

Introdução à Física Atômica e Molecular (4300315)

Professor: Sylvio Canuto

Monitor: Julio Ruivo

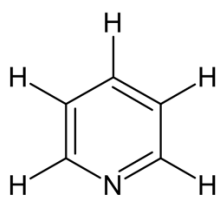
Local: <https://zoom.us/j/198853668>

Terceira Prova (19/07/2021)

1. Considere a molécula piridina mostrada abaixo e pertencendo ao grupo C_{2v} .

(1,0)
(0,5)
(0,5)
(0,5)

- a) Obtenha a simetria de todos os modos normais de vibração.
b) Você poderia esboçar graficamente o movimento dos átomos num modo de simetria a_1 ?
c) Quais desses modos em a) são ativos no infravermelho?
d) Quais desses modos em a) são ativos em Raman?



2. A estrutura eletrônica da piridina tem a seguinte distribuição de orbitais:

(core)... $b_1^2 b_1^2 a_2^2$ | $b_1^0 a_2^0 a_1^0$; ou seja o orbital a_2 é o mais alto ocupado (HOMO) e o orbital b_1 é o mais baixo desocupado (LUMO).

(0,5)
(0,5)
(0,5)
(1,0)

- a) Qual a simetria total do estado fundamental? (Notação $^{2S+1}\Gamma$)
b) Qual a simetria do primeiro estado ionizado?
c) O primeiro estado excitado envolve a promoção de um elétron do orbital a_2 para o orbital b_1 : (core)... $b_1^2 b_1^2 a_2^1$ | b_1^1 . Qual a simetria total desse estado?
d) A transição do estado fundamental obtido em a) para esse estado excitado obtido em c) é permitida ou proibida?

Explique suas respostas.

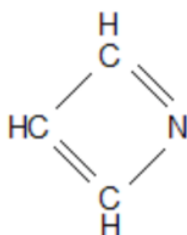
(1,5)

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

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

(0,5)
(0,5)

- b) Qual o spin total do estado fundamental? **Justifique.**
c) Qual o spin total do primeiro estado ionizado $C_3H_3N^+$? **Justifique.**

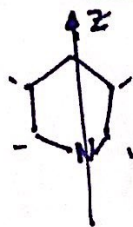


4. Um cálculo Hartree Fock para o átomo de He (utilizando um certo conjunto de funções base) resultou na energia total $E_T = -2.85998$ h e nas seguintes energias dos orbitais $\varepsilon_1 = -0.91759$, $\varepsilon_2 = +0.18571$ e $\varepsilon_3 = +1.17242$ h (1 hartree = 27,21 eV).
- (1,5) a) Obtenha uma estimativa da energia de repulsão elétron-elétron.
- (0,5) b) Como você compara a energia do orbital 1s do He com o valor obtido usando um sistema hidrogênico sem interação elétron-elétron (tratado na unidade 1 do curso).
- (0,5) c) Como você compara a energia do orbital 1s do He com o valor obtido usando o método variacional (tratado na unidade 1 do curso).

Explique suas soluções.

Prova 3 Gabarito

1) Pyridine



11 átomos $\Rightarrow 3N - 6 = 27$ modos

a)

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x	xz
B_2	1	-1	-1	1	y	yz
T_{xyz}	3	-1	1	1		
T_{movel}	11	3	3	11		
$T_{\text{redutivel}}$	33	-3	3	11		

Portanto

$$A_1 = \frac{1}{4} [33 - 3 + 3 + 11] = 11$$

$$A_2 = \frac{1}{4} [33 - 3 - 3 - 11] = 4$$

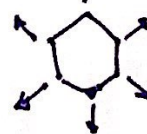
$$B_1 = \frac{1}{4} [33 + 3 + 3 - 11] = 7$$

$$B_2 = \frac{1}{4} [33 + 3 - 3 + 11] = 11$$

	Rot	Transl.	Resultado
		-1	10 A_1
	-1		3 A_2
	-1	-1	5 B_1
	-1	-1	9 B_2

São 27 modos sendo 10 a_1 , 3 a_2 , 5 b_1 e 9 b_2

b) São 10 modos a_1 , um deles é o estiramento simétrico exemplo



c) Apenas os modos a_2 não são ativos no IR: 10 a_1 , 5 b_1 e 9 $b_2 \Rightarrow 24$ ativos no IR

d) Todos os modos são ativos em Raman

2) a) $(core) \dots \underbrace{b_1^2 b_1^2 a_2^2}_{A_1}$ tem simetria 1A_1 $b_1 \times b_1 = a_1$
 $b_1 \times b_1 = a_1$
 $a_2 \times a_2 = a_1$

b) ionizado: $(core) \dots \underbrace{b_1^2 b_1^2}_{A_1} \underbrace{a_2^1}_{A_2}$ tem simetria 2A_2

c) $\dots \underbrace{b_1^2 b_1^2}_{A_1} \underbrace{a_2^1 b_1^1}_{B_2}$ pois $A_2 \times B_1 = 1 -1 -1 1 = B_2$
 Portanto 1B_2 ou 3B_2

2) ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$ é permitido (polarização y, veja Tabela de caracteres)

(${}^1A_1 \rightarrow {}^3B_2$ é proibido por spin)

3) O determinante de Hückel (exercício do lista 3) é:

$$\begin{vmatrix} x & 2 & 0 & 2 \\ 2 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 2 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

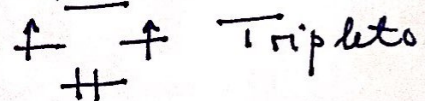
onde $x = (\alpha - E) / \beta$.

Resolvendo vem $x^4 - 10x^2 = 0$

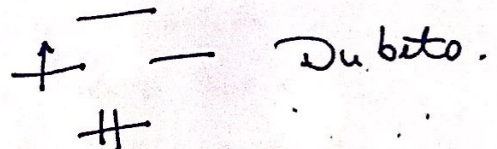
portanto $x=0, x=0, x=\pm\sqrt{10}$

— $E = \alpha - \sqrt{10} \beta$
 — $E = \alpha$
 — $E = \alpha + \sqrt{10} \beta$

b) Pela regra de Hund



c) com um elétron a menos



4) a) A energia $E = \sum_i \epsilon_i - \underbrace{\text{interação e-e}}_{I_{ee}}$

Lembre $E \neq \sum_i \epsilon_i$ pois ϵ_i contém a interação 1-2 e 2-1
 $\epsilon_1, \epsilon_2 \xrightarrow{\quad}$

Assim HF subtrai a interação (veja nota de aula)

$$\sum_i = 2(\epsilon_1) = -1.83518h$$

$$E_T = -2.85998 \Rightarrow I = 1.0248h = \underline{27.88eV}$$

b) A energia do 1s do He num cálculo de Hartree-Fock é $-0.91759h$ que corresponde a $-24.97eV$

O sistema hidrogênio sem interação elétron-elétron é $\epsilon_{1s} = -Z^2 \cdot 13.6eV = -54.4eV$. A grande diferença decorre da falta de interação e-e que é repulsiva.

c) No caso variacional $Z \rightarrow Z^* = 2$ ou seja

$$Z=2 \rightarrow \frac{27}{16} \Rightarrow \epsilon_{1s} = -(Z^*)^2 \cdot 13.6eV = -38.73eV$$

$$Z^* = 2 = \frac{27}{16}$$

OBS!

Este item c) pode ser ~~interpretado~~

interpretado pelo aluno de outra forma por isso

é importante explicar sua solução.

Por exemplo, ele pode interpretar como sendo o potencial de ionização o que nesse caso seria:

$E(H_e^+)$ é exato e vale $-54.4eV$ e a energia do He

Variacional vale $-77.1eV$ o que daria $E(1s) = -22.7eV$

$$E_{HF} = -77.82eV \quad (-2.86 \text{ hartree})$$

$$E_{Var} = -77.1eV \quad (-2.83 \text{ hartree})$$