar 1 component – roteren mengt componenten dooreen maar als er maar één is, dan moet die ongewijzigd blijven. De rotatiematrix voor de singlet-toestand is dus een 1×1 matrix eenvoudigweg gegeven door (1). Combineren we beide matrices bloksgewijs dan vinden we

$$R_x(\theta) = \left(\begin{array}{|ccc|c} \hline (\cos(\theta)+1)/2 & i\sin(\theta)/\sqrt{2} & (\cos(\theta)-1)/2 & 0 \\ i\sin(\theta)/\sqrt{2} & \cos(\theta) & i\sin(\theta)/\sqrt{2} & 0 \\ (\cos(\theta)-1)/2 & i\sin(\theta)/\sqrt{2} & (\cos(\theta)+1)/2 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & \boxed{1} \end{array}\right)$$

Deze matrices zijn ook een 4×4 representatie van de rotatiegroep, net zoals de rotatiematrices in vraag 2 van deze opgave. De combinatie van meerdere rotaties achtereen komt neer op het vermenigvuldigen van matrices. De huidige 4×4 representatie is echter blokdiagonaal en wordt dus niet als "fundamentele" 4×4 representatie gezien. We spreken van een "*reducibele*" representatie omdat die in singlet en triplet blok op de diagonal kan opgesplitst worden. Wanneer dit niet kan, zoals voor de algemene matrices in vraag 2, dan spreken we van een "*irreducibele representatie*". OK, vullen we nu $\theta = \pi/4$ (waarvoor $\cos(\pi/4) = \sin(\pi/4) = 1/\sqrt{2}$) in dan komt er

$$R_x(\pi/4) = \left(\begin{array}{|ccc|c} \hline \left(\sqrt{2}+2\right)/4 & i/2 & \left(\sqrt{2}-2\right)/4 & 0 \\ i/2 & 1/\sqrt{2} & i/2 & 0 \\ \left(\sqrt{2}-2\right)/4 & i/2 & \left(\sqrt{2}+2\right)/4 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & \boxed{1} \end{array}\right)$$

Vraag 6: Eerst laten we de rotatiematrix los op de initiële toestand:

$$R_x(\pi/4)\,|\uparrow\downarrow\rangle \leftrightarrow \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}+2}{4} & i/2 & \frac{\sqrt{2}-2}{4} & 0 \\ i/2 & 1/\sqrt{2} & i/2 & 0 \\ \frac{\sqrt{2}-2}{4} & i/2 & \frac{\sqrt{2}+2}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1/\sqrt{2} \\ 0 \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i/(2\sqrt{2}) \\ 1/2 \\ i/(2\sqrt{2}) \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

Projecteren we dit ten slotte terug op de originele toestand

$$\langle\uparrow\downarrow|\, R_x(\pi/4)\, |\uparrow\downarrow\rangle \leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} i/(2\sqrt{2}) \\ 1/2 \\ i/(2\sqrt{2}) \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} = \frac{1}{2\sqrt{2}} + \frac{1}{2}$$

En ten slotte nemen we hiervan modulus kwadraat om te zien hoeveel moleculen er nog in dezelfde toestand zijn bij het opnieuw meten van de individuele spins van A en B:

$$P = \frac{3 + 2\sqrt{2}}{8} = 0.728553...$$

dus ongeveer 73%.

5 Gemengde toestanden

Vraag 1. We berekenen de dichtheidsmatrix explitiet als $|\psi\rangle\langle\psi|$ door de overeenkomstige kolom- en rijvector te vermenigvuldigen,

$$\begin{aligned}
\rho &= \begin{pmatrix} \cos(\omega_L t/2) \\ -i\sin(\omega_L t/2) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos(\omega_L t/2) & i\sin(\omega_L t/2) \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \cos^2(\omega_L t/2) & i\cos(\omega_L t/2)\sin(\omega_L t/2) \\ -i\cos(\omega_L t/2)\sin(\omega_L t/2) & \sin^2(\omega_L t/2) \end{pmatrix} \\
&= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1+\cos(\omega_L t) & i\sin(\omega_L t) \\ -i\sin(\omega_L t) & 1-\cos(\omega_L t) \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

Vraag 2. Het linkerlid van de kwantum-liouville vergelijking is

$$i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t} = \frac{\hbar\omega_L}{2}\begin{pmatrix} -i\sin(\omega_L t) & -\cos(\omega_L t) \\ \cos(\omega_L t) & i\sin(\omega_L t) \end{pmatrix}$$

Het rechterlid is

$$\begin{aligned}
[H,\rho] &= \left[\frac{\hbar\omega_L}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1+\cos(\omega_L t) & i\sin(\omega_L t) \\ -i\sin(\omega_L t) & 1-\cos(\omega_L t) \end{pmatrix}\right] \\
&= \frac{\hbar\omega_L}{4}\begin{pmatrix} -i\sin(\omega_L t) & 1-\cos(\omega_L t) \\ 1+\cos(\omega_L t) & i\sin(\omega_L t) \end{pmatrix} \\
&\quad -\frac{\hbar\omega_L}{4}\begin{pmatrix} -i\sin(\omega_L t) & 1+\cos(\omega_L t) \\ 1-\cos(\omega_L t) & i\sin(\omega_L t) \end{pmatrix} \\
&= \frac{\hbar\omega_L}{2}\begin{pmatrix} -i\sin(\omega_L t) & -\cos(\omega_L t) \\ \cos(\omega_L t) & i\sin(\omega_L t) \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

Vraag 3. De kwantum-Liouville vergelijkingen zijn

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t} = \frac{\hbar\omega_L}{2}\left[\hat{H},\hat{\rho}\right].$$

In de $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ basis wordt dit een matrixvergelijking

$$\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} \rho_{\uparrow\uparrow} & \rho_{\uparrow\downarrow} \\ \rho_{\downarrow\uparrow} & \rho_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} = -i\frac{\omega_L}{2}\left[\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \rho_{\uparrow\uparrow} & \rho_{\uparrow\downarrow} \\ \rho_{\downarrow\uparrow} & \rho_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix}\right].$$

Uitwerken van de commutator geeft

$$\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} \rho_{\uparrow\uparrow} & \rho_{\uparrow\downarrow} \\ \rho_{\downarrow\uparrow} & \rho_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} = -i\frac{\omega_L}{2}\begin{pmatrix} \rho_{\uparrow\downarrow}-\rho_{\uparrow\downarrow} & \rho_{\downarrow\downarrow}-\rho_{\uparrow\uparrow} \\ \rho_{\uparrow\uparrow}-\rho_{\downarrow\downarrow} & \rho_{\uparrow\downarrow}-\rho_{\uparrow\downarrow} \end{pmatrix}.$$

Dit zijn vier vergelijkingen

$$\begin{cases}
\dfrac{\partial\rho_{\uparrow\uparrow}}{\partial t} = -i\dfrac{\omega_L}{2}\left(\rho_{\uparrow\downarrow}-\rho_{\uparrow\downarrow}\right) \\
\dfrac{\partial\rho_{\uparrow\downarrow}}{\partial t} = -i\dfrac{\omega_L}{2}\left(\rho_{\downarrow\downarrow}-\rho_{\uparrow\uparrow}\right) \\
\dfrac{\partial\rho_{\downarrow\uparrow}}{\partial t} = -i\dfrac{\omega_L}{2}\left(\rho_{\uparrow\uparrow}-\rho_{\downarrow\downarrow}\right) \\
\dfrac{\partial\rho_{\downarrow\downarrow}}{\partial t} = -i\dfrac{\omega_L}{2}\left(\rho_{\uparrow\downarrow}-\rho_{\uparrow\downarrow}\right)
\end{cases}$$

In de oplossingen zien we meteen dat de beginvoorwaarden voldaan zijn. Invullen van de oplossing toont triviaal aan dat het resultaat klopt. Bijvoorbeeld,

$$-i(\rho_{\uparrow\uparrow} - \rho_{\downarrow\downarrow}) = -i\left(\rho^0_{\uparrow\uparrow} - \rho^0_{\downarrow\downarrow}\right)\cos(\omega_L t) + \left(\rho^0_{\uparrow\downarrow} - \rho^0_{\downarrow\uparrow}\right)\sin(\omega_L t)$$

en

$$\begin{aligned}\frac{2}{\omega_L}\frac{\partial \rho_{\downarrow\uparrow}}{\partial t} &= \frac{1}{\omega_L}\frac{\partial}{\partial t}\left[\left(\rho^0_{\uparrow\downarrow} + \rho^0_{\downarrow\uparrow}\right) - \left(\rho^0_{\uparrow\downarrow} - \rho^0_{\downarrow\uparrow}\right)\cos(\omega_L t) - i\left(\rho^0_{\uparrow\uparrow} - \rho^0_{\downarrow\downarrow}\right)\sin(\omega_L t)\right] \\ &= \left(\rho^0_{\uparrow\downarrow} - \rho^0_{\downarrow\uparrow}\right)\sin(\omega_L t) - i\left(\rho^0_{\uparrow\uparrow} - \rho^0_{\downarrow\downarrow}\right)\cos(\omega_L t)\end{aligned}$$

De andere vier zijn analoog. Invullen van de oplossingen.

Vraag 4. De begintoestand is nu

$$\begin{aligned}\rho(0) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &\rightarrow \rho(t) = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1+\cos(\omega_L t) & i\sin(\omega_L t) \\ -i\sin(\omega_L t) & 1-\cos(\omega_L t) \end{pmatrix}\end{aligned}$$

We hebben eenvoudigweg de beginwaarden ingevuld in de algemene oplossing. De spin in de z richting is dan

$$\begin{aligned}\langle\langle S_z\rangle\rangle &= \mathrm{Tr}\left\{\rho(t)\cdot S_z\right\} \\ &= \mathrm{Tr}\left\{\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1+\cos(\omega_L t) & i\sin(\omega_L t) \\ -i\sin(\omega_L t) & 1-\cos(\omega_L t) \end{pmatrix}\cdot\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\right\} \\ &= \frac{\hbar}{4}\mathrm{Tr}\left[\begin{pmatrix} 1+\cos(\omega_L t) & -i\sin(\omega_L t) \\ -i\sin(\omega_L t) & \cos(\omega_L t)-1 \end{pmatrix}\right] = \frac{\hbar}{2}\cos(\omega_L t).\end{aligned}$$

Voor deze pure toestand vinden we hetzelfde antwoord als het hoofdstuk over spindynamica, zoals het hoort. De spin in de x richting is

$$\begin{aligned}\langle\langle S_x\rangle\rangle &= \mathrm{Tr}\left\{\rho(t)\cdot S_x\right\} \\ &= \mathrm{Tr}\left\{\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1+\cos(\omega_L t) & i\sin(\omega_L t) \\ -i\sin(\omega_L t) & 1-\cos(\omega_L t) \end{pmatrix}\cdot\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\right\} \\ &= \frac{\hbar}{4}\mathrm{Tr}\left[\begin{pmatrix} i\sin(\omega_L t) & 1+\cos(\omega_L t) \\ 1-\cos(\omega_L t) & -i\sin(\omega_L t) \end{pmatrix}\right] = 0\end{aligned}$$

We vinden dat er uit een Stern-Gerlach apparaat in de x-richting evenveel atomen met spin “x-op” als met spin “x-neer” door komen. We werken hier met een pure toestand, dus dit is het gevolg van de kwantummechanische onbepaaldheid, niet de statitsische onbepaaldheid (die er niet is voor pure toestanden!)

Vraag 5. Opnieuw komt het er op neer de beginvoorwaarden correct neer te schrijven. Nu zijn die

$$\begin{aligned}\rho(0) &= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &\rightarrow \rho(t) = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \rho(0)\end{aligned}$$

Voor een volledig gerandomiseerde bundel hebben we dus een tijdsonafhankelijk verhaal. Eender in welke richting we de spin meten, we vinden steeds dat de helft van de atomen spin op en de andere helft spin neer heeft. Inderdaad,

$$\begin{aligned}\langle\langle S_z \rangle\rangle &= \mathrm{Tr}\left\{\rho(t)\cdot S_z\right\} \\ &= \mathrm{Tr}\left\{\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\cdot\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\right\} \\ &= \frac{\hbar}{4}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\right\} = 0\end{aligned}$$

Nu is de kwantumstatistische verwachtingswaarde nul. Dit komt door de statistische middeling, niet door de kwantum-onbepaaldheid. Vergelijk dit met de situatie in vraag 5.

Vraag 6. De thermische toestanden voor $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ zijn

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_{th} &= e^{+\hbar\omega_L/(2k_BT)}\,|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + e^{-\hbar\omega_L/(2k_BT)}\,|\downarrow\rangle\langle\downarrow| \\ &\rightarrow \rho_{th} = \begin{pmatrix} e^{+\hbar\omega_L/(2k_BT)} & 0 \\ 0 & e^{-\hbar\omega_L/(2k_BT)} \end{pmatrix}\end{aligned}$$

Dit is een beetje een strikvraag. Het magneetveld ligt in de x-richting, dus hebben we voor de thermische toestand

$$\hat{\rho}_{th} = e^{+\hbar\omega_L/(2k_BT)}\,|x+\rangle\langle x+| + e^{-\hbar\omega_L/(2k_BT)}\,|x-\rangle\langle x-|$$

Nu is

$$\begin{aligned}|x+\rangle &= \frac{|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle}{\sqrt{2}} \\ |x-\rangle &= \frac{|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle}{\sqrt{2}}\end{aligned}$$

(cf. voorbeelden uit de theorie), zodat

$$\begin{aligned}\rho_{th} &= \frac{1}{2}e^{+\hbar\omega_L/(2k_BT)}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2}e^{-\hbar\omega_L/(2k_BT)}\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cosh(\hbar\omega_L/(2k_BT)) & \sinh(\hbar\omega_L/(2k_BT)) \\ \sinh(\hbar\omega_L/(2k_BT)) & \cosh(\hbar\omega_L/(2k_BT)) \end{pmatrix}\end{aligned}$$

De thermische toestand is een evenwichtstoestand voor de Hamiltoniaan, en zal dus niet in de tijd veranderen. Om de kwantumstatistische verwachtingswaarde uit te rekenen, hebben we eerst de toestandssom nodig

$$\mathcal{Z} = \mathrm{Tr}\left[\rho_{th}\right] = 2\cosh(\hbar\omega_L/(2k_BT))$$

Hiermee is

$$\langle\langle S_z \rangle\rangle = \mathrm{Tr}\,\{\rho(t) \cdot S_z\} = 0$$

6 Nucleaire Magnetische Resonantie

De opstelling die beschouwd wordt is deze van de "continuous wave NMR" voor een spin-1/2 deeltje, hierbij wordt er op het spin-1/2 een tijdsafhankelijk magneetveld aangelegd van de vorm:

$$\mathbf{B}(t) = \begin{pmatrix} B_1 \cos(\omega_r t) \\ B_1 \sin(\omega_r t) \\ B_0 \end{pmatrix}, \tag{6.1}$$

met ω_r een constante frequentie (de radiofrequentie[1]) en B_0 en B_1 een constante. De velden B_0 en B_1 noemt men ook resp. het statische veld (holding field) en transversale veld, in experimenten zal doorgaans ook B_0 veel groter zijn in vergelijking met B_1. De Hamiltoniaan van ons spin-1/2 deeltje in dit tijdsafhankelijke magneetveld is gegeven door:

$$\hat{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}. \tag{6.2}$$

waarbij de magnetisatie $\boldsymbol{\mu}$ ligt in de richting van de spin $\mathbf{S}$. Gebruik makende van:

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{q\hbar}{2m}\boldsymbol{\sigma}$$

geeft dit voor de Hamiltoniaan van het spin-1/2 systeem dat:

$$\hat{H} = -\mu(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) \text{ met } \mu = \frac{q\hbar}{2m}. \tag{6.3}$$

Waarbij μ de grootte geeft van het magnetische moment[2]. Met de keuze van de Pauli matrices voor de spin te *representeren* hebben we ook onze de representatie van onze spin-basis $|\uparrow\rangle$ en $|\downarrow\rangle$ vastgelegd:

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ en } |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \tag{6.4}$$

zodat een algemene toestand gegeven is door:

$$|\psi\rangle = c_\uparrow |\uparrow\rangle + c_\downarrow |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} c_\uparrow \\ c_\downarrow \end{pmatrix} \tag{6.5}$$

met $c_\uparrow^2 + c_\downarrow^2 = 1$.

Vraag 1. Nu kan de Hamiltoniaan operator als matrix worden uitgeschreven door middel van de Pauli matrices, het invullen van het magnetisch veld (6.1) in de Hamiltoniaan (6.3) geeft dan de Hamiltoniaan matrix:

$$\begin{aligned} H &= -\mu \begin{pmatrix} B_0 & B_1(\cos(\omega_r t) - i\sin(\omega_r t)) \\ B_1(\cos(\omega_r t) + i\sin(\omega_r t)) & -B_0 \end{pmatrix}, \\ &= -\mu \begin{pmatrix} B_0 & B_1 e^{-i\omega_r t} \\ B_1 e^{i\omega_r t} & -B_0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{6.6}$$

[1] Deze frequentie neemt waarden aan van 3kHz tot 300GHz, dit is in dezelfde orde als de frequentie van radiosignalen, vandaar de naam.

[2] Wanneer we dit bijvoorbeeld met elektronen zouden doen, dan hebben we $q = -e$, $g = -2$ en $m = m_e$. Natuurlijk zouden dan radiofrequenties niet voldoende zijn om het dipoolmoment waar te nemen.

Wanneer we de tijdsevolutie onderzoeken (zowel in het Heisenberg-beeld als het Schrödinger-beeld) zal er bij de tijdsafgeleide nog een factor $i\hbar$ staan. Deze $\hbar$ kan weggewerkt worden door ook een factor $\hbar$ te forceren in de Hamiltoniaan, dit kan via de definitie van de onderstaande frequenties:

$$\omega_0 = \frac{\mu B_0}{\hbar} \text{ en } \omega_1 = \frac{\mu B_1}{\hbar}. \tag{6.7}$$

Met bovenstaande frequenties (6.7) wordt de Hamiltoniaan (6.6) gegeven door:

$$H = -\hbar \begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 e^{-i\omega_r t} \\ \omega_1 e^{i\omega_r t} & -\omega_0 \end{pmatrix}. \tag{6.8}$$

Vraag 2. Het is handig om de expliciete tijdsafhankelijkheid uit de Hamiltoniaan kunnen elimineren (tijdsonafhankelijke problemen zijn nu eenmaal makkelijker oplosbaar). Dit kan gedaan worden door naar een tijdsafhankelijke basis over te gaan via een tijdsafhankelijke unitaire transformatie

$$\psi' = \hat{U}(t)\psi. \tag{6.9}$$

Als er wordt gekozen voor[3]

$$U(t) = e^{-i\sigma_z \omega_r t/2} = \begin{pmatrix} e^{-i\omega_r t/2} & 0 \\ 0 & e^{i\omega_r t/2} \end{pmatrix}, \tag{6.10}$$

de getransformeerde Hamiltoniaan wordt dan:

$$\begin{aligned} & H' = U^\dagger(t)H(t)U(t), \\ = \; & -\hbar \begin{pmatrix} e^{i\omega_r t/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\omega_r t/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 e^{-i\omega_r t} \\ \omega_1 e^{i\omega_r t} & -\omega_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\omega_r t/2} & 0 \\ 0 & e^{i\omega_r t/2} \end{pmatrix}, \\ = \; & -\hbar \begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 \\ \omega_1 & -\omega_0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Of herschreven met de Pauli matrices:

$$H' = -\hbar\left(\omega_1 \sigma_x + \omega_0 \sigma_z\right) \tag{6.11}$$

waarbij de Hamiltoniaan uitgedrukt wordt in de nieuwe basis gegeven door

$$|\uparrow'\rangle = e^{-i\omega_r t/2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ en } |\downarrow'\rangle = e^{i\omega_r t/2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{6.12}$$

Via bovenstaande Hamiltoniaan is het mogelijk om nu de tijdsevolutie van het systeem te bepalen, dit kan zowel via het Schrödingerbeeld als het Heisenbergbeeld. Gezien we in realiteit nooit kwantumtoestanden meten, maar verwachte waarden van operatoren zal er gekeken worden naar de verwachte

[3] Merk op dat de drie Pauli matrices en de eenheidsmatrix (of een combinatie ervan) de énige vier mogelijkheiden zijn in de exponent voor een unitaire transformatie. Andere matrices zijn niet hermitisch en brengen dus geen unitaire transformatie voort. De voorfactor $\omega_r t/2$ in de exponent bepaal je dan via de eis dat de tijdsafhankelijkheid wegvalt.

waarden van de operatoren $\hat{S}_x$, $\hat{S}_y$ en $\hat{S}_z$ welke voor een spin-1/2 systeem zijn gegeven door:

$$S_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},\ S_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \text{ en } S_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{6.13}$$

of samengevat:

$$S_i = \frac{\hbar}{2}\sigma_i$$

We zoeken nu van het algemeen systeem de eigenwaarden, en eens deze gevonden zijn stellen we $\omega_r = -2\omega_0$ en zoeken we de eigenvectoren van het systeem.

Vraag 3. Gezien we verderop de dichtheidsmatrix willen neerschrijven is het beter te werken in het Schrödingerbeeld. Hierbij bepalen we de twee eigentoestanden van het systeem te bepalen wat het neerschrijven van de dichtheidsmatrix zal vereenvoudigen. De Schrödingervergelijking van het systeem is in de nieuwe basis gegeven door:

$$i\hbar\frac{\partial\psi'}{\partial t} = H'\psi'$$

Als we de golffunctie (6.9) samen met de transformatie (6.10) en de Hamiltoniaan (6.11) invullen in de Schrödingervergelijking geeft dit:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(e^{-i\sigma_z\omega_r t/2}\psi\right) = -\hbar\left(\omega_1\sigma_x + \omega_0\sigma_z\right)e^{-i\sigma_z\omega_r t/2}\psi.$$

Het doen van de afgeleide en nadien wegdelen van de exponent geeft dan:

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = i\left[\omega_1\sigma_x + \left(\omega_0 + \frac{\omega_r}{2}\right)\sigma_z\right]\psi.$$

Aangezien de Hamiltoniaan tijdsonafhankelijk is weten we dat deze de triviale tijdsevolutie (faserotatie)

$$\psi(t) = e^{\frac{i}{\hbar}Et}\psi_0 \text{ met } E = \hbar\left[\omega_1\sigma_x + \left(\omega_0 + \frac{\omega_r}{2}\right)\sigma_z\right]$$

heeft.

De energie is nog steeds een operator, idealiter wordt het systeem uitgeschreven in de eigenvectoren zodat elke eigenvector een scalaire tijdsevolutie heeft. Om dit te doen moet de matrix E gediagonaliseerd worden, gezien dit een 2×2 matrix is zal deze twee (al dan niet dezelfde) eigenwaarden $E_\pm$ hebben. De eigenwaardenvergelijking

$$\left[\hbar\omega_0 + \frac{\hbar\omega_r}{2} - E_\pm\right]\left[-\hbar\omega_0 - \frac{\hbar\omega_r}{2} - E_\pm\right] - (\hbar\omega_1)^2 = 0$$

leidt tot de twee eigenwaarden

$$E_\pm = \pm\hbar\sqrt{\omega_1^2 + \left(\omega_0 + \frac{\omega_r}{2}\right)^2}.$$

Als we nu stellen dat $\omega_r = -2\omega_0$ (we kijken op de resonantie) worden de eigen-energieën gegeven door:

$$E_\pm = \pm\hbar\omega_1.$$

Dit geeft ons de *laagste* frequentie waarin het systeem ronddraait. De bijhorende eigenvectoren vinden we nu via het oplossen vanddf:

$$\begin{pmatrix} \mp\hbar\omega_1 & \hbar\omega_1 \\ \hbar\omega_1 & \mp\hbar\omega_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_\pm^{(1)} \\ c_\pm^{(2)} \end{pmatrix} = 0. \tag{6.14}$$

Het stelsel (6.14) is overbepaald zodat we nog een extra vergelijking kunnen opleggen, namelijk de normering

$$\left(c_\pm^{(1)}\right)^2 + \left(c_\pm^{(2)}\right) = 1. \tag{6.15}$$

De twee eigenvectoren $|+\rangle$ (horende bij E_+) en $|-\rangle$ (horende bij E_-) worden dan gegeven door:

$$|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \text{ en } |-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{6.16}$$

De tijdsevolutie van de eigenvectoren is triviaal en gegeven door:

$$|+(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} e^{-i\omega_1 t}\,|+\rangle \text{ en } |-(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i\omega_1 t}\,|-\rangle\,.$$

Vraag 4. Hoe ziet de algemene spintoestand (6.5) eruit in termen van de eigenvectoren (6.16)? Dit is makkelijk te zien als we de eigenvectoren (6.16) uitschrijven in de twee spin-componenten (6.4):

$$|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle\right] \text{ en } |-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle\right]. \tag{6.17}$$

De individuele down en up componenten worden dan eenvoudigweg gevonden door:

$$|\uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|+\rangle + |-\rangle\right) \text{ en } |\downarrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|-\rangle - |+\rangle\right).$$

Op deze manier kan de algemene spintoestand (6.5) uitgedrukt worden in termen van de eigenvectoren zodat deze gegeven wordt door:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(c_\uparrow - c_\downarrow\right)|+\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\left(c_\uparrow + c_\downarrow\right)|-\rangle\,. \tag{6.18}$$

Gegeven dat op $t = 0$ de spintoestand gegeven is door (6.5), weten we dat deze na een tijdverloop t gegeven wordt door:

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(c_\uparrow - c_\downarrow\right)e^{-i\omega_1 t}\,|+\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\left(c_\uparrow + c_\downarrow\right)e^{i\omega_1 t}\,|-\rangle\,. \tag{6.19}$$

Dit kan uitgedrukt worden in onze oude basis (6.4) door (6.17) in te vullen:

$$|\psi(t)\rangle = \left[c_\uparrow \cos(\omega_1 t) + ic_\downarrow \sin(\omega_1 t)\right]|\uparrow\rangle + \left[c_\downarrow \cos(\omega_1 t) + ic_\uparrow \sin(\omega_1 t)\right]|\downarrow\rangle\,. \tag{6.20}$$

Vraag 5. Via de hermitische spin-operatoren

$$S_i = \frac{\hbar}{2}\sigma_i$$

kan de verwachte waarde van de spin berekend worden in de drie richtingen en kan zo de Bloch vector

$$\mathbf{S} = \left\langle \hat{S}_x \right\rangle \mathbf{e}_x + \left\langle \hat{S}_y \right\rangle \mathbf{e}_y + \left\langle \hat{S}_z \right\rangle \mathbf{e}_z \tag{6.21}$$

worden neergeschreven. Als de operatoren $\hat{S}_i$ inwerken op de basistoestanden $|\uparrow\rangle$ en $|\downarrow\rangle$ geeft dit:

$$\hat{S}_x |\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|\downarrow\rangle, \hat{S}_y |\uparrow\rangle = \frac{i\hbar}{2}|\downarrow\rangle, \hat{S}_z |\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle, \tag{6.22}$$

$$\hat{S}_x |\downarrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle, \hat{S}_y |\downarrow\rangle = -\frac{i\hbar}{2}|\uparrow\rangle, \hat{S}_z |\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2}|\downarrow\rangle. \tag{6.23}$$

Hiermee weten we hoe de spin-operatoren inwerken op de basiskets, en dus ook hoe deze zal inwerken on de algemene tijdsafhankelijke toestandsvector (of toestandsket) van het systeem (6.19). Op deze manier worden de verschillende componenten van (6.21) eenvoudig neergeschreven als:

$$\left\langle \hat{S}_x \right\rangle = \frac{\hbar}{2}\left[c_\uparrow c_\downarrow^* + c_\uparrow^* c_\downarrow\right], \tag{6.24}$$

$$\left\langle \hat{S}_y \right\rangle = \frac{\hbar}{2}\left[\left(|c_\uparrow|^2 - |c_\downarrow|^2\right)\sin(2\omega_1 t) + i\left(c_\uparrow c_\downarrow^* - c_\uparrow^* c_\downarrow\right)\cos(2\omega_1 t)\right], \tag{6.25}$$

$$\left\langle \hat{S}_z \right\rangle = \frac{\hbar}{2}\left[\left(|c_\uparrow|^2 - |c_\downarrow|^2\right)\cos(2\omega_1 t) + i\left(c_\uparrow^* c_\downarrow - c_\uparrow c_\downarrow^*\right)\sin(2\omega_1 t)\right]. \tag{6.26}$$

Hoe kunnen de gevonden oplossingen nu geïnterpreteerd worden? Dit kan eenvoudig door te kijken naar een spin langs resp. de x, y en z-as, de vectoren die deze voorstellen zijn de eigenvectoren van de spin-operatoren (6.13). Als we de spins weergeven met resp. $|s_x\rangle$, $|s_y\rangle$ en $|s_z\rangle$ zijn de eigenvectoren gegeven door:

$$|s_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}, \ |s_y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\i\end{pmatrix} \text{ en } |s_z\rangle = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}, \tag{6.27}$$

met allen een eigenwaarde $\hbar/2$. Bovenstaande resultaat wordt makkelijk nagegaan door de vectoren (6.27) te laten inwerken op (6.13) of (6.22). Voor de drie gevallen wordt er nu naar de bovenstaande verwachte waarden gekeken. Wanneer we weten hoe de individuele spin-componenten bewegen, zullen we ook weten hoe een algemene spin zal bewegen gezien deze een lineaire combinatie is dan bovenstaande componenten.

Voor $|s_x\rangle$

Voor een spin in de x-richting hebben we dat:

$$c_\uparrow = \frac{1}{\sqrt{2}} = c_\downarrow,$$

zodat de verwachte waarden gelijk worden aan:

$$\begin{aligned}\left\langle \hat{S}_x \right\rangle &= \frac{\hbar}{2}, \\ \left\langle \hat{S}_y \right\rangle &= 0, \\ \left\langle \hat{S}_z \right\rangle &= 0.\end{aligned}$$

Als de spin dus 100% langs de x-as ligt zal deze ook in die richting blijven liggen. In dit geval is er geen dynamica van het systeem.

Voor $|s_y\rangle$

Voor een spin in de y-richting hebben we dat:

$$c_\uparrow = \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ en } c_\downarrow = \frac{i}{\sqrt{2}},$$

zodat de verwachte waarden gelijk worden aan:

$$\begin{aligned}\left\langle \hat{S}_x \right\rangle &= 0, \\ \left\langle \hat{S}_y \right\rangle &= \frac{\hbar}{2}\cos\left(2\omega_1 t\right), \\ \left\langle \hat{S}_z \right\rangle &= -\frac{\hbar}{2}\sin\left(2\omega_1 t\right).\end{aligned}$$

Dit komt overeen met kloksgewijze rotatie rond de x-as.

Voor $|s_z\rangle$

Voor een spin in de z-richting hebben we tot slot dat:

$$c_\uparrow = 1 \text{ en } c_\downarrow = 0,$$

zodat de verwachte waarden gelijk worden aan:

$$\begin{aligned}\left\langle \hat{S}_x \right\rangle &= 0, \\ \left\langle \hat{S}_y \right\rangle &= \frac{\hbar}{2}\sin\left(2\omega_1 t\right), \\ \left\langle \hat{S}_z \right\rangle &= \frac{\hbar}{2}\cos\left(2\omega_1 t\right).\end{aligned}$$

Ook dit komt overeen met een kloksgewijze rotatie rond de x-as.

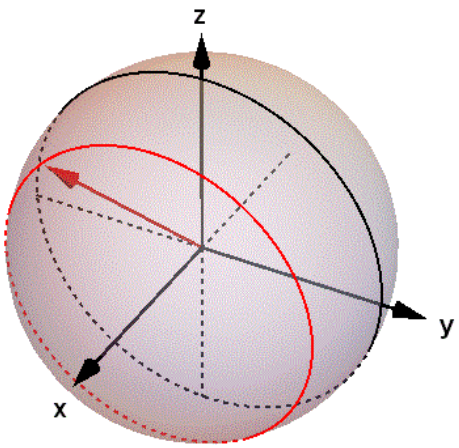
Voor een algemene spintoestand $|\psi(t)\rangle$

Een algemene spintoestand zal een lineaire combinatie zijn van de drie bovenstaande toestanden. Dit wil dus zeggen dat langs de x-richting de spincomponent constant zal blijven, terwijl in het yz-vlak de spin zal ronddraaien kloksgewijs met een frequentie $2\omega_1$. De beweging van een algemene

spintoestand waarvan de spintoestand voor de helft in de $|s_x\rangle$ toestand zit is gegeven op onderstaande figuur. Een voorbeeld is een toestand die begint in:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\langle\psi\,|\psi\rangle}\left(|s_x\rangle + |s_y\rangle + |s_z\rangle\right)$$

is gegeven op de onderstaande figuur.



De rode lijn geeft het traject aan van de spin-vector **S** over de Bloch-sfeer voor een begintoestand die evenveel spin x als y als z is (de toestand hierboven aangegeven), de begintoestand is gegeven met de rode pijl. De zwarte lijn geeft aan hoe de toestand zou evolueren als de x-component van de spin gelijk is aan 0.

Verschil met precessie

Het lijkt zeer verleidelijk om te zeggen dat het ronddraaien van de spinvector niets anders is dan de precessie die eerder in de cursus werd besproken. Deze uitspraak is echter fout, bij de precessie was het externe magneetveld gegeven door:

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix},$$

wat aanleiding geeft tot een *tijdsonafhankelijke* Hamiltoniaan. Dit wil dus zeggen dat in het geval van precessie de energie ook op elk tijdstip behouden is. Voor ons systeem hebben we echter een tijdsafhankelijk magneetveld, en dus een tijdsafhankelijke Hamiltoniaan. Dit houdt in dat de energie kan veranderen als functie van de tijd, deze energie kan zelfs expliciet berekend worden en geeft:

$$E = \left\langle \hat{H} \right\rangle = -\frac{2\mu}{\hbar} B_1 \cos(\omega_r t) \langle S_x \rangle - \frac{2\mu}{\hbar} B_1 \sin(\omega_r t) \langle S_y \rangle - \frac{2\mu}{\hbar} B_0 \langle S_z \rangle .$$

Door het feit dat de energie van het systeem oscilleert zal het systeem dus continu energie uitstralen en weer opnemen (emmissie en absorptie). Er zullen natuurlijk een of meerdere (afhangende van het systeem) resonanties zijn waarbij de absorptie/emmissie van energie het optimaalste is. Het is deze opname van

energie die men plaatsgevoelig kan detecteren en waaruit men kan afleiden wat de dichtheid aan waterstofatomen is op een bepaalde plaats, en dus welk type weefsel er daar is.

Vraag 6. Draaien van de opstelling – Stel nu dat we de opstelling met de klok mee willen roteren over 180° rond de y-as, wat wordt de Bloch vector (6.21) dan ? De rotatie-operator voor een algemeen draaimoment is gegeven door:

$$\hat{R}(\theta_x, \theta_y, \theta_z) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{\mathbf{S}} \cdot \boldsymbol{\theta}\right).$$

Voor een rotatie met de klok mee wordt de vector die de hoeken bevat gegeven door:

$$\boldsymbol{\theta} = (0, -\pi, 0)\,,$$

zodat de rotatie-operator gegeven wordt door:

$$\hat{R}\,(0, -\pi, 0) = \exp\left(\frac{-i}{\hbar}\pi\left[\frac{\hbar}{2}\sigma_y\right]\right).$$

Hoe werkt deze nu in op onze toestand (6.20) ? Hiervoor moeten we deze uitschrijven als een 2x2-matrix in de verschillende componenten, schrijven we de exponent uit geeft dit:

$$\exp\left(-i\frac{\pi}{2}\sigma_y\right) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(-i\frac{\pi}{2}\sigma_y\right)^n.$$

We hebben dus de verschillende productjes van σ_y nodig! Als we deze uitrekenen geeft dit[4]:

$$\sigma_y^2 = 1,$$

hiermee kunnen we eenvoudigweg de exponent uitschrijven als:

$$\exp\left(-i\frac{\pi}{2}\sigma_y\right) = \sum_{n=0}^{\infty}\left[\frac{1}{(2n)!}\left(-i\frac{\pi}{2}\right)^{2n}\mathbb{I} + \frac{1}{(2n+1)!}\left(-i\frac{\pi}{2}\right)^{2n+1}\sigma_y\right],$$

waarbij we hebben opgesplitst in even en oneven termen. Schrijven we bovenstaande formule nog verder uit geeft dit:

$$\exp\left(-i\frac{\pi}{2}\sigma_y\right) = \sum_{n=0}^{\infty}\left[\frac{(-1)^n}{(2n)!}\left(\frac{\pi}{2}\right)^{2n}\right]\mathbb{I} + i\sum_{n=0}^{\infty}\left[\frac{(-1)^n}{(2n+1)!}\left(i\frac{\pi}{2}\right)^{2n+1}\right]\sigma_y.$$

Tussen de eerste vierkante haakjes herkennen we de reeks van de cosinus van $\pi/4$, in de tweede vierkante haakjes herkennen we de reeks van de sinus van $\pi/4$. In de eenvoudigste vorm krijgen we dus dat (in matrixvorm):

$$\hat{R}\,(0, \pi, 0) = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) & -\sin\left(\frac{\pi}{2}\right) \\ \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) & \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \tag{6.28}$$

[4]De Pauli matrix σ_y is zijn eigen inverse! Dit gaat trouwens ook op voor de andere twee Pauli matrices. Afbeeldingen die hun eigen inverse zijn, noemt men ook involuties.

De rotatie kan nu doorgevoerd worden op de toestand (6.20), dit geeft:

$$\begin{aligned}
\hat{R}\left(0,\pi,0\right)|\psi(t)\rangle &= \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_\uparrow \cos\left(\omega_1 t\right) + ic_\downarrow \sin\left(\omega_1 t\right) \\ c_\downarrow \cos\left(\omega_1 t\right) + ic_\uparrow \sin\left(\omega_1 t\right) \end{pmatrix}, \\
&= \begin{pmatrix} -c_\downarrow \cos\left(\omega_1 t\right) - ic_\uparrow \sin\left(\omega_1 t\right) \\ c_\uparrow \cos\left(\omega_1 t\right) + ic_\downarrow \sin\left(\omega_1 t\right) \end{pmatrix}, \\
&= -\left[c_\downarrow \cos\left(\omega_1 t\right) + ic_\uparrow \sin\left(\omega_1 t\right)\right]|\uparrow\rangle \\
&\quad + \left[c_\uparrow \cos\left(\omega_1 t\right) + ic_\downarrow \sin\left(\omega_1 t\right)\right]|\downarrow\rangle .
\end{aligned}$$

Het effect van de rotatie over een hoek van 180° geeft een rotatie van 90° in de spin-toestand zelf! Merk echter wel op dat de Bloch vector nu nog roteert rond de x-as, ditmaal rond de $-x$ as (gezien we 180°) zijn geroteerd. Dit zie je door het feit dat we met deze transformatie de omwisseling $c_\uparrow \leftrightarrow -c_\downarrow$ hebben gedaan, dit verandert de verwachte waarden niet op een globaal minteken na.

Vraag 7 De NMR dichtheidsmatrix in thermisch evenwicht – Als laatste toepassing kijken we naar thermisch evenwicht, in thermisch evenwicht weten we dat de coëfficiënten $c_\uparrow$ en $c_\downarrow$ gegeven zijn door:

$$p_n = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right), \text{ met } \mathcal{Z} = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right).$$

Dit wil dus zeggen dat de dichtheidsmatrix in de *energie eigenbasis* kan worden neergeschreven als[5]:

$$\begin{aligned}
\hat{\rho} &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\left(-\frac{E_+}{k_B T}\right)|+\rangle\langle+| + \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\left(-\frac{E_-}{k_B T}\right)|-\rangle\langle-|, \\
&= \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\left(-\frac{\hbar\omega_1}{k_B T}\right)|+\rangle\langle+| + \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\left(\frac{\hbar\omega_1}{k_B T}\right)|-\rangle\langle-|.
\end{aligned}$$

De toestandssom wordt hiermee dan gelijk aan:

$$\mathcal{Z} = \exp\left(\frac{\hbar\omega_1}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\hbar\omega_1}{k_B T}\right) = 2\cosh\left(\frac{\hbar\omega_1}{k_B T}\right).$$

Om nu de dichtheidsoperator uit te drukken in de oorspronkelijke spin-op en -neer basis ($|\uparrow\rangle$, $|\downarrow\rangle$) gebruiken we de transformatieregel (6.17), dit geeft dan:

$$\begin{aligned}
\hat{\rho} &= \frac{1}{2\mathcal{Z}} \Bigg[\exp\left(-\frac{\hbar\omega_1}{k_B T}\right)\left[|\uparrow\rangle\langle\uparrow| - |\uparrow\rangle\langle\downarrow| - |\downarrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow|\right], \\
&\quad + \exp\left(\frac{\hbar\omega_1}{k_B T}\right)\left[|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\uparrow\rangle\langle\downarrow| + |\downarrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow|\right]\Bigg] \\
&= \frac{1}{\mathcal{Z}} \Bigg[\cosh\left(\frac{\hbar\omega_1}{k_B T}\right)|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + \sinh\left(\frac{\hbar\omega_1}{k_B T}\right)|\uparrow\rangle\langle\downarrow| \\
&\quad + \sinh\left(\frac{\hbar\omega_1}{k_B T}\right)|\downarrow\rangle\langle\uparrow| + \cosh\left(-\frac{\hbar\omega_1}{k_B T}\right)|\downarrow\rangle\langle\downarrow|\Bigg].
\end{aligned}$$

[5] In deze basis zijn de basistoestanden orthogonaal en kan E_n makkelijk worden neergeschreven.

In matrixvorm vinden we deze dan via:

$$\begin{aligned}\rho &= \begin{pmatrix} \langle\uparrow|\hat{\rho}|\uparrow\rangle & \langle\uparrow|\hat{\rho}|\downarrow\rangle \\ \langle\downarrow|\hat{\rho}|\uparrow\rangle & \langle\downarrow|\hat{\rho}|\downarrow\rangle \end{pmatrix}, \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \begin{pmatrix} \cosh\left(\frac{\hbar\omega_1}{k_B T}\right) & \sinh\left(\frac{\hbar\omega_1}{k_B T}\right) \\ \sinh\left(\frac{\hbar\omega_1}{k_B T}\right) & \cosh\left(\frac{\hbar\omega_1}{k_B T}\right) \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{6.29}$$

Zijn de eisen op de dichtheidsmatrix nu voldaan ? Hiervoor gaan we de drie eisen op de dichtheidsmatrix een voor een afgaan:

1. Is de normalisatievoorwaarde voldaan? De normalisatievoorwaarde stelt dat
$$Tr\,(\rho) = 1.$$
Als we het spoor nemen van de dichtheidsmatrix (6.29) geeft dit:
$$\frac{1}{\mathcal{Z}}\left(2\cosh\left(\frac{\hbar\omega_1}{k_B T}\right)\right) = 1.$$
Hiermee is de normalisatievoorwaarde voldaan!

2. Is de dichtheidsmatrix hermitisch? Dit wil zeggen, geeft deze reële verwachtingswaarden als deze inwerkt op andere hermitische operatoren? Deze eis uit zich wiskundig via:
$$\rho^\dagger = \rho.$$
Gezien alle elementen in de dichtheidsmatrix reëel zijn in dit geval is deze hermitisch.

3. Is de dichtheidsmatrix positief definiet? Dit wil zeggen, is de kansverdeling horende bij de dichtheidsmatrix striks positief? Om dit na te gaan volstaat het om na te gaan of de eigenwaarden van de dichtheidsmatrix positief zijn. Uit de diagonale basis weten we reeds dat de eigenwaarden positief zijn en gegeven door:
$$\frac{1}{\mathcal{Z}}\exp\left(-\frac{E_\pm}{k_B T}\right).$$
Dit kunnen we ook nog eens expliciet nagaan via de eigenwaardevergelijking:
$$\left(\cosh\left(\frac{\hbar\omega_1}{k_B T}\right) - E_\pm\right)^2 - \sinh^2\left(\frac{\hbar\omega_1}{k_B T}\right) = 0.$$
Na vereenvoudiging wordt deze:
$$(E_\pm)^2 - 2E_\pm\cosh\left(\frac{\hbar\omega_1}{k_B T}\right) + 1 = 0.$$
Als we de hierboven voorgestelde eigenwaarden invullen zien we dat deze inderdaad de oplossing zijn van het eigenwaardeprobleem.

Wat is nu de verwachte Bloch-vector ? Gebruik makende van de dichtheidsmatrix (6.29) kan de Bloch-vector eenvoudig worden berekend via:

$$\begin{aligned}
\left\langle \hat{S}_x \right\rangle &= \frac{\hbar}{2} Tr\left(\rho\sigma_x\right) = \frac{\hbar}{2}\tanh\left(\frac{\hbar\omega_1}{k_B T}\right), \\
\left\langle \hat{S}_y \right\rangle &= \frac{\hbar}{2} Tr\left(\rho\sigma_y\right) = 0, \\
\left\langle \hat{S}_z \right\rangle &= \frac{\hbar}{2} Tr\left(\rho\sigma_z\right) = 0.
\end{aligned}$$

Dit is ook ergens wat we verwacht hadden! Herinner dat in het tijdsafhankelijk systeem de spin rond de x-as draaide, dit verklaart dat in thermisch evenwicht deze in de y- en z-richting uitgemiddeld wordt tot 0.