



Corso di Laurea in Chimica Industriale

Chimica Fisica II

Zoom meeting del 30/05/2023

Esercizi
(quarta 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

Esercizi [79]

Esercizio 38

Si calcoli l'energia di punto zero di un oscillatore armonico costituito da due particelle di massa $2.33 \cdot 10^{-26}$ Kg e costante di forza di 155 Nm^{-1} .

Dalla teoria dell'oscillatore armonico vale:

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad \omega = \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2}$$

e dunque:

$$\begin{aligned} E_0 &= \left(\frac{1}{2} \right) \hbar \omega = \left(\frac{1}{2} \right) \hbar \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2} \\ &= 0.5 \cdot \left(1.055 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \right) \left(\frac{155 \text{ Nm}^{-1}}{(2.33 \cdot 10^{-26} \text{ Kg})} \right)^{1/2} = 4.30 \cdot 10^{-21} \text{ J} \end{aligned}$$



Esercizi [80]

Esercizio 39

Per un oscillatore armonico costituito da una particella di massa $1.33 \cdot 10^{-25}$ Kg la separazione di livelli adiacenti è $4.82 \cdot 10^{-21}$ J . Calcolare la costante di forza dell'oscillatore.

Dalla teoria dell'oscillatore armonico valgono:

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad E_{\nu+1} = \left(\nu + \frac{3}{2} \right) \hbar \omega$$

$$\Delta E = \left(\nu + \frac{3}{2} \right) \hbar \omega - \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega = \hbar \omega$$

Vale inoltre:

$$\omega = \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2}$$

da cui:

$$\Delta E = \hbar \omega = \hbar \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2} \Rightarrow k = m \frac{\Delta E^2}{\hbar^2}$$

Esercizi [81]

Inserendo i dati forniti:

$$m = 1.33 \cdot 10^{-25} \text{ Kg}, \Delta E = 4.82 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

si ottiene:

$$k = m \frac{\Delta E^2}{\hbar^2}$$
$$= 1.33 \cdot 10^{-25} \text{ Kg} \cdot \frac{(4.82 \cdot 10^{-21} \text{ J})^2}{(1.055 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^2} = 278 \text{ N m}^{-1}$$



Esercizi [82]

Esercizio 40

Calcolare la lunghezza d'onda di un fotone per indurre una transizione tra livelli energetici adiacenti di un oscillatore armonico di massa pari a quella del protone e costante di forza 855 N m^{-1} . Nel caso si raddoppiasse la massa della particella si calcoli la variazione di lunghezza d'onda sul fotone incidente per continuare ad indurre la stessa transizione.

Dalla teoria dell'oscillatore armonico valgono:

$$\Delta E = \left(\nu + \frac{3}{2} \right) \hbar \omega - \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega = \hbar \omega \quad \text{con:} \quad \omega = \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2}$$

Il fotone induce la transizione se vale:

$$E = h \frac{c}{\lambda} = \Delta E = \hbar \omega$$

ossia se:

$$\lambda = \frac{hc}{\hbar \omega} = 2\pi c \left(\frac{m}{k} \right)^{1/2}$$

Esercizi [83]

Inserendo i dati forniti si ottiene:

$$\begin{aligned}\lambda &= 2\pi c \left(\frac{m}{k} \right)^{1/2} \\ &= 2\pi \cdot \left(2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \right) \cdot \left(\frac{(1.673 \cdot 10^{-27} \text{ kg})}{(855 \text{ N m}^{-1})} \right)^{1/2} \\ &= 2.63 \cdot 10^{-6} \text{ m}\end{aligned}$$

Se si raddoppia la massa dell'oscillatore si ottiene:

$$\lambda' = 2\pi c \left(\frac{2m}{k} \right)^{1/2} = 2^{1/2} \left[2\pi c \left(\frac{2m}{k} \right)^{1/2} \right] = 2^{1/2} \lambda$$

Ossia raddoppiando la massa dell'oscillatore la nuova lunghezza d'onda per indurre la transizione risulta:

$$\lambda' = \sqrt{2} \lambda$$

e l'incremento di lunghezza d'onda risulta pertanto:

$$\begin{aligned}\Delta\lambda &= \lambda' - \lambda = (\sqrt{2} - 1) \lambda \\ &= (0.414) \cdot (2.63 \cdot 10^{-6} \text{ m}) = 1.09 \cdot 10^{-6} \text{ m}\end{aligned}$$



Esercizi [84]

Esercizio 41

Si verifichi che una funzione gaussiana del tipo $\psi(x) = e^{-gx^2}$ è soluzione dell'equazione di Schroedinger per lo stato fondamentale di un oscillatore armonico.

L'equazione di Schroedinger per un oscillatore armonico si scrive:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi = E \psi$$

Considerando la funzione d'onda data dal testo, valgono:

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = -2gx \cdot e^{-gx^2}$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -2g \cdot e^{-gx^2} + 4g^2 x^2 \cdot e^{-gx^2}$$

$$= -2g \cdot \psi(x) + 4g^2 x^2 \cdot \psi(x)$$

Esercizi [85]

Sostituendo le espressioni trovate nell'equazione di Schroedinger, si ottiene:

$$\left\{ \left(\frac{\hbar^2 g}{m} \right) - E \right\} \psi + \left(\frac{1}{2} k - \frac{2\hbar^2 g^2}{m} \right) x^2 \psi = 0$$

L'equazione è soddisfatta se vale il seguente sistema:

$$\begin{cases} E = \frac{\hbar^2 g}{m} \\ \frac{1}{2} k = \frac{2\hbar^2 g^2}{m} \end{cases} \Rightarrow g = \pm \frac{1}{2} \left(\frac{mk}{\hbar^2} \right)^{1/2}$$

Sostituendo l'espressione trovata per g in quella trovata per E (la soluzione negativa di g va scartata per senso fisico), si ottiene:

$$E = \frac{\hbar^2 g}{m} = \frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{2} \left(\frac{mk}{\hbar^2} \right)^{1/2} = \frac{1}{2} \hbar \left(\frac{\hbar^2}{m^2} \frac{mk}{\hbar^2} \right)^{1/2} = \frac{1}{2} \hbar \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2}$$

ossia l'equazione è soddisfatta se valgono:

$$E = \frac{1}{2} \hbar \omega \quad \text{con: } \omega = \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2}$$



Esercizi [86]

Esercizio 42 (difficile e di carattere teorico)

Si calcoli l'energia cinetica media di un oscillatore armonico utilizzando le funzioni d'onda note in termini di polinomi di Hermite.

La forma generale della funzione d'onda dell'oscillatore armonico:

$$\psi_v(x) = N_v H_v(y) e^{-y^2/2} \quad y = \frac{x}{\alpha} \quad \alpha^2 = \frac{\hbar\omega}{k}$$

$H_v(y)$ è un polinomio di grado v in y , detto *polinomio di Hermite*, e y è una grandezza adimensionale.

La costante N_v è la costante di normalizzazione.

I polinomi di Hermite dipendono dal numero quantico v e i primi polinomi, da $v=0$ a $v=6$, sono mostrati nella tabella a sinistra.

Table 8.1 The Hermite polynomials

v	$H_v(y)$
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$
5	$32y^5 - 160y^3 + 120y$
6	$64y^6 - 480y^4 + 720y^2 - 120$

Esercizi [87]

Quattro proprietà importanti dei polinomi di Hermite:

1. Facendo uso delle proprietà dei polinomi di Hermite si ricava la costante di normalizzazione delle funzioni d'onda che vale:

$$N_v^2 = \frac{1}{\alpha \sqrt{\pi} 2^v v!}$$

2. I polinomi di Hermite sono soluzione dell'*equazione differenziale*:

$$H_v''(y) - 2yH_v'(y) + 2vH_v(y) = 0$$

dove gli apici denotano derivazione prima e/o seconda rispetto a y .

3. I polinomi di Hermite soddisfano la seguente *relazione di ricorsività*:

$$H_{v+2}(y) - 2yH_{v+1}(y) + 2vH_v(y) = 0$$

L'espressione scritta è identica all'equazione differenziale, solo che al posto di H_v'' compare H_{v+2} e al posto di H_v' compare H_{v+1} . La relazione scritta non è un'equazione differenziale ma è solo una relazione fra polinomi di Hermite di grado v , $v+1$ e $v+2$, applicabile per ogni v .

Esercizi [88]

4. Vale inoltre la proprietà di *ortogonalità* delle funzioni vibrazionali:

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_{\nu'} H_{\nu} e^{-y^2} dy = \begin{cases} 0 & \text{se } \nu' \neq \nu \\ \pi^{1/2} 2^{\nu} \nu! & \text{se } \nu' = \nu \end{cases}$$

Le quattro relazioni viste consentono di effettuare il calcolo di tutti gli integrali con integrande contenenti polinomi di Hermite.

Per calcolare l'energia cinetica media richiesta dal problema è necessario eseguire il calcolo del seguente integrale:

$$\langle T \rangle = \int \psi^* T \psi dx$$

con T operatore energia cinetica definito:

$$T = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}$$

Esercizi [89]

Avendo assunto all'inizio:

$$x = \alpha y$$

valgono le seguenti relazioni:

$$\frac{d}{dx} = \left(\frac{dy}{dx} \right) \frac{d}{dy} = \frac{1}{\alpha} \frac{d}{dy}$$

$$\frac{d^2}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left(\frac{d}{dx} \right) = \frac{1}{\alpha} \frac{d}{dy} \left(\frac{1}{\alpha} \frac{d}{dy} \right) = \frac{1}{\alpha^2} \left(\frac{d^2}{dy^2} \right)$$

e dunque l'operatore energia cinetica si può scrivere:

$$T = \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} = -\frac{\hbar^2}{2m\alpha^2} \frac{d^2}{dy^2}$$

Esercizi [90]

Inoltre, riprendendo l'espressione iniziale per α , vale:

$$\alpha^2 = \frac{\hbar\omega}{k} = \frac{\hbar\omega^2}{k\omega} = \frac{\hbar}{k\omega} \left(\frac{k}{m} \right) = \frac{\hbar}{m\omega}$$

Nel secondo passaggio, si è moltiplicato numeratore e denominatore per ω , mentre nel terzo passaggio si è usata la nota relazione $\omega^2 = (k/m)$.

Sostituendo l'espressione di α appena trovata nell'espressione precedente dell'operatore energia cinetica si ottiene:

$$\hat{T}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m\alpha^2} \frac{d^2}{dy^2} = -\frac{\hbar^2}{2m \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)} \frac{d^2\psi}{dy^2} = -\frac{1}{2} \hbar\omega \frac{d^2\psi}{dy^2}$$

Fino a questo punto è stato dimostrato che vale:

$$\langle T \rangle = \int \psi^* T \psi dx \quad \text{con} \quad T\psi = -\frac{1}{2} \hbar\omega \frac{d^2\psi}{dy^2}$$

Nel seguito viene calcolata la derivata seconda rispetto a y di ψ ...

Esercizi [91]

A partire da ora, per semplicità di notazione, sarà omesso di indicare esplicitamente la dipendenza dei polinomi di Hermite da y .

Vale:

$$\begin{aligned}\frac{d^2 \psi}{dy^2} &= N_\nu \frac{d^2}{dy^2} \left(H_\nu e^{-y^2/2} \right) = N_\nu \frac{d}{dy} \left(\frac{d}{dy} \left(H_\nu e^{-y^2/2} \right) \right) = \\ &= N_\nu \frac{d}{dy} \left(H'_\nu e^{-y^2/2} - y H_\nu e^{-y^2/2} \right) = \\ &= N_\nu \left(H''_\nu e^{-y^2/2} - 2y H'_\nu e^{-y^2/2} - H_\nu e^{-y^2/2} + y^2 H_\nu e^{-y^2/2} \right) = \\ &= N_\nu \left(H''_\nu - 2y H'_\nu - H_\nu + y^2 H_\nu \right) e^{-y^2/2} \quad (*)\end{aligned}$$

Si ricordi adesso che l'equazione differenziale dei polinomi di Hermite (relazione 2) afferma che vale:

$$H''_\nu - 2y H'_\nu + 2\nu H_\nu = 0$$

da cui:

$$H''_\nu - 2y H'_\nu = -2\nu H_\nu \quad (**)$$

Esercizi [92]

Sostituendo l'espressione trovata (**):

$$H_v'' - 2yH_v' = -2vH_v$$

nell'equazione immediatamente precedente (*):

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} = N_v (H_v'' - 2yH_v' - H_v + y^2 H_v) e^{-y^2/2}$$

si ottiene:

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} = N_v (-2vH_v - H_v + y^2 H_v) e^{-y^2/2}$$

Esercizi [93]

Inoltre, a partire dalla relazione di ricorsività:

$$H_{v+2} - 2yH_{v+1} + 2vH_v = 0$$

si ottiene:

$$yH_{v+1} = \frac{1}{2}H_{v+2} + vH_v$$

e sostituendo in quella sopra i pedici v con $v-1$ si ricava la seguente espressione per yH_v :

$$yH_v = \frac{1}{2}H_{v+1} + vH_{v-1}$$

e quindi risulta:

$$y^2 H_v = y(yH_v) = y\left(\frac{1}{2}H_{v+1} + vH_{v-1}\right) = \left(\frac{1}{2}yH_{v+1} + vyH_{v-1}\right)$$

Esercizi [94]

Applicando la relazione di ricorsività anche a yH_{v+1} e yH_{v-1} (quindi sostituendo v con $v+1$ e v con $v-1$, rispettivamente, nella relazione di ricorsività), otteniamo:

$$\begin{aligned} y^2 H_v &= \left(\frac{1}{2} yH_{v+1} + v yH_{v-1} \right) = \\ &= \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} H_{v+2} + (v+1)H_v \right) + v \left(\frac{1}{2} H_v + (v-1)H_{v-2} \right) \right] = \\ &= \frac{1}{4} H_{v+2} + \left(v + \frac{1}{2} \right) H_v + v(v-1)H_{v-2} \end{aligned}$$

Si noti la filosofia che è sottesa nel calcolo: utilizzando l'espressione ricorsiva, abbiamo espresso un'equazione che conteneva termini in potenze di y (difficilmente gestibili nell'integrale) come semplice combinazione lineare di polinomi di Hermite.

Esercizi [95]

A partire adesso alla derivata seconda della funzione d'onda vibrazionale:

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} = N_v (-2vH_v - H_v + y^2 H_v) e^{-y^2/2}$$

sostituendo al suo interno l'espressione:

$$y^2 H_v = \frac{1}{4} H_{v+2} + \left(v + \frac{1}{2}\right) H_v + v(v-1) H_{v-2}$$

si ottiene:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\psi}{dy^2} &= N_v \left(-2vH_v - H_v + \frac{1}{4}H_{v+2} + \left(v + \frac{1}{2}\right)H_v + v(v-1)H_{v-2}\right) e^{-y^2/2} = \\ &= N_v \left\{ \frac{1}{4}H_{v+2} + v(v-1)H_{v-2} - \left(v + \frac{1}{2}\right)H_v \right\} e^{-y^2/2} \end{aligned}$$

Esercizi [96]

Inserendo adesso l'espressione trovata nell'integrale ed effettuando i seguenti passaggi:

$$\begin{aligned}\langle T \rangle &= \int \psi^* T \psi dx = -\frac{1}{2} \hbar \omega \int \psi^* \frac{d^2 \psi}{dy^2} dx = \\ &= -\frac{1}{2} \hbar \omega \int \left(N_v H_v e^{-y^2/2} \right)^* \left\{ N_v \left[\frac{1}{4} H_{v+2} + v(v-1) H_{v-2} - \left(v + \frac{1}{2} \right) H_v \right] e^{-y^2/2} \right\} dx = \\ &= -\frac{1}{2} \hbar \omega \int \left(N_v H_v e^{-y^2/2} \right)^* \left\{ N_v \left[\frac{1}{4} H_{v+2} + v(v-1) H_{v-2} - \left(v + \frac{1}{2} \right) H_v \right] e^{-y^2/2} \right\} \alpha dy = \\ &= -\frac{1}{2} \alpha \hbar \omega N_v^2 \left[\frac{1}{4} \int H_v H_{v+2} e^{-y^2} dy + v(v-1) \int H_v H_{v-2} e^{-y^2} dy - \left(v + \frac{1}{2} \right) \int H_v H_v e^{-y^2} dy \right] =\end{aligned}$$

I primi due integrali all'interno della parentesi quadrata sono nulli per l'ortogonalità mentre il terzo vale:

$$\int H_v H_v e^{-y^2} dy = \sqrt{\pi} 2^v v!$$

Esercizi [97]

Alla fine si ottiene:

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \alpha \hbar \omega N_v^2 \left[-\left(v + \frac{1}{2}\right) (\sqrt{\pi} 2^v v!) \right]$$

e ricordando che vale per la costante di normalizzazione (relazione 1):

$$N_v^2 = \frac{1}{\alpha \sqrt{\pi} 2^v v!}$$

si conclude che vale:

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2} \alpha \hbar \omega \left(\frac{1}{\alpha \sqrt{\pi} 2^v v!} \right) \left[\left(v + \frac{1}{2}\right) \cancel{\sqrt{\pi} 2^v v!} \right] = \frac{1}{2} \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

L'espressione richiesta dall'esercizio è:

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2} \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$



Esercizi [98]

Esercizio 43

Un atomo di Ar è soggetto ad un moto circolare *planare* caratterizzato da un numero quantico $m_l=2$. Se l'energia di rotazione risulta di $2.47 \cdot 10^{-23}$ J si calcoli la distanza della particella dal centro di rotazione.

Per una particella quantistica caratterizzata da un moto di rotazione planare, dalla risoluzione della corrispondente equazione di Schroedinger, vale:

$$E_{m_l} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2mr^2} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I} \quad m_l = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Il doppio segno del numero quantico sta ad indicare il senso di rotazione della particella. La dipendenza dell'energia dal quadrato del numero quantico m_l rende l'energia indipendente dal senso di rotazione.

Ponendo $m_l=2$ e risolvendo in r si ottiene:

$$r = \pm \left(\frac{4\hbar^2}{2m} \frac{1}{E_{m_l}} \right)^{1/2}$$

con soluzione negativa da scartare per senso fisico...

Esercizi [99]

Alla fine inserendo i dati nella formula trovata si ottiene la distanza richiesta:

$$\begin{aligned} r &= \left(\frac{4\hbar^2}{2m} \frac{1}{E_{m_l}} \right)^{1/2} \\ &= \frac{2\hbar}{\left(2m E_{m_l}\right)^{1/2}} \\ &= \frac{2 \cdot \left(1.055 \cdot 10^{-34} \text{ J s}\right)}{\left(2 \cdot \left(39.95 \cdot 1.6605 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}\right) \left(2.47 \cdot 10^{-23} \text{ J}\right)\right)^{1/2}} \\ &= 1.17 \cdot 10^{-10} \text{ m} \end{aligned}$$

Nota: nell'espressione sopra la massa dell'Ar è stata ottenuta moltiplicando il peso atomico dell'Argon (39.95 u) per l'unità di massa atomica nel sistema SI ($1.6605 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$).



Esercizi [100]

Esercizio 44

La distanza di legame per una molecola di HCl è $r = 1.29 \text{ \AA}$. Nel suo livello rotazionale ad energia più bassa la molecola non ruota e sotto l'assunzione del rotore rigido l'energia rotazionale è nulla. Quali sono i valori di momento angolare orbitalico e di energia nel suo primo livello energetico rotazionale ad energia non nulla? Si assuma: $m_{\text{H}} = 1.674 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$ e $m_{\text{Cl}} = 5.866 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}$.

Per l'energia di una particella quantistica rotante in un piano vale:

$$E_{m_l} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2mr^2} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I} \quad m_l = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

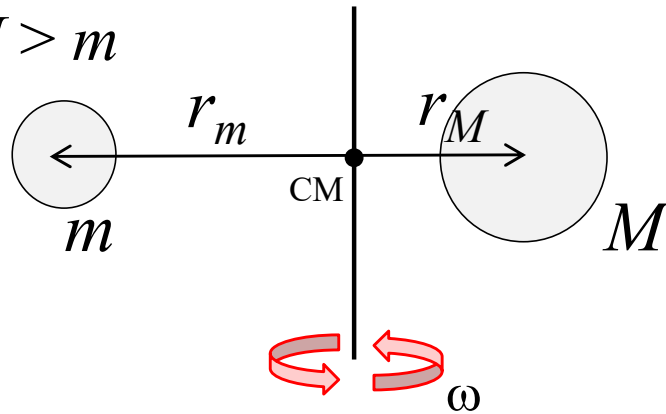
Nel presente caso le particelle in rotazione sono due (atomi di H e di Cl). Il momento di inerzia I del sistema è calcolabile sommando i singoli momenti di inerzia (I_{H} e I_{Cl}) dei due atomi rotanti attorno l'asse di rotazione passante per il centro di massa (baricentro) del sistema.

Si può dimostrare che il momento di inerzia totale I ottenuto in questo modo coincide con il valore ottenuto (per via più semplice) assumendo una particella di massa pari alla massa ridotta μ del sistema e rotante attorno ad un asse di rotazione collocato ad una distanza r dalla particella stessa.

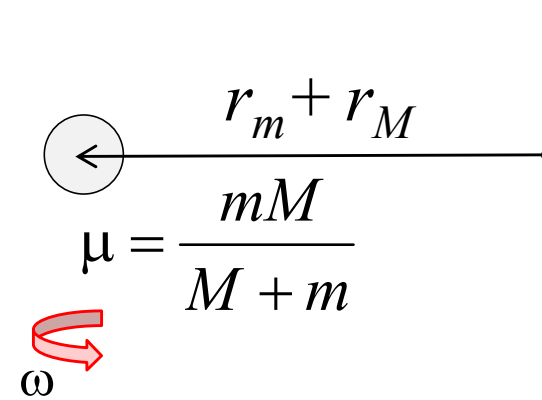
Esercizi [101]

Modello per descrivere una molecola biatomica in rotazione:

$$M > m$$



asse di rotazione passante per il CM del sistema



$$r = r_m + r_M \quad \text{distanza tra le masse } m \text{ e } M$$

Il momento di inerzia del sistema (figura a sinistra) vale:

$$I = I_m + I_M = m r_m^2 + M r_M^2$$

o in modo equivalente (figura a destra) vale:

$$I = I_\mu = \mu (r_m + r_M)^2 = \mu r^2$$

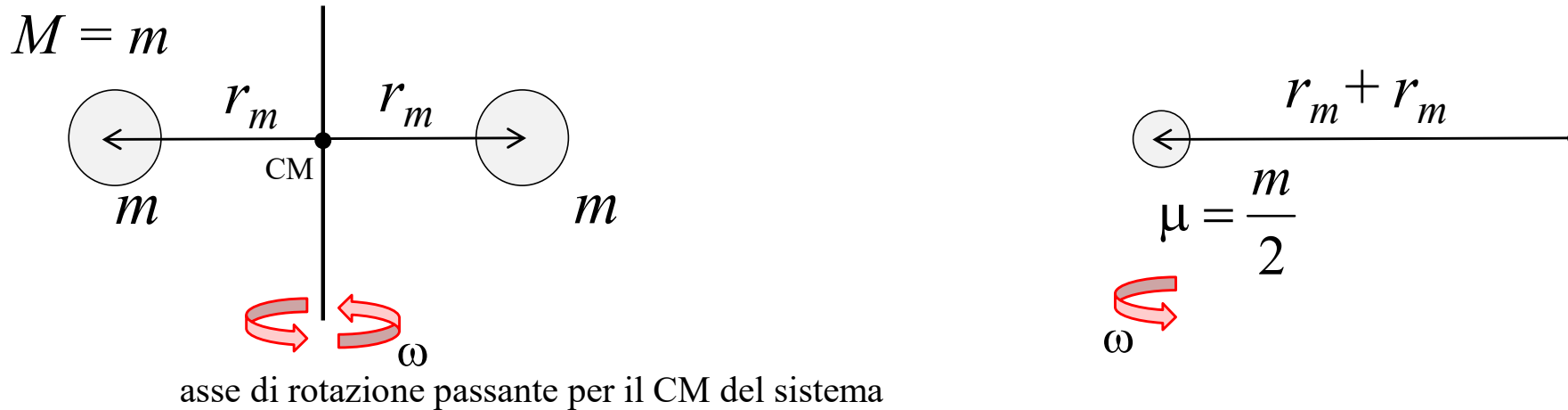
con μ massa ridotta del sistema:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M} = \frac{M + m}{mM} \quad \text{i.e. : } \mu = \frac{mM}{M + m}$$

I due risultati sono equivalenti...! Dimostriamolo in due casi particolari...

Esercizi [102]

Modello per descrivere una molecola biatomica in rotazione:



$$r = r_m + r_m = 2r_m \quad \text{distanza tra le due masse } m$$

Il momento di inerzia del sistema (figura a sinistra) vale:

$$I = I_m + I_m = m r_m^2 + m r_m^2 = 2m r_m^2$$

o in modo equivalente (figura a destra) vale:

$$I = I_\mu = \mu (r_m + r_m)^2 = \mu 4r_m^2$$

con μ massa ridotta del sistema:

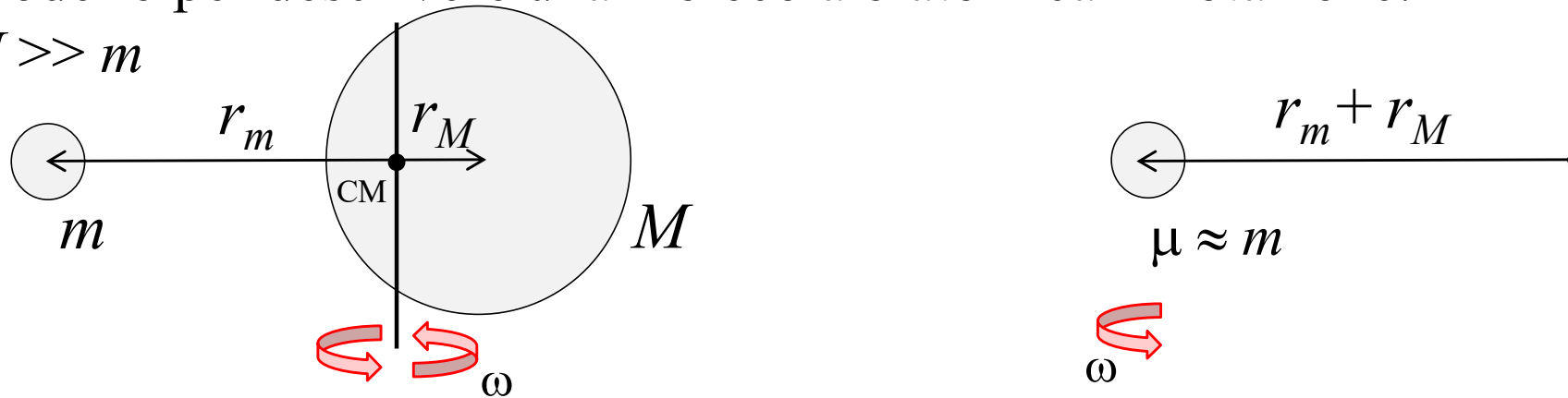
$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{m} = \frac{2}{m} \quad \text{i.e. : } \mu = \frac{m}{2}$$

Sostituendo la massa ridotta si vede che i due risultati sono equivalenti...

Esercizi [103]

Modello per descrivere una molecola biatomica in rotazione:

$$M \gg m$$



asse di rotazione passante per il CM del sistema (che tende al CM della massa M)
In questo caso la massa M può essere assunta in quiete...

$$r = r_m + r_M \quad \text{distanza tra } m \text{ e } M \quad r_m \rightarrow r, r_M \rightarrow 0$$

Il momento di inerzia del sistema (figura a sinistra) vale:

$$I = I_m + I_M = m r_m^2 + M r_M^2 \approx m r_m^2$$

o in modo equivalente (figura a destra) vale:

$$I = I_\mu = \mu (r_m + r_M)^2 = \mu r_m^2$$

con μ massa ridotta del sistema:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M} = \frac{M+m}{mM} \approx \frac{M}{mM} = \frac{1}{m} \quad \text{i.e. : } \mu \approx m$$

Sostituendo la massa ridotta si vede che i due risultati sono equivalenti...

Esercizi [104]

Per la molecola HCl rotante in un piano vale dunque:

$$E_{m_l} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2\mu r^2} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I} \quad m_l = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

con massa ridotta: $\mu = \frac{mM}{M+m}$

La massa ridotta risulta:

$$\mu = \left(\frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_{Cl}} \right)^{-1} = \left(\frac{1}{1.674 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} + \frac{1}{5.886 \cdot 10^{-26} \text{ kg}} \right)^{-1} = 1.628 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

E l'energia nello stato (rotazionale) fondamentale è:

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} = \frac{(1.0055 \cdot 10^{-34} \text{ Js})^2}{2(1.628 \cdot 10^{-27} \text{ kg})(129 \cdot 10^{-12} \text{ m})^2}$$

La molecola può avere questa energia sia nello stato $m_l = +1$ che nello stato $m_l = -1$ (i due stati sono energeticamente degeneri). Il momento angolare della molecola dunque può assumere i valori:

$$(l_z)_{m_l} = m_l \hbar = \pm 1 \hbar$$



Esercizi [105]

Esercizio 45

La molecola di benzene C_6H_6 è caratterizzata da una struttura ciclica esagonale di atomi di carbonio. Il moto degli elettroni π all'interno di tale struttura può essere considerato con un buon livello di approssimazione come un moto circolare planare. Si calcoli il diametro dell'anello elettronico sapendo che un'onda con $\lambda = 260$ nm induce una transizione dallo stato rotazionale $m = 3$ allo stato rotazionale $m = 4$ degli elettroni π dell'anello.

L'energia del fotone che induce la transizione risulta:

$$E = h\nu = (6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s})(1.15 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}) = 7.64 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Questa energia deve risultare uguale alla separazione in energia tra il livello $m = 3$ e il livello $m = 4$ degli elettroni π del benzene, ossia:

$$\Delta E = 7.64 \cdot 10^{-19} \text{ J} = E_4 - E_3 = \frac{4^2 \hbar^2}{2mr^2} - \frac{3^2 \hbar^2}{2mr^2}$$

In tal modo si ricava: $r = 2.36 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 2.36 \text{ \AA}$

Il modello predice un diametro di 4.72 Å leggermente superiore al diametro dell'anello determinato sperimentalmente ($r \sim 3\text{Å}$). ■

Esercizi [106]

Esercizio 46

Una massa puntuale m è libera di ruotare su una superficie sferica con momento angolare orbitalico caratterizzato da $l=1$. Si calcoli il modulo del suo momento angolare orbitalico e le possibili componenti del momento angolare orbitalico su un'asse arbitrario.

Per il sistema considerato, per la quantizzazione (a) del modulo del momento angolare e (b) della sua proiezione lungo un asse z arbitrario, valgono:

$$j = \sqrt{l(l+1)} \hbar$$

$$j_z = m_l \hbar \quad |m_l| < l$$

Nel caso particolare con $l=1$, si ha:

$$j = \sqrt{l(l+1)} \hbar = \sqrt{2} \hbar$$

$$j_z = +\hbar, 0, -\hbar \quad (\text{proiezioni ottenute con } m_l = +1, 0, -1)$$



Esercizi [107]

Esercizio 47

La rotazione di una molecola biatomica di HI nello spazio può essere modellizzata come la rotazione libera dell'atomo di H attorno ad un atomo stazionario di I (i.e. vale: $M_I \gg m_H$). Si assuma una distanza tra i due atomi pari a 160 pm. Si calcoli quale energia deve possedere un fotone per portare il sistema dallo stato fondamentale al suo primo stato rotazionale eccitato.

Per l'energia di una particella (l'atomo di H) libera di muoversi su una superficie sferica vale:

$$E_l = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2mr^2} = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Nella formula scritta, essendo $M_I \gg m_H$, si è posto: $\mu = m$.

L'energia dello stato fondamentale risulta:

$$E_0 = 0$$

Quella del primo stato rotazionale eccitato:

$$E_1 = 2 \frac{\hbar^2}{2I}$$

Esercizi [108]

La separazione in energia tra i due stati risulta:

$$\begin{aligned}\Delta E &= 2 \frac{\hbar^2}{2I} = 2 \frac{(1.0055 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^2}{2 \left((1.008) (1.6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}) \right) (160 \cdot 10^{-12} \text{ m})^2} \\ &= 2.36 \cdot 10^{-22} \text{ J}\end{aligned}$$

Per indurre la transizione dallo stato fondamentale al primo stato rotazionale eccitato un fotone deve avere frequenza:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = 3.56 \cdot 10^{11} \text{ Hz}$$

Nota: nell'espressione sopra la massa dell'H è stata ottenuta moltiplicando il peso atomico dell'H (1.008 u) per l'unità di massa atomica nel sistema SI ($1.6605 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$).



Esercizi [109]

Esercizio 48

Si consideri il sistema dell'esercizio precedente (Esercizio 44). Si calcolino le energie dei primi due livelli rotazionali della molecola HI utilizzando nel calcolo del momento di inerzia I la massa ridotta μ del sistema.

Per la molecola HI la massa ridotta vale:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_I} = \frac{1}{1.6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} \left(\frac{1}{1.008} + \frac{1}{126.90} \right) = 1.6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

In questo caso le energie sono date da:

$$\begin{aligned} E_l &= l(l+1) \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots \\ &= l(l+1) \frac{(1.0055 \cdot 10^{-34} \text{ Js})^2}{2(1.6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg})(160 \cdot 10^{-12} \text{ m})^2} \\ &= l(l+1) \cdot 1.189 \cdot 10^{-22} \text{ J} \end{aligned}$$

Alla fine si ottiene:

$$E_0 = 0 \quad , \quad E_1 = 2 \cdot 1.189 \cdot 10^{-22} \text{ J} \quad \Delta E = 2.378 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$



Esercizi [110]

Esercizio 49

Gli elettroni della molecola di fullerene C_{60} sono caratterizzati da un moto che, con buona approssimazione, può essere assunto a simmetria sferica. Si calcoli la lunghezza d'onda del fotone assorbito dal C_{60} per indurre una transizione dallo stato rotazionale $l=4$ allo stato rotazionale $l=5$ del sistema fullerenico. Si assuma per il fullerene un raggio di 3.5 Å.

Per gli elettroni del fullerene vale:

$$E_l = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2mr^2} = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

L'energia del fotone deve risultare uguale alla separazione in energia tra il livello $l=4$ e il livello $l=5$ degli elettroni del fullerene, ossia:

$$\begin{aligned} E = h\nu = \Delta E = E_5 - E_4 &= \frac{5(5+1)\hbar^2}{2mr^2} - \frac{4(4+1)\hbar^2}{2mr^2} = \\ &= (1.49 \cdot 10^{-18} \text{ J}) - (9.93 \cdot 10^{-19} \text{ J}) = 4.96 \cdot 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

da cui: $\nu = 7.49 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ corrispondente a: $\lambda = 4.00 \cdot 10^{-7} \text{ m}$.

La lunghezza d'onda calcolata risulta in buon accordo con quella osservata spettroscopicamente ($\nu = 7.49 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$). ■

Esercizi [111]

Esercizio 50

Si calcoli la componente z del momento angolare di una particella su un anello descritta dalle seguenti funzioni d'onda non normalizzate:

(a) $e^{i\phi}$

(b) $e^{-2i\phi}$

(c) $\cos \phi$

(d) $\cos \chi e^{i\phi} + \sin \chi e^{-i\phi}$

In meccanica classica la componente z del momento angolare si scrive:

$$l_z = x p_y - y p_x$$

In meccanica quantistica l'operatore l_z , in coordinate cartesiane, si scrive:

$$l_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Espresso in coordinate polari, vale:

$$l_z = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

Esercizi [111] bis

Nota aggiunta

Valgono:

$$\vec{l} = \vec{r} \wedge \vec{p} = \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = \hat{i}(yp_z - zp_y) - \hat{j}(xp_z - zp_x) + \hat{k}(xp_y - yp_x)$$

$$l_x = (yp_z - zp_y)$$

$$l_y = (zp_x - xp_z)$$

$$l_z = (xp_y - yp_x) \longrightarrow l_z = x \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right) - y \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

$$= \frac{\hbar}{i} x \left(\frac{\partial}{\partial y} \right) - y \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)$$

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

$$l_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Esercizi [111] ter

Nota aggiunta

Valgono:

$$l_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Rappresentazione dello spazio in coordinate polari:

$$\hat{i} \cdot \hat{j} = \hat{j} \cdot \hat{k} = \hat{k} \cdot \hat{i} = 0$$

$$\hat{i} \cdot \hat{i} = \hat{j} \cdot \hat{j} = \hat{k} \cdot \hat{k} = 1$$

$$x = r \operatorname{sen} \theta \cos \phi$$

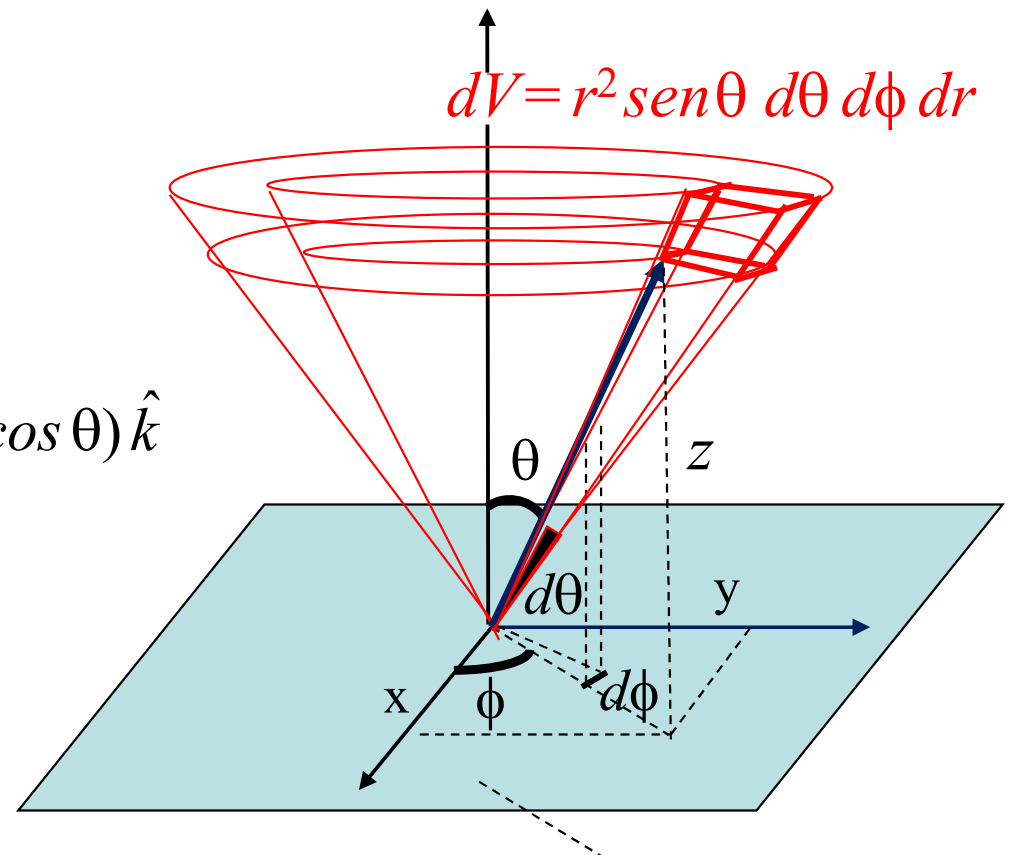
$$y = r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

$$\vec{r} = (r \operatorname{sen} \theta \cos \phi) \hat{i} + (r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi) \hat{j} + (r \cos \theta) \hat{k}$$

$$\psi(\vec{r}) = \psi(r, \theta, \phi)$$

$$\int_{\mathbb{R}^3} dV = \int_0^{+\infty} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^2 \operatorname{sen} \theta d\theta d\phi dr$$



Esercizi [111] quater

Nota aggiunta

Valgono:

$$l_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Rappresentazione di l_z in coordinate polari:

$$x = r \operatorname{sen} \theta \cos \phi \quad \frac{\partial}{\partial x} = \operatorname{sen} \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{r} \frac{\operatorname{sen} \phi}{\operatorname{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$y = r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \quad \frac{\partial}{\partial y} = \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \operatorname{sen} \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{r} \frac{\cos \phi}{\operatorname{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$z = r \cos \theta \quad \frac{\partial}{\partial z} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \operatorname{sen} \theta \frac{\partial}{\partial \theta}$$

$$l_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Esercizi [112]

Valgono:

$$(a) \quad l_z e^{i\phi} = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} e^{i\phi} \right) = \hbar e^{i\phi}$$

quindi: $l_z = \hbar$

$$(b) \quad l_z e^{-2i\phi} = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} e^{-2i\phi} \right) = -2\hbar e^{-2i\phi}$$

quindi: $l_z = -2\hbar$

$$(c) \quad l_z \cos \phi = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} \cos \phi \right) = -\frac{\hbar}{i} \sin \phi$$

la funzione d'onda data non è autovalore di l_z .

In questo caso il risultato di una serie di misure sull'osservabile l_z coincide con il valore di attesa calcolato sulla funzione d'onda stessa:

$$\langle l_z \rangle = N^2 \int_0^{2\pi} \cos \phi \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \cos \phi d\phi = -N^2 \frac{\hbar}{i} \int_0^{2\pi} \cos \phi \sin \phi d\phi = 0$$

con N costante di normalizzazione della funzione d'onda data.

Esercizi [113]

$$\begin{aligned} \text{(d)} \quad l_z \left(\cos\chi e^{i\phi} + \sin\chi e^{-i\phi} \right) &= \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \left(\cos\chi e^{i\phi} + \sin\chi e^{-i\phi} \right) = \\ &= \left(\frac{\hbar}{i} \right) \left(i \cos\chi e^{i\phi} - i \sin\chi e^{-i\phi} \right) \end{aligned}$$

la funzione d'onda data non è autovalore di l_z .

In questo caso il risultato di una serie di misure sull'osservabile l_z coincide con il valore di attesa calcolato sulla funzione d'onda stessa:

$$\begin{aligned} \langle l_z \rangle &= N^2 \int_0^{2\pi} \left(\cos\chi e^{i\phi} + \sin\chi e^{-i\phi} \right)^* \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \left(\cos\chi e^{i\phi} + \sin\chi e^{-i\phi} \right) d\phi \\ &= N^2 \frac{\hbar}{i} \int_0^{2\pi} \left(\cos\chi e^{-i\phi} + \sin\chi e^{i\phi} \right) \left(i \cos\chi e^{i\phi} - i \sin\chi e^{-i\phi} \right) d\phi \\ &= N^2 \hbar \int_0^{2\pi} \left(\cos^2\chi - \sin^2\chi + \cos\chi \sin\chi \left(e^{2i\phi} - e^{-2i\phi} \right) \right) d\phi \\ &= N^2 \hbar \left(\cos^2\chi - \sin^2\chi \right) \cdot 2\pi \\ &= N^2 2\pi\hbar \cos 2\chi \end{aligned}$$

con N costante di normalizzazione della funzione d'onda data.

Esercizi [114]

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

$$N^2 \int_0^{2\pi} \left(\cos\chi e^{i\phi} + \sin\chi e^{-i\phi} \right)^* \left(\cos\chi e^{i\phi} + \sin\chi e^{-i\phi} \right) d\phi = 1$$

Ossia:

$$N^2 \int_0^{2\pi} \left(\cos\chi e^{i\phi} + \sin\chi e^{-i\phi} \right)^* \left(\cos\chi e^{i\phi} + \sin\chi e^{-i\phi} \right) d\phi =$$

$$N^2 \int_0^{2\pi} \left(\cos^2\chi + \sin^2\chi + \cos\chi \sin\chi \left(e^{2i\phi} + e^{-2i\phi} \right) \right) d\phi =$$

$$N^2 2\pi \left(\cos^2\chi + \sin^2\chi \right) =$$

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

Quindi:

$$\langle l_z \rangle = N^2 2\pi\hbar \cos 2\chi = \frac{1}{2\pi} 2\pi\hbar \cos 2\chi = \hbar \cos 2\chi$$



Esercizi [114] bis

Nota aggiunta

Nel testo le funzioni d'onda $\psi(\mathbf{r})$ non sono normalizzate ossia sono tali che:

$$\int \psi(\mathbf{r})^* \psi(\mathbf{r}) dV \neq 1$$

Normalizzare una funzione d'onda $\psi(\mathbf{r})$ significa trovare la costante moltiplicativa N (reale) per la quale valga la seguente relazione:

$$\int (N\psi(\mathbf{r}))^* (N\psi(\mathbf{r})) dV = N^2 \int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) dV = 1$$

da cui:

$$N = \pm \frac{1}{\left(\int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) dV \right)^{1/2}}$$

- In tal caso la funzione d'onda $\psi_N(\mathbf{r}) = N\psi(\mathbf{r})$ risulta normalizzata.

Nota 3

L'integrale sopra è un integrale di volume e deve essere esteso sull'intero dominio di volume dove è definita la funzione d'onda.

Esercizi [115]

Esercizio 51

Si calcoli l'energia cinetica di una particella su un anello descritta dalle seguenti funzioni d'onda non normalizzate:

- (a) $e^{i\phi}$
- (b) $e^{-2i\phi}$
- (c) $\cos \phi$
- (d) $\cos \chi e^{i\phi} + \sin \chi e^{-i\phi}$

L'operatore energia cinetica, sempre in coordinate polari, si scrive:

$$T = \frac{1}{2I} l_z^2 = -\frac{\hbar^2}{2I} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad \text{con: } I = mr^2$$

Valgono:

$$(a) \quad T e^{i\phi} = -\frac{\hbar^2}{2I} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} e^{i\phi} \right) = -\frac{\hbar^2}{2I} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} i e^{i\phi} \right) = -\frac{\hbar^2}{2I} i^2 e^{i\phi} = \frac{\hbar^2}{2I} e^{i\phi}$$

$$\text{quindi: } T = \frac{\hbar^2}{2I}$$

Esercizi [116]

$$(b) \quad T e^{-2i\phi} = -\frac{\hbar^2}{2I} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} e^{-2i\phi} \right) = -\frac{\hbar^2}{2I} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} (-2i) e^{-2i\phi} \right) = \frac{2\hbar^2}{I} e^{-2i\phi}$$

$$\text{quindi: } T = \frac{2\hbar^2}{I}$$

$$(c) \quad T \cos \phi = -\frac{\hbar^2}{2I} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \cos \phi \right) = -\frac{\hbar^2}{2I} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} (-\sin \phi) \right) = \frac{\hbar^2}{2I} \cos \phi$$

$$\text{quindi: } T = \frac{\hbar^2}{2I}$$

$$(d) \quad T \left(\cos \chi e^{i\phi} + \sin \chi e^{-i\phi} \right) = -\frac{\hbar^2}{2I} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \left(\cos \chi e^{i\phi} + \sin \chi e^{-i\phi} \right) \right) \\ = -\frac{\hbar^2}{2I} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} \left(i \cos \chi e^{i\phi} - i \sin \chi e^{-i\phi} \right) \right) \\ = -\frac{\hbar^2}{2I} \left(i^2 \cos \chi e^{i\phi} + i^2 \sin \chi e^{-i\phi} \right)$$

Esercizi [117]

$$\begin{aligned} T(\cos\chi e^{i\phi} + \operatorname{sen}\chi e^{-i\phi}) &= -\frac{\hbar^2 i^2}{2I} (\cos\chi e^{i\phi} + \operatorname{sen}\chi e^{-i\phi}) \\ &= +\frac{\hbar^2}{2I} (\cos\chi e^{i\phi} + \operatorname{sen}\chi e^{-i\phi}) \end{aligned}$$

quindi: $T = \frac{\hbar^2}{2I}$



Esercizi [117] bis

Nota aggiunta

The Copenhagen interpretation of the wavefunction (cenni di teoria)

► Expectation value of an operator Ω applied to an eigenfunction ψ

If ψ is an eigenfunction of the operator Ω with eigenvalue ω ,
i.e. if the following *eigenvalues equation* holds:

$$\Omega \psi(\mathbf{x}) = \omega \psi(\mathbf{x})$$

the expectation value of Ω is ω .

The following expression holds:

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

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 Ω), the mean value of all the observations is also ω .

Esercizi [117] ter

Nota aggiunta

The Copenhagen interpretation of the wavefunction (cenni di teoria)

- Expectation value of an operator Ω applied to a generic wave function ψ *that is not an eigenfunction of the operator Ω .*

In this case the state does not have a definite value for the corresponding observable of Ω .

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.

The expectation value of an operator Ω is defined as:

$$\langle \Omega \rangle = \int \psi^* \hat{\Omega} \psi d\tau \quad \dots \text{valid only for normalized wavefunctions!}$$

and can be thought as the weighted average of a large number of observations of the corresponding observable of Ω

This formula is valid only for normalized wavefunctions.