

HOOFDSTUK I INLEIDING TOT ENKELE QUANTUMMECHANISCHE BEGRIPPEN

Inleiding

Op basis van de klassieke mechanica kunnen het bestaan van stabiele atomen en de vorming van moleculen niet verklaard worden. Zo leidt een klassiek model van het waterstof-atoom, een proton met een daaromheen draaiend elektron, tot een energie uitzendend systeem (een oscillerende dipool) waardoor uiteindelijk het elektron op de kern terecht zou komen. Derhalve is quantummechanica een noodzakelijk stuk gereedschap om het gebeuren op moleculaire schaal te beschrijven.

Direkt na het publiceren van de Schrödinger vergelijking¹ werd de nieuw uitgevonden quantummechanica toegepast op het probleem van de chemische binding in H₂². Toepassing op grotere problemen moest echter uitgesteld worden tot computers beschikbaar kwamen. Wel zijn al vroeg sterk benaderde methoden ontwikkeld (zoals de Hückel methode (hoofdstuk 4)). De begrippen uit de quantumchemie (zoals orbitals) hebben een belangrijke plaats in het denken over moleculen en moleculaire begrippen gekregen.

Dankzij een snelle ontwikkeling van computers en software, wordt het steeds makkelijker zinvolle berekeningen aan chemisch relevante moleculen uit te voeren, waarbij grootheden als dissociatie energieën, elektronendichtheden, reactiebarrières, ionisatiepotentialen bepaald kunnen worden. Hierdoor kunnen steeds meer chemici profiteren van de quantumchemie als "theoretisch meetinstrument".

Het doel van dit college is een inleiding te geven op de beginselen van de quantumchemie, om een achtergrond te verschaffen bij het gebruik van de verschillende praktische quantumchemische methoden en begrippen. Het college presenteert een wat grondiger en verdergaande versie van de stof in het 1^e jaar's college Theoretische Chemie (Quantumchemie I) en het kan geen kwaad deze stof nog eens na te slaan.

¹E. Schrödinger, Ann. Physik. **79**, 361 (1926)

²W. Heitler, F. London, Z. Physik, **44**, 455 (1927)

De postulaten

De quantummechanica is gebaseerd op een aantal postulaten. Aantal en inhoud van deze postulaten varieert in de literatuur, b.v. met het oog op veronderstelde voorkennis of beoogd doel.

Voor dit kollege kunnen we volstaan met de in dit hoofdstuk geformuleerde postulaten.

Postulaat 1 : de golffunctie ψ

Om de toestand waarin een systeem, opgebouwd uit n deeltjes, verkeert, en de verandering van zo'n toestand in de tijd te kunnen beschrijven, maakt de quantummechanica gebruik van golffuncties. Dit zijn functies van de coördinaten van alle deeltjes plus de tijd :

$$\psi(x_1, y_1, \dots, z_n, t) = \psi(q, t) \quad (1)$$

ψ mag complex zijn. Men noteert de complex toegevoegde (= i vervangen door $-i$) als ψ^* .

De plaatscoördinaten worden wel genoteerd als $q_1 \dots q_{3n}$, of kortweg q . In deze functies is alle informatie over het systeem aanwezig. Dat zulke functies bestaan, is dus een uitgangspunt (= postulaat) van de theorie.

De grootheid $\psi^* \psi d\tau = \psi^* \psi dx_1 dy_1 dz_1 \dots dz_n$ wordt geïnterpreteerd als de *kans* op tijd t dat de x -coördinaat van deeltje 1 ligt tussen x_1 en $x_1 + dx_1$, de y -coördinaat van deeltje 1 ligt tussen y_1 en $y_1 + dy_1$, etc. Daar de totale kans om het systeem in de ruimte aan treffen gelijk 1 is, moet op elk tijdstip t gelden :

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1 \quad (\text{de normeringseis}) \quad (2)$$

De integraal loopt hierbij voor elk deeltje over de hele ruimte, dus $x_1, y_1 \dots z_n$ elk van $-\infty$ tot $+\infty$. Naast de kans $\psi^* \psi d\tau$ (dimensieloos) hanteert men ook de waarschijnlijkheidsdichtheid $\psi^* \psi$ (dimensie: volume^{-1})

Op grond van deze interpretatie van ψ zijn alleen kwadratisch integreerbare functies bruikbaar als golffunctie. Dit is een zogenaamde fatsoenseis. Andere fatsoenseisen zijn dat ψ continu moet zijn wat betreft grootte en gradiënt (want anders is de tweede afgeleide van ψ niet gedefinieerd).

< 1 >

- a. Een ééndimensionaal 1-deeltjes probleem wordt beschreven met de golffunctie ψ_1 . Wat is de kans dat op tijdstip t het deeltje zich bevindt tussen de punten 0 en 2 van de x -as ?
- b. ψ_2 beschrijft een driedimensionaal 1-deeltjes probleem. Wat is de kans dat op tijdstip t de x -coördinaat van het deeltje ligt tussen 0 en 2, de y coördinaat tussen 2 en 3, terwijl de z -coördinaat alle mogelijke waarden kan aannemen?

- c. ψ_3 beschrijft een driedimensionaal n-deeltjesprobleem. Wat is de kans op tijdstip t dat deeltje 1 zich bevindt in het onder (b) genoemde volume, terwijl de overige n-1 deeltjes zich op iedere willekeurige plaats in de ruimte kunnen bevinden?
-

Postulaat 2 : operatoren¹

Uit de golf functie waarmee het systeem beschreven kan worden, kan informatie over het systeem verkregen worden met behulp van operatoren. Het tweede postulaat zegt dat er voor elke fysisch waarneembare grootte F een operator \hat{F} bestaat.

Om de uitdrukking voor een operator te vinden wordt eerst de klassieke uitdrukking opgeschreven, uitgedrukt in de Cartesische plaats- en impulscoördinaten. Vervolgens laat men in deze klassieke uitdrukkingen de plaatscoördinaten q_j ongewijzigd staan.

De operatie \hat{q}_j behorend bij de klassieke q_j is dus gewoon:

vermenigvuldig met q_j . (3a)

De impulscoördinaten p_{x_j} , p_{y_j} en p_{z_j} moet men echter vervangen door :

$$\hat{p}_{x_j} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_j} \text{ etc. (3b)}$$

waarin $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ is de constante van Dirac en $h =$ constante van Planck.

Een operator is een symbool voor een mathematische bewerking. Deze bewerking moet toegepast worden op de functie die achter de operator staat.

De operatoren die in de quantummechanica gebruikt worden, zijn lineaire operatoren, d.w.z.

$$\begin{aligned} \hat{B}(\phi_1 + \phi_2) &= \hat{B}\phi_1 + \hat{B}\phi_2 \\ \hat{B} \text{ const } \phi &= \text{const } \hat{B}\phi \end{aligned} \quad (4)$$

< 2 >

Construeer de operatoren die behoren bij de kinetische energie voor één deeltje

$$\text{(klassiek : } T_x = \frac{1}{2} m v_x^2 = \frac{1}{2m} p_x^2 \text{)}$$

en bij het impulsmoment voor één deeltje draaiend om de z-as

$$\text{(klassiek } L_z = x p_y - y p_x \text{)}$$

¹Een operator wordt vaak (ook in dit dictaat) aangeduid met een dakje $\hat{}$. Het dakje kan weggelaten worden als er geen gevaar voor verwarring bestaat. In andere notaties gebruikt men speciale lettertypes, zoals \mathcal{B} , \mathcal{H} .

In het algemeen kan men zeggen dat een operator een functie transformeert naar een andere functie, b.v

$$\hat{B} f(x) = g(x) \quad (5)$$

Laten we nu (5) nader bekijken voor het speciale geval

$$\hat{B} f(x) = \text{const} f(x) \quad (6)$$

Vergelijking (6) wordt een eigenwaarde-vergelijking genoemd; $f(x)$ noemt men de eigenfunctie van de operator \hat{B} en de constante de bijbehorende eigenwaarde. Uit een eigenwaardevergelijking kunnen in principe de eigenfuncties en eigenwaarden bepaald worden, wanneer de uitdrukking voor de operator bekend is. Het is mogelijk dat meerdere eigenfuncties dezelfde eigenwaarden hebben. Men spreekt dan van een degeneratie of ontaarding. De ontaardingsgraad geeft aan hoeveel verschillende eigenfuncties dezelfde eigenwaarde hebben.

< 3 >

Los vergelijking (6) op als $\hat{B} = \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$. Kies de eigenfunctie zo dat de eigenwaarde reëel is. \hat{p}_x is de operator voor de x-komponent van de impuls voor één deeltje. Laat zien dat \hat{p}_x de dimensie van impuls heeft. Merk op dat de oplossingen niet gequantiseerd zijn.

Intermezzo : separatie van variabelen

Wij zullen diverse malen te maken krijgen met operator-vergelijkingen van de vorm

$$[\hat{A}(x) + \hat{B}(y) + \hat{C}(z)] \Psi(x, y, z) = D \Psi(x, y, z). \quad (7)$$

Wij beschouwen hier het eenvoudigste geval :

$$\hat{A}(x) \Psi(x, y) + \hat{B}(y) \Psi(x, y) = D \Psi(x, y) \quad (8)$$

waarin x en y onafhankelijk variabelen zijn. \hat{A} opereert alleen op de x in $\Psi(x, y)$ terwijl \hat{B} alleen op de y opereert. Het probleem is dan separabel (te scheiden) en als bijzondere oplossing kan men produktfuncties proberen van het type $\Psi(x, y) = \psi(x)\phi(y)$. Substitutie in (8) en delen door $\Psi(x, y)$ geeft

$$\frac{\hat{A}(x)\psi(x)}{\psi(x)} + \frac{\hat{B}(y)\phi(y)}{\phi(y)} = D \quad (9)$$

waarin de eerste term alleen van x afhangt, en de tweede term alleen van y. Dat kan alleen kloppen als beide termen constant zijn. De vergelijking (9) valt dus uiteen in twee eigenwaarde vergelijkingen (na vermenigvuldiging met $\psi(x)$, resp. $\phi(y)$):

$$\begin{aligned}\hat{A}(x) \psi(x) &= K\psi(x) \\ \hat{B}(y) \phi(y) &= L\phi(y)\end{aligned}\tag{10}$$

die nu afzonderlijk opgelost kunnen worden. De eigenwaarde D in (8) wordt berekend met $D = K + L$. We zullen dit in hoofdstukken II en IV gebruiken.

Postulaat 3 : De Schrödinger vergelijking

Volgens het 3^e postulaat moeten de golffuncties $\Psi(q,t)$ van een systeem voldoen aan de tijdsafhankelijke Schrödinger vergelijking :

$$\hat{H}(q,t)\Psi(q,t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q,t)\tag{11}$$

waarin de \hat{H} operator voor de totale kinetische (T) en potentiële (V) energie van het systeem is. In de klassieke mechanica staat deze totale energie bekend als de Hamilton-functie ($H=T+V$) en \hat{H} heet dan ook de Hamilton-operator of Hamiltoniaan. In principe kan \hat{H} van de tijd afhangen (zie VIII) maar wanneer \hat{H} de tijd niet expliciet bevat is (11) separabel en bestaan er oplossingen van de vorm

$$\Psi(q,t) = \psi(q) \Phi(t)\tag{12}$$

De toestanden beschreven door (12) worden stationaire toestanden genoemd, omdat de waarschijnlijkheidsdichtheid $\Psi^*\Psi$ niet verandert in de tijd (bewijs in som 4). Van de functies ψ en Φ in (12) voldoet Φ aan

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Phi(t) = E\Phi(t)\tag{13}$$

terwijl $\psi(q)$, de tijdsafhankelijke golffunctie, voldoet aan

$$\hat{H} \psi(q) = E \psi(q)\tag{14}$$

hetgeen de tijdsafhankelijke Schrödinger vergelijking wordt genoemd.

Volgens postulaat 5 (zie som 7) is E niets anders dan de energie van het systeem in de toestand $\Psi(q,t)$. Voor gebonden toestanden is (14) alleen oplosbaar voor bepaalde waarden $E = E_k$, en stationaire toestanden met een andere energie dan één van deze E_k kunnen dus niet bestaan. De oplossingen van (14) zijn dus voor gebonden toestanden gequantiseerd. Merk op dat de oplossingen van (13) niet gequantiseerd zijn.

<4>

Toon aan dat in toestand $\Psi_k(q,t) = \psi_k(q) \Phi_k(t)$ behorend bij energie E_k geldt dat $\Psi^*\Psi =$ constant in de tijd. Bepaal daartoe de oplossing $\Phi_k(t)$ van (13) en neem dan $\Psi^*\Psi$.

De uitdrukking voor \hat{H} kan worden gevonden door het voorschrift uit postulaat 2 op te volgen. Voor een systeem dat bestaat uit n deeltjes met massa m in een conservatief krachtveld (d.w.z. de potentiële energie V is onafhankelijk van de tijd) geldt :

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^n -\frac{\hbar^2}{2m_j} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2} \right) + V(x_1, \dots, z_n) \quad (15)$$

afgekort geschreven :

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^n -\frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + V(x_1, \dots, z_n) \quad (16)$$

<5>

Geef de uitdrukking van \hat{H} voor een H-atoom, H_2^+ -molecule, H_2 -molecule.

Het is vaak slim om in atomaire eenheden te werken (zie appendix 2). Hierin zijn \hbar , de massa van het elektron m en de lading van het elektron e alle 1, terwijl de afstand in bohr's (de straal van de Bohrse baan) wordt gemeten en de energie in Hartree's. Hierdoor vervalt ook de term $4\pi\epsilon_0$ in de kern-elektron, kern-kern en elektron-elektron interacties.

Postulaat 4

Eigenwaardevergelijkingen spelen ook in een ander opzicht een belangrijke rol in de quantummechanica.

Het 4^e postulaat zegt dat de enig mogelijke resultaten van één enkele meting van een fysisch waarneembare grootheid aan een systeem de eigenwaarden van de betrokken operator zijn. Welke eigenwaarde het is, kan meestal niet voorspeld worden. Slechts als de toestand van het systeem beschreven wordt door een eigenfunctie van de betrokken operator, kunnen we de uitkomst exact voorspellen, n.l. de bijbehorende eigenwaarde. In alle andere gevallen is het mogelijk een gemiddelde waarde, de zogenaamde verwachtingswaarde te voorspellen.

Postulaat 5 : verwachtingswaarde

De verwachtingswaarde correspondeert met het gemiddelde van de uitkomsten van een groot aantal "gelijktijdige" metingen aan een verzameling van gelijke systemen. Als Ψ de genormeerde functie is die het systeem op tijdstip t beschrijft, dan geldt voor de verwachtingswaarde \bar{B} van de fysische grootheid B op het tijdstip t :

$$\bar{B} \equiv \int \Psi^* \hat{B} \Psi d\tau \equiv \langle \Psi | \hat{B} | \Psi \rangle \equiv \langle B \rangle \quad (17)$$

Merk op dat in de bracket-notatie $\langle \Psi | B | \Psi \rangle$ het dakje op \hat{B} wordt weggelaten en het sterretje bij de linker Ψ ook. Voor ongenormeerde Ψ moet men in plaats van (17) gebruiken

$$\bar{B} = \frac{\langle \Psi | B | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (18)$$

Om de verwachtingswaarden van tijdsafhankelijke, waarneembare grootheden voor een stationaire toestand te berekenen kan men tijdsafhankelijke golffuncties gebruiken.

<6>

- Een 1-dimensionaal 1-deeltjessysteem wordt beschreven door de genormeerde golffunctie $\psi(x)$. Wat is de kans dat het deeltje zich op een afstand tussen x en $x + dx$ van de oorsprong bevindt ?
- Bereken een gemiddelde waarde van x door de kans op een waarde van x in het interval $x, x+dx$ te vermenigvuldigen met de waarde van x en vervolgens te sommeren over alle mogelijke waarden van x . Vergelijk de gevonden uitdrukking met de formule voor de verwachtingswaarde van \hat{x} .

<7>

Volgens postulaat 5 is de energie van een systeem in toestand $\Psi(q,t)$ gelijk aan $\bar{E} = \langle \Psi(q,t) | H | \Psi(q,t) \rangle$. Voor een stationaire toestand (12) kan men volstaan met $\bar{E} = \langle \Psi(q) | H | \Psi(q) \rangle$. Laat zien dat de constante E uit (14) geïnterpreteerd mag worden als de \bar{E} energie van het systeem.

Enkele eigenschappen van operatoren

De eigenwaarde en verwachtingswaarden die behoren bij waarneembare grootheden moeten reëel zijn, dit in tegenstelling tot de operatoren en eigenfuncties, die beide complex kunnen zijn. Hieraan wordt voldaan als de betrokken operatoren hermitisch zijn. Een operator \hat{B} is hermitisch als voor twee fatsoenlijke functies u en v geldt :

$$\int u^* \hat{B} v d\tau = \int v \hat{B}^* u^* d\tau \quad (19)$$

of

$$\langle u | B | v \rangle = \langle v^* | B^* | u^* \rangle \equiv \langle v | B | u \rangle^* \quad (20)$$

Men kan laten zien dat de eigenfuncties van hermitische operatoren orthogonaal zijn¹.
Als ψ_i en ψ_j eigenfuncties zijn bij verschillende eigenwaarden dan is :

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0 \tag{21}$$

anders geschreven $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = 0$.

Men noemt dan ψ_i en ψ_j onderling orthogonaal.

Als de eigenfuncties ψ_i en ψ_j bovendien genormeerd zijn kan men zeggen dat $\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij}$ waarbij $\delta_{ij}=1$ als $i=j$ en $\delta_{ij}=0$ als $i \neq j$ (Kronecker delta).

De functies ψ_i en ψ_j noemt men dan orthonormaal.

<8>

Voor gedegeneerde eigenfuncties is ook orthogonaliteit mogelijk, maar niet noodzakelijk.

a. ψ_i en ψ_j zijn twee niet-orthogonale gedegeneerde eigenfuncties. ($\int \psi_i^* \psi_j d\tau = S \neq 0$).

Laat zien dat $\psi_k = a\psi_i + b\psi_j$ ook een eigenfunctie met dezelfde eigenwaarde is. Er is nu aangetoond dat bij degeneratie iedere willekeurige lineaire combinatie van ψ_i en ψ_j een oplossing is.

b. Kies de coëfficiënten a en b zodanig dat ψ_i en ψ_k orthogonaal zijn.

<9>

Laat zien dat de verwachtingswaarde $\langle B \rangle$ van een hermitische operator \hat{B} reëel is.

In de quantummechanica speelt het begrip "commuteren" een belangrijke rol. Bij het vermenigvuldigen van getallen maakt het niet uit in welke volgorde de getallen staan, $ab = ba$. Bij operatoren is het geenszins vanzelfsprekend dat $\hat{A} \hat{B} = \hat{B} \hat{A}$, dus dat de operatoren commuteren. We voeren nu het begrip commutator in ;

De commutator $[A,B]$ van twee operatoren \hat{A} en \hat{B} is

$$[A,B] = \hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A} \tag{22}$$

Als twee operatoren commuteren, is dus de commutator $[A,B] = 0$.

<10>

Bereken de commutator $[z^3, \frac{d}{dz}]$

¹J.N. Murrell, S.F.A. Kettle, J.M. Tedder : Valence Theory, Wiley, 1965, New York, blz.67 e.v.

<11>

Bewijs dat $[\hat{p}, \hat{x}^2] = -2i\hbar\hat{x}$ en $[\hat{p}^2, \hat{x}] = -2i\hbar\hat{p}$, waarbij \hat{p} en \hat{x} de bekende operatoren voor impuls en plaats zijn. (Hint : gebruik, na bewijs hiervan, $[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$ of laat de commutator werken op een functie en schrijf hem uit.)

Stelling

Als twee operatoren commuteren, dan hebben de operatoren een gemeenschappelijk stel eigenfuncties.

Bewijs :

A heeft een stel niet gedegenererde eigenfuncties α_i met eigenwaarde a_i en \hat{A} en \hat{B} commuteren,

$$\hat{A} \alpha_i = a_i \alpha_i \text{ en } [A, B] = 0$$

Nu geldt

$$\hat{A} \hat{B} \alpha_i = \hat{B} \hat{A} \alpha_i = \hat{B} (\hat{A} \alpha_i) = \hat{B} (a_i \alpha_i) = a_i \hat{B} \alpha_i \quad (23)$$

Dus als α een eigenfunctie is van \hat{A} met eigenwaarde a_i , dan is $\hat{B} \alpha_i$ ook een eigenfunctie met *dezelfde* eigenwaarde a_i . Aangezien de eigenfuncties α niet gedegenererd zijn moet $\hat{B} \alpha_i$ gelijk zijn aan α_i op een constante na. Laten we deze constante b_i noemen ; dan geldt dus :

$$\hat{B} \alpha_i = b_i \alpha_i \quad (24)$$

Derhalve is α_i een eigenfunctie van \hat{B} . **Q.E.D.**

Als de eigenfuncties van \hat{A} degeneratie vertonen, is niet noodzakelijk een enkele α_i een eigenfunctie van \hat{B} , maar kan een lineaire combinatie van α 's met dezelfde eigenwaarden gemaakt moeten worden. Dan is deze lineaire combinatie echter ook een eigenfunctie van \hat{A} met eigenwaarde a_i . (zie som 8)

Postulaat 4 zegt dat als een functie een eigenfunctie van een operator is de bijbehorende fysische grootheid exact bepaald is, zijnde de eigenwaarde. Uit bovenstaande volgt, dat als twee operatoren commuteren, ze een gemeenschappelijk stel eigenfuncties hebben en dus de bijbehorende grootheden **tegelijk** precies bepaald kunnen worden; Voor twee operatoren die

commuteren geldt het onzekerheidsprincipe van Heisenberg dus niet. Omgekeerd geldt als twee operatoren niet commuteren een onzekerheidsprincipe, bijv.

$$\delta x \cdot \delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (25)$$

Algemeen geldt ¹ dat met een onzekerheid die is gedefinieerd als :

$$\delta A = \sqrt{\{ \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \}} \quad (26)$$

het onzekerheidsprincipe luidt :

$$\delta A \cdot \delta B \geq \frac{1}{2} | \langle [A, B] \rangle | \quad (27)$$

<12>

- Laat zien dat als Ψ een eigenfunctie van \hat{A} is, (postulaat 4) geldt : $\delta A = 0$.
- Bepaal de commutator van \hat{x} en \hat{p}_x en bewijs zo (25)
- Toon aan dat geldt $\delta y \cdot \delta p_x = 0$

<13>

Een fysische grootheid Ω heet een bewegingsconstante indien $[H, \Omega] = 0$, waarbij H de Hamiltoniaan van het systeem is. Dit betekent dat de betreffende grootheid gelijk met de energie exact bepaald kan worden. Laat zien dat de impuls voor een vrij deeltje op de x-as ($V(x)=0$) een bewegingsconstante is.

De Hamiltoniaan commuteert met alle symmetrie-operaties van het molecuul, waar hij voor bepaald is. Hieruit volgt dat de oplossingen van de Schrödinger vergelijking aan de symmetrie van het molecuul moeten voldoen.

<14>

- Toon aan dat de Hamiltoniaan voor het H_2^+ -molecuul commuteert met de inversie-operator voor de kernen van het molecuul \hat{i} (binnen de Born-Oppenheimer benadering ("stilstaande kernen"))

Bedenk dat de inversie-operator niet op de elektronencoördinaten werkt.; Wat gebeurt er bijv. met $\frac{1}{r_{AI}}$?

- Laat zien dat de bindende MO voor H_2^+ , σ_g inderdaad een eigenfunctie van \hat{i} is.

¹Zie bijv. P.W. Atkins, Molecular Quantum Mechanics, 2nd ed. Oxford University Press, Oxford, New York (1983)

De eigenfuncties ψ van een hermitische operator vormen een volledig stelsel (vgl. het begrip basis uit Wiskunde). Dit houdt in dat een willekeurige functie ϕ (van dezelfde coördinaten binnen hetzelfde domein) geschreven kan worden als

$$\phi = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n \quad (28)$$

Van deze eigenschap wordt gebruik gemaakt bij bijvoorbeeld lineaire variatierekening (Hoofdstuk III).

<15>

Laat zien dat de coëfficiënten in vergelijking (28) voldoen aan

$$\sum_{n=1}^{\infty} c_n^* c_n = 1$$

wanneer zowel ϕ als alle ψ_n 's genormeerd zijn. (neem aan dat (21) geldt voor alle $i \neq j$)

<16>

Als de functies ϕ en ψ_n uit (28) genormeerd zijn en bovendien geldt dat $\hat{B} \psi_n = \lambda_n \psi_n$, laat dan zien dat voor de verwachtingswaarde \bar{B} geldt :

$$\bar{B} = \langle \phi | B | \phi \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} c_n^* c_n \lambda_n$$

Als ϕ de toestand van een systeem beschrijft, wordt $c_n^* c_n$ geïnterpreteerd als de kans dat bij één meting van de grootheid B de waarde λ_n gevonden wordt (zie postulaat 4).

Wat vindt men als ϕ een eigenfunctie van \hat{B} is? Interpreteer het resultaat
