

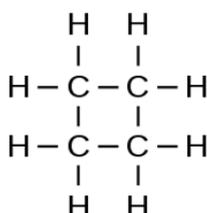
Introdução à Física Atômica e Molecular (4300315)

Professor: Sylvio Canuto

1o semestre de 2021

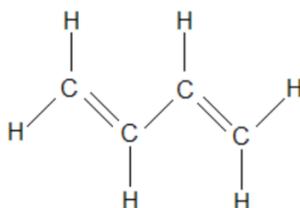
3ª Lista de Exercícios

1. Considere genericamente uma molécula AH_3 com todas as distâncias AH iguais e os ângulos HAH iguais a 120° . Obtenha os 6 modos normais de vibração e explicita quantos fundamentais existem e quais são ativos no infravermelho e em Raman. Considere agora que um dos átomos H é deuterado ocasionando a molécula deuterada DAH_2 , com a mesma geometria. Igualmente, obtenha os modos normais de vibração explicitando quais são ativos no infravermelho e em Raman.
2. Considere a molécula ciclobutadieno (C_4H_4).
 - a) Utilize o método de Hückel para obter as energias dos orbitais moleculares;
 - b) Utilize um diagrama para mostrar as ocupações referentes ao estado fundamental. Qual é a energia total?
 - c) Respeitando as regras de Hund, qual o valor do spin total (valor de S) do estado fundamental?
3. Repita o exercício anterior para o ânion do ciclobutano (figura abaixo $C_4H_8^-$). Na aproximação de Hückel qual a energia necessária para remover o elétron extra?



4. Considere o método de Hückel aplicado ao butadieno (figura abaixo). Suponha agora que o carbono mais a esquerda seja substituído por um nitrogênio e obtenha os novos orbitais moleculares assumindo que

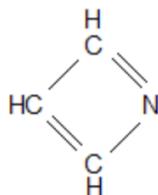
$$\beta_{CC} = \beta, \beta_{CN} = 2\beta \text{ e } \alpha_N = \alpha_C.$$



5. Utilize o método de Hückel para obter as energias dos orbitais moleculares da molécula C_3H_3N (abaixo) , assumindo

$$\beta_{CC} = \beta, \beta_{CN} = 2\beta \text{ e } \alpha_N = \alpha_C = \alpha.$$

Qual o spin total do estado fundamental? Justifique.



6. Mostre que o determinante de Slater é invariante por uma transformação unitária dos orbitais que o compõe.
7. Mostre que a soma dos operadores de Coulomb também é invariante por uma transformação unitária, embora cada operador isoladamente não o seja. Isto é mostre que $\sum J_i$ é invariante mas J_i isoladamente não é.
8. Mostre que a soma das energias dos orbitais de Hartree-Fock não é igual à energia total do sistema. Qual a explicação para isso?
9. As energias dos orbitais moleculares da molécula de água obtidas pelo método de Hartree-Fock são, em ordem crescente de energia: -20,56; -1,36; -0,73; -0,58 e -0,51 (em *hartrees*).
 - a) **Estime** o valor da energia total a partir das energias dos orbitais.
 - b) Qual o valor do primeiro potencial de ionização?
 - c) Como você espera que seja a comparação com o resultado experimental (ou seja, discuta brevemente os possíveis erros de aproximação)?
10. Considere uma matriz 2x2 e outra 3x3, como abaixo e verifique o teorema de Hylleraas-Undheim.

Ou seja obtenha os autovalores de \mathbf{H} , sendo $H_{11} = 2, H_{12} = 1, H_{21} = 1$ e $H_{22} = 3$
 E os autovalores de \mathbf{H} , sendo
 $H_{11} = 2, H_{12} = 1, H_{13} = 1, H_{21} = 1, H_{22} = 3, H_{23} = 1, H_{31} = 1, H_{32} = 1$ e $H_{33} = 2$.