

$$\begin{aligned}
 E_{1s} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e a_B^2} = -13.6 \text{ eV} = -1 \text{ Ryd} \\
 \hat{H}_{H_2^+} &= \frac{p^2}{2m_e} - \sum_{\alpha=A,B} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \\
 \hat{H}_{H_2} &= \sum_{i=1,2} \frac{p_i^2}{2m_e} - \sum_{\alpha=A,B; i=1,2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \\
 &\quad + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \\
 S &= \langle \phi_A | \phi_B \rangle = \int d^3\vec{r} \phi^*(\vec{r}_A) \phi(\vec{r}_B) \\
 j'(R) &= \langle \phi_A | \frac{1}{r_B} | \phi_A \rangle = \int d^3\vec{r} |\phi(\vec{r}_A)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \\
 k'(R) &= \langle \phi_A | \frac{1}{r_A} | \phi_B \rangle = \int d^3\vec{r} \phi^*(\vec{r}_A) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} \phi(\vec{r}_B)
 \end{aligned}$$

Notação para multipletos (moléculas):  
 $^{2S+1}(\Sigma, \Pi, \dots)_{(g,u)}$ .

$$\begin{aligned}
 \psi_{g,u}(\vec{r}_i) &= \frac{1}{\sqrt{2(1\pm S)}} [\phi(\vec{r}_{Ai}) \pm \phi(\vec{r}_{Bi})] \\
 J_{AA} &= e^2 \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \frac{|\phi(\vec{r}_{A1})|^2 |\phi(\vec{r}_{A2})|^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\
 J_{AB} &= e^2 \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \frac{|\phi(\vec{r}_{A1})|^2 |\phi(\vec{r}_{B2})|^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\
 K &= e^2 \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \frac{\phi^*(\vec{r}_{A1}) \phi(\vec{r}_{B1}) \phi^*(\vec{r}_{A2}) \phi(\vec{r}_{B2})}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\
 L &= e^2 \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \frac{\phi^*(\vec{r}_{A1}) \phi(\vec{r}_{A1}) \phi^*(\vec{r}_{A2}) \phi(\vec{r}_{B2})}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}
 \end{aligned}$$

**Q1** - [0.5] Escreva a expressão do orbital molecular  $\sigma_u$  da molécula de  $H_2^+$  em termos dos orbitais atômicos 1s na aproximação LCAO.

[1.0] Derive uma expressão para a energia deste orbital em termos de parâmetros da molécula, energia dos orbitais 1s e de integrais indicadas no formulário acima (**não é necessário calcular as integrais**).

**Q2** - Considere a configuração  $\sigma_g^1 \sigma_u^1$  da molécula de  $H_2$  na aproximação LCAO.

- (a) [1.0] Determine os multipletos presentes nesta configuração.
- (b) [0.5] Use as regras de Hund para determinar o multipleto de mais baixa energia.
- (c) [1.0] Escreva o estado de dois elétrons encontrado no ítem (b) em termos dos orbitais atômicos e dos estados de spin.

**Q3** - Com base na Teoria do Orbital Molecular e na aproximação LCAO, determine a configuração do estado fundamental (faça um desenho esquemático), o multipleto correspondente e a ordem de ligação  $b$  das seguintes moléculas diatônicas:

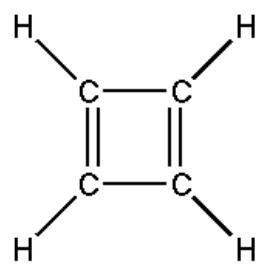
- (a)[1.0]  $C_2^-$ ; (b)[1.0]  $N_2^+$ ; (c)[1.0]  $O_2$

Obs: Justifique seu procedimento e conclusões.

Dados:  $C$ :  $Z = 6$ ,  $N$ :  $Z = 7$ ,  $O$ :  $Z = 8$ ,  $F$ :  $Z = 9$ .

**Q4** - Considere o sistema  $\pi$ -conjugado mostrado na figura abaixo. Usando a aproximação de Hückel:

- (a) [1.0] Monte o determinante secular para este sistema.
- (b) [1.0] Encontre as energias dos estados moleculares.
- (c) [1.0] Calcule a Energia de Ligação e a Energia de Deslocalização.



---