

$$E_{1s} = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_B^2} = -13.6 \text{ eV} = -1 \text{ Ryd}$$

$$\hat{H}_{\text{H}_2^+} = \frac{p^2}{2m_e} - \sum_{\alpha=A,B} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

$$\hat{H}_{\text{H}_2} = \sum_{i=1,2} \frac{p_i^2}{2m_e} - \sum_{\alpha=A,B; i=1,2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

$$S = \langle \phi_A | \phi_B \rangle = \int d^3\vec{r} \phi^*(\vec{r}_A) \phi(\vec{r}_B)$$

$$j'(R) = \langle \phi_A | \frac{1}{r_B} | \phi_A \rangle = \int d^3\vec{r} |\phi(\vec{r}_A)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B}$$

$$k'(R) = \langle \phi_A | \frac{1}{r_A} | \phi_B \rangle = \int d^3\vec{r} \phi^*(\vec{r}_A) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} \phi(\vec{r}_B)$$

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

$$\psi_{g,u}(\vec{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{2(1\pm S)}} [\phi(\vec{r}_{Ai}) \pm \phi(\vec{r}_{Bi})]$$

$$J_{AA} = e^2 \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \frac{|\phi(\vec{r}_{A1})|^2 |\phi(\vec{r}_{A2})|^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$J_{AB} = e^2 \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \frac{|\phi(\vec{r}_{A1})|^2 |\phi(\vec{r}_{B2})|^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$K = e^2 \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \frac{\phi^*(\vec{r}_{A1}) \phi(\vec{r}_{B1}) \phi^*(\vec{r}_{A2}) \phi(\vec{r}_{B2})}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$L = e^2 \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \frac{\phi^*(\vec{r}_{A1}) \phi(\vec{r}_{A1}) \phi^*(\vec{r}_{A2}) \phi(\vec{r}_{B2})}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

Q1 - [0.5] Escreva a expressão do orbital molecular σ_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 multipletto de mais baixa energia.
- (c) [1.0] Escreva o estado de dois elétrons encontrado no item (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 multipletto correspondente e a ordem de ligação b das seguintes moléculas diatômicas:

- (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 π -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.
-

