Corso di Laurea in Chimica Industriale

Chimica Fisica II

Zoom meeting del 12/06/2023

Esercizi
(settima parte)

A.A. 2022-2023

Marco Ruzzi

Dipartimento di Scienze Chimiche
Università degli Studi di Padova
Via Marzolo 1 35129 Padova
E-mail: marco.ruzzi@unipd.it

Esercizio 93

Una particella si trova in uno stato descritto dalla seguente funzione d'onda:

$$\psi(x) = cos\chi\, e^{ikx} + sen\chi\, e^{-ikx} \qquad \text{(con } cos\chi \text{ e } sen\chi \text{ parametri reali)}$$

In una singola misura, determinare la probabilità di trovare la particella con momento lineare (a) $p = +\hbar k$ e (b) $p = -\hbar k$. Determinare inoltre la funzione d'onda della stessa particella se da misure sperimentali si ottiene una probabilità del 90% che il valore sia $p = +\hbar k$.

Il momento lineare, nel caso unodimensionale, è descritto in meccanica quantistica dall'operatore:

$$p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

Vale:

$$\begin{aligned} p\psi(x) &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}(cos\chi\, e^{ikx} + sen\chi\, e^{-ikx}) \\ &= -i\hbar(ik\, cos\chi\, e^{ikx} - ik\, sen\chi\, e^{-ikx}) \\ &= \hbar k(cos\chi\, e^{ikx} - sen\chi\, e^{-ikx}) \end{aligned}$$

La funzione d'onda $\psi(x)$ non è autofunzione dell'operatore p.

Esercizi [224]

Quando il sistema si trova in uno stato descritto da una funzione d'onda (in questo caso $\psi(x)$) che non è autofunzione di un operatore (in questo caso l'operatore $p = -i\hbar\,\partial/\partial x$) il risultato di una singola misura sull'osservabile p non è calcolabile in senso deterministico. Non si può dunque prevedere con certezza il valore di p ottenibile dalla singola misura. Si può tuttalpiù calcolare il valore di attesa ottenibile su un gran numero di misure di p.

Nel presente esercizio $\psi(x)$ è autofunzione di p. Quello che si può calcolare in senso deterministico è tuttalpiù il valore di attesa $\langle p \rangle$. Il valore di attesa va sempre calcolato sulla funzione d'onda normalizzata. Nel calcolo dunque si deve sempre tener conto della costante di normalizzazione N:

$$\langle p \rangle = N^2 \int_{-L}^{+L} \left(cos\chi\, e^{ikx} + sen\chi\, e^{-ikx} \right)^* \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \left(cos\chi\, e^{ikx} + sen\chi\, e^{-ikx} \right) dx$$

$$= N^2 \frac{\hbar}{i} \int_{-L}^{+L} \left(cos\chi\, e^{-ikx} + sen\chi\, e^{ikx} \right) \left(ik\, cos\chi\, e^{ikx} - ik\, sen\chi\, e^{-ikx} \right) dx$$

$=$ … semplici calcoli algebrici

$$= N^2 \hbar k \int_{-L}^{+L} \left(cos^2\chi - sen^2\chi + cos\chi\, sen\chi \left(e^{2ikx} - e^{-2ikx} \right) \right) dx$$

$$\langle p \rangle = N^2 \hbar k \int_{-L}^{+L} \left(cos^2\chi - sen^2\chi + cos\chi\, sen\chi \left(e^{2ikx} - e^{-2ikx} \right) \right) dx$$

$$= N^2 \hbar k \int_{-L}^{+L} \left(cos^2\chi - sen^2\chi + cos\chi\, sen\chi \left(2i\ sen2kx \right) \right) dx$$

$$= N^2 \hbar k \int_{-L}^{+L} \left(cos^2\chi - sen^2\chi \right) dx \ + \int_{-L}^{+L} cos\chi\, sen\chi \left(2i\ sen2kx \right) dx$$

$$= N^2 \hbar k \int_{-L}^{+L} \left(cos^2\chi - sen^2\chi \right) dx \ + \ 2i\ cos\chi\, sen\chi \int_{-L}^{+L} sen2kx\ dx$$

$$= N^2 \hbar k \int_{-L}^{+L} \left(cos^2\chi - sen^2\chi \right) dx$$

$$= N^2 \hbar k \left(cos^2\chi - sen^2\chi \right) \cdot 2L$$

$$= N^2 \hbar k \cdot cos2\chi \cdot 2L$$

con N costante di normalizzazione della funzione d’onda data da calcolare (vedi slide successiva)...

$$\boxed{\begin{aligned} cos2\chi &= cos^2\chi + sen^2\chi \\ sen2\chi &= 2\, sen\chi\, cos\chi \end{aligned}}$$

La costante N di normalizzazione si ottiene ovviamente imponendo la condizione di normalizzazione sulla funzione d'onda:

$$N^2 \int_{-L}^{+L} \left(cos\chi\, e^{ikx} + sen\chi\, e^{-ikx} \right)^* \left(cos\chi\, e^{ikx} + sen\chi\, e^{-ikx} \right) dx = 1$$

Ossia:

$$N^2 \int_{-L}^{+L} \left(cos\chi\, e^{ikx} + sen\chi\, e^{-ikx} \right)^* \left(cos\chi\, e^{ikx} + sen\chi\, e^{-ikx} \right) dx =$$

$$N^2 \int_{-L}^{+L} \left(cos^2\chi + sen^2\chi + cos\chi\, sen\chi \left(e^{2ikx} + e^{-2ikx} \right) \right) dx =$$

$$N^2 2L \left(cos^2\chi + sen^2\chi \right) =$$

$$N^2 2L = 1 \qquad \Rightarrow \quad N^2 = \frac{1}{2L}$$

Quindi alla fine il valore di attesa, ossia la media su un gran numero di misure di p, quando il sistema è in uno stato descritto da ψ, vale:

$$\langle p \rangle = N^2 \hbar k \cdot cos\, 2\chi \cdot 2L = \frac{1}{2L} \hbar k\, cos\, 2\chi \cdot 2L = \hbar k\, cos\, 2\chi$$

La funzione d'onda $\psi(x)$ data non è dunque autofunzione dell'operatore p .

Tuttavia per la funzione d'onda data:

$$\psi\left(x\right)=cos\chi\, e^{ikx}+sen\chi\, e^{-ikx}$$

valgono:

$$p(e^{ikx})=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(e^{ikx})=+\hbar k(e^{ikx})$$

$$p(e^{-ikx})=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(e^{-ikx})=-\hbar k(e^{-ikx})$$

ossia la funzione d'onda $\psi(x)$ è esprimibile come combinazione lineare (con coefficienti $cos\chi$ e $sen\chi$) di $\psi_{+x}(x)$ e $\psi_{-x}(x)$ autofunzioni di p:

$$\psi\left(x\right)=cos\chi\,\psi_{+x}\left(x\right)+sen\chi\,\psi_{-x}\left(x\right)$$

con: $\Psi_{+x}\left(x\right)=e^{ikx}$ autofunzione di p con autovalore $p=+\hbar k$ (stato di particella viaggiante verso dx)

$\Psi_{-x}\left(x\right)=e^{-ikx}$ autofunzione di p con autovalore $p=-\hbar k$ (stato di particella viaggiante verso sx)

La particella prima della misura si trova in uno stato descritto dalla sovrapposizione dei due stati *particella viaggiante verso dx* e *particella viaggiante verso sx*. La funzione d'onda che descrive questo stato è la combinazione lineare:

$$\psi(x) = cos\chi\, e^{ikx} + sen\chi\, e^{-ikx} = cos\chi\, \psi_{+x}(x) + sen\chi\, \psi_{-x}(x)$$

L'esito della misura dell'osservabile p della particella è quello di far collassare (*entanglement*) la funzione d'onda $\psi(x)$ verso uno dei due stati componenti. Il risultato della misura dell'osservabile p sarà dunque a seconda dei casi $p = +\hbar k$ o $p = -\hbar k$.

La particella prima della misura si trova in uno stato descritto dalla sovrapposizione dei due stati *particella viaggiante verso dx* e *particella viaggiante verso sx*. La funzione d'onda che descrive questo stato è la combinazione lineare:

$$\psi(x) = cos\chi\, e^{ikx} + sen\chi\, e^{-ikx} = cos\chi\, \psi_{+x}(x) + sen\chi\, \psi_{-x}(x)$$

L'esito della misura dell'osservabile p della particella è quello di far collassare (*entanglement*) la funzione d'onda $\psi(x)$ verso uno dei due stati componenti. Il risultato della misura dell'osservabile p sarà dunque a seconda dei casi $p = +\hbar k$ o $p = -\hbar k$.

La probabilità di ottenere uno o l'altro dei due autovalori dipende dal corrispettivo coefficiente della combinazione lineare della funzione d'onda.

Nel caso dell'esercizio il risultato della misura dell'osservabile p sarà:

$p = +\hbar k$ con probabilità $(cos\chi)^2$

$p = -\hbar k$ con probabilità $(sen\chi)^2$

Il risultato della singola misura, dunque, può essere previsto solo in termini probabilistici...

Esercizi [230]

Tenendo conto di quanto detto è facile dedurre che la funzione d'onda richiesta nella terza domanda del problema si scrive:

$$\psi(x) = (0.9)^{1/2}\, e^{ikx} + (0.1)^{1/2}\, e^{-ikx}$$

In tal caso infatti la probabilità di ottenere da una misura il valore $p = +\hbar k$ è pari proprio al coefficiente $(0.9)^{1/2}$ preso al quadrato.

Probabilità di ottenere il gatto vivo = 1/2

Probabilità di ottenere il gatto morto = 1/2

Esercizio 94

Si calcoli il valore di attesa dell'energia cinetica di una particella in uno stato descritto dalla funzione d'onda dell'esercizio precedente (Esercizio 93):

$$\psi\left(x\right)=cos\chi\, e^{ikx}+sen\chi\, e^{-ikx} \qquad \text{(con } cos\chi \text{ e } sen\chi \text{ parametri reali)}$$

La funzione d'onda $\psi(x)$ è autofunzione dell'operatore energia cinetica T:

$$T\psi\left(x\right)=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(cos\chi\, e^{ikx}+sen\chi\, e^{-ikx}\right)$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial}{\partial x}\left(cos\chi\, ik\, e^{ikx}+sen\chi\left(-ik\right)e^{-ikx}\right)$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(cos\chi\, i^2k^2\, e^{ikx}+sen\chi\, i^2k^2e^{-ikx}\right)$$

$$=\frac{\hbar^2k^2}{2m}\left(cos\chi\; e^{ikx}+sen\chi\, e^{-ikx}\right)$$

$$=\frac{\hbar^2k^2}{2m}\psi\left(x\right)$$

Esercizi [232]

Essendo ψ(x) autofunzione di T il valore di attesa per l'energia cinetica coincide con l'autovalore di T:

$$\langle T \rangle = \frac{\int \psi^*(x) T \psi(x)\, dx}{\int \psi^*(x) \psi(x)\, dx}$$

$$= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \frac{\int \psi^*(x) \psi(x)\, dx}{\int \psi^*(x) \psi(x)\, dx}$$

$$= \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Il risultato di una singola misura dell'energia cinetica, quando il sistema è descritto dalla funzione d'onda ψ(x) (autofunzione di T), coincide con l'autovalore, ossia:

$$T = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Sul concetto di misura in meccanica quantistica (1)

In meccanica quantistica il risultato di un gran numero di misure relative a un determinato osservabile Ω è correlabile con il valore di attesa di Ω calcolato sulla funzione d'onda che descrive il sistema.

Se la $\psi(\mathbf{r})$ di un sistema è esprimibile come combinazione lineare delle diverse autofunzioni $\psi_n(\mathbf{r})$ con autovalori ω_n di Ω, ossia se vale:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{N} c_n \psi_n(\mathbf{r}) \qquad \langle \Omega \rangle_n = \frac{\int \psi_n^*(\mathbf{r}) \Omega \psi_n(\mathbf{r}) dV}{\int \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) dV} = \omega_n$$

allora il valore di attesa $\langle \Omega \rangle$ calcolato su $\psi(\mathbf{r})$ risulta:

$$\langle \Omega \rangle = \frac{\int \psi^*(\mathbf{r}) \Omega \psi(\mathbf{r}) dV}{\int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) dV} = \sum_{n=1}^{N} |c_n|^2 \omega_n = |c_1|^2 \omega_1 + \dots |c_N|^2 \omega_N$$

Il valore di attesa di Ω calcolato su ψ coincide con la somma dei possibili autovalori ω_n dell'operatore Ω pesata dal modulo quadro dei corrispettivi coefficienti c_n presenti nella combinazione lineare attraverso cui è espressa ψ.

Sul concetto di misura in meccanica quantistica (2)

In meccanica quantistica la misura di un osservabile Ω può essere pensata come un operatore di proiezione Π_Ω che agendo su una funzione d'onda $\psi(\boldsymbol{r})$ (non necessariamente autofunzione di Ω) manda al coefficiente c_n^{star} relativo all'autofunzione $\psi_n^{star}(\mathbf{r})$ con autovalore ω_n^{star} effettivamente ottenuto nel corso della singola misura.

In tal caso se $\psi(\boldsymbol{r})$ è la funzione d'onda che descrive lo stato di un sistema esprimibile come combinazione lineare di diversi autofunzioni $\psi_{\mathrm{n}}(\boldsymbol{r})$ di Ω, ossia:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{N} c_n \psi_n(\mathbf{r}) \qquad \langle \Omega \rangle_n = \frac{\int \psi_n^*(\mathbf{r}) \Omega \psi_n(\mathbf{r}) dV}{\int \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) dV} = \omega_n$$

l'operazione di proiezione agisce sulla funzione d'onda $\psi(\mathbf{r})$ restituendo il coefficiente c_n^{star} della funzione d'onda $\psi_n^{star}(\mathbf{r})$ corrispondente al valore di attesa ω_n^{star} ottenuto nella misura:

$$H^N \xrightarrow{\Pi_\Omega[\ \omega_n^{star}\ ]} \mathbb{C}$$

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_n c_n \Psi_n(\mathbf{r}) \xrightarrow{\Pi_\Omega[\ \omega_n^{star}\ ]} c_n^{star}$$

Esercizi [235]

Operatore di proiezione per l'osservabile Ω:

$$H^N \xrightarrow{\Pi_\Omega[\ \omega_n^{star}\ ]} \mathbb{C}$$

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_n c_n \Psi_n(\mathbf{r}) \xrightarrow{\Pi_\Omega[\ \omega_n^{star}\ ]} c_n^{star}$$

La probabilità di ottenere in una misura il valore ω_n^{star} è data da:

$$\boxed{Prob\left[\omega_n^{star}\right] = \left(c_n^{star}\right)^* \left(c_n^{star}\right) = \left|c_n^{star}\right|^2}$$

Nel caso dell'esercizio precedente (Esercizio 91), valgono:

$$\Psi(x) = cos\chi\, e^{ikx} + sen\chi\, e^{-ikx}$$

$$\Psi(x) = cos\chi\, e^{ikx} + sen\chi\, e^{-ikx} \xrightarrow{\Pi_\Omega[+\hbar k]} cos\chi$$

$$Prob\left[\hbar k\right] = \left|cos\chi\right|^2$$

$$\Psi(x) = cos\chi\, e^{ikx} + sen\chi\, e^{-ikx} \xrightarrow{\Pi_\Omega[-\hbar k]} sen\chi$$

$$Prob\left[-\hbar k\right] = \left|sen\chi\right|^2$$

Note aggiunte [1]

I. The Copenhagen interpretation of the wavefunction (cenni di teoria)

Consider now a wavefunction ψ that is not an eigenfunction of an operator $\hat{\Omega}$ of interest and that can be written as a linear combination of its eigenfunctions ψ_k.

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \ldots + c_N\psi_N = \sum_{k=1}^{N} c_k\psi_k$$

with:

ψ_k eigenfunctions of $\hat{\Omega}$

ω_k eigenvalues of $\hat{\Omega}$

In this case the functions ψ_k are said to form a *complete set* in the sense that any arbitrary function ψ can be expressed as a linear combination of them.

According to quantum mechanics:

1. If the wavefunction of the particle is not an eigenfunction for the operator $\hat{\Omega}$ the state does not have a definite value for the corresponding observable.
2. When this observable is measured, in a single observation one of the eigenvalues ω_k corresponding to the ψ_k that contribute to the superposition will be found.
3. The probability of measuring a particular eigenvalue ω_k in a series of observations is proportional to the square modulus ($|c_k|^2$) of the corresponding coefficient in the linear combination.

Note aggiunte [2]

Consider now a wavefunction ψ that is not an eigenfunction of an operator $\hat{\Omega}$ of interest and that can be written as a linear combination of its eigenfunctions ψ_k.

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \ldots + c_N\psi_N = \sum_{k=1}^{N} c_k\psi_k$$

with:

ψ_k eigenfunctions of $\hat{\Omega}$

ω_k eigenvalues of $\hat{\Omega}$

4. The average value of a large number of observations is given by the expectation value, $\langle\Omega\rangle$, of the operator corresponding to the observable of interest.

5. The expectation value of an operator $\hat{\Omega}$ is defined as:

$$\langle\Omega\rangle = \int \psi^* \hat{\Omega} \psi \, d\tau$$

and can be thought as the weighted average of a large number of observations of the corresponding observable of $\hat{\Omega}$. This formula is valid only for normalized wavefunctions.

Note aggiunte [3]

II. Expectation value of an operator $\hat{\Omega}$ applied to an eigenfunction ψ

If ψ is an eigenfunction of the operator $\hat{\Omega}$ with eigenvalue ω, i.e. if the following *eingevalues equation* holds:

$$\boxed{\hat{\Omega}\,\psi(x) = \omega\,\psi(x)}$$

the expectation value of $\hat{\Omega}$ is ω .

The following expression holds:

$$\boxed{\langle \Omega \rangle = \int \psi^* \overbrace{\hat{\Omega}\,\psi}^{\omega\psi}\, d\tau = \int \psi^* \omega\, \psi\, d\tau = \omega \int \psi^* \psi\, d\tau = \omega}$$

because ω is a constant and may be taken outside the integral and the resulting integral is equal to 1 for a normalized wavefunction.

The interpretation of the previous expression is that, because every observation of the property Ω results in the value ω (because the wavefunction is an eigenfunction of $\hat{\Omega}$), the mean value of all the observations is also ω.

III. Expectation value of an operator $\hat{\Omega}$ applied to a generic wave function ψ *that* may be written as linear combination of a set of eigenfunctions ψ_k of $\hat{\Omega}$.

Consider now a wavefunction that is not an eigenfunction of the operator $\hat{\Omega}$ of interest and that can be written as a linear combination of its eigenfunctions.

$$\boxed{\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \ldots + c_N\psi_N = \sum_{k=1}^{N} c_k\psi_k}$$

For simplicity, suppose the wavefunction is the sum of two eigenfunctions:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

The following expressions hold:

$$\langle\Omega\rangle = \int (c_1\psi_1 + c_2\psi_2)^* \, \hat{\Omega}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2)\, d\tau$$

$$\langle\Omega\rangle = \int (c_1\psi_1 + c_2\psi_2)^* \, \left(c_1 \hat{\Omega}\psi_1 + c_2 \hat{\Omega}\psi_2\right) d\tau$$

$$\langle\Omega\rangle = \int (c_1\psi_1 + c_2\psi_2)^* \, (c_1 \omega_1\psi_1 + c_2 \omega_2\psi_2)\, d\tau$$

Note aggiunte [5]

$$\langle\Omega\rangle = \int (c_1\psi_1 + c_2\psi_2)^* \; (c_1\,\omega_1\psi_1 + c_2\,\omega_2\psi_2)\, d\tau$$

$$= c_1^* c_1\,\omega_1 \overbrace{\int \psi_1^* \psi_1\, d\tau}^{1} + c_2^* c_2\,\omega_2 \overbrace{\int \psi_2^* \psi_2\, d\tau}^{1} + c_2^* c_1\,\omega_1 \overbrace{\int \psi_2^* \psi_1\, d\tau}^{0} + c_1^* c_2\,\omega_2 \overbrace{\int \psi_1^* \psi_2\, d\tau}^{0}$$

because:
the first two integrals on the right are both equal to 1 because the wavefunctions are individually normalized;
ψ_1 and ψ_2 correspond to different eigenvalues of an hermitian operator, they are orthogonal, so the third and fourth integrals on the right are zero.

We can conclude that:

$$\boxed{\langle\Omega\rangle = |c_1|^2\,\omega_1 + |c_2|^2\,\omega_2}$$

This expression shows that the expectation value is the sum of the two eigenvalues of $\hat{\Omega}$ weighted by the square modulus of the corresponding coefficient in the linear combination ($|c_k|^2$) .

Hence, the expectation value is the weighted mean of a series of observations.