

5930300 – Química Quântica
Lista 2

1. Mostre que, para o estado fundamental do átomo de hidrogênio:

$$\hat{H}\psi = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \psi$$

2. Calcule a probabilidade de um elétron 1s do hidrogênio ser encontrado dentro de uma esfera de raio $2a_0$ centrada no núcleo. Use este resultado para facilitar as contas:

$$\int \sigma^2 e^{-2\sigma} d\sigma = -\frac{1}{4} e^{-2\sigma} (2\sigma^2 + 2\sigma + 1)$$

3. Calcule o raio da esfera que engloba uma probabilidade de 50% de encontrar o elétron 1s do hidrogênio. Faça a mesma conta para uma probabilidade de 90%. Para facilitar, utilize esses resultados:

$$e^{-2x} (2x^2 + 2x + 1) = 0,1 \rightarrow x = 2,66116$$
$$e^{-2x} (2x^2 + 2x + 1) = 0,5 \rightarrow x = 1,33703$$

4. Calcule o potencial de ionização para o estado fundamental, em eV, do (a) He⁺; (b) Li²⁺.
5. Faça um esboço (sem escala) do valor de ψ_{2p_z} ao longo do eixo z em função de z . Em seguida, faça o mesmo para $|\psi_{2p_z}|^2$. Lembre-se que z tem limites diferentes dos de r .
6. Mostre que o máximo na função de distribuição radial de um átomo hidrogenoide no estado fundamental está em a_0/Z , em que a_0 é o raio de Bohr ($1a_0 = 0,529 \text{ \AA}$).
7. Use uma função variacional do tipo $\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + c_3 f_3$ para obter a energia do estado fundamental de uma partícula numa caixa unidimensional (de 0 a a). As funções f_i são definidas como:

$$f_1 = x(a-x) \qquad f_2 = x^2(a-x)^2 \qquad f_3 = x^3(a-x)^3$$

- (a) Escreva a matriz secular (com a dimensão correta), em termos dos elementos de matriz H_{ij} e S_{ij} (sem resolver ainda, mas substitua \hat{H} pelo Hamiltoniano apropriado).
- (b) Escreva, explicitamente, os elementos de matriz H_{ij} e S_{ij} em termos das funções f_i (e f_j), sem resolver as integrais.
- (c) Substitua os elementos de matriz por seus valores correspondentes, dados abaixo:

$$\begin{array}{lll} H_{11} = \frac{\hbar^2 a^3}{6m} & H_{12} = \frac{\hbar^2 a^3}{30m} & H_{13} = \frac{\hbar^2 a^3}{140m} \\ H_{22} = \frac{\hbar^2 a^3}{105m} & H_{23} = \frac{\hbar^2 a^3}{420m} & H_{33} = \frac{\hbar^2 a^3}{1540m} \\ S_{11} = \frac{a^5}{30} & S_{12} = \frac{a^5}{140} & S_{13} = \frac{a^5}{630} \\ S_{22} = \frac{a^5}{630} & S_{23} = \frac{a^5}{2772} & S_{33} = \frac{a^5}{12012} \end{array}$$

- (d) Faça a substituição de variável $E = \frac{E'\hbar^2}{ma^2}$ e obtenha uma equação em E'
- (e) Sabendo que as soluções da equação $x^3 - 225x^2 + 8910x - 38610 = 0$ são $[x' = 4,934802217493204, x'' = 44,58681182460064, x''' = 175,4783859579061]$, determine a energia do estado fundamental (variacionalmente) para a partícula na caixa.
- (f) Com base no princípio variacional compare (e discuta) o valor obtido com o valor exato. Como o valor obtido se compara com o calculado em sala de aula $(0,125002\frac{\hbar^2}{ma^2})$? Por quê? O que você esperaria se a função variacional empregada fosse do tipo $\phi = c_1f_1 + c_2f_2 + c_3f_3 + c_4f_4$?
8. Usando uma função tentativa Gaussiana $e^{-\alpha r^2}$ para o estado fundamental do átomo de hidrogênio, mostre que a energia do estado fundamental é dada por:

$$E(\alpha) = \frac{3\hbar^2\alpha}{2m_e} - \frac{e^2\alpha^{1/2}}{2^{1/2}\epsilon_0\pi^{3/2}}$$

e que

$$E_{\min} = -\frac{4}{3\pi} \frac{m_e e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}$$

Utilize o Hamiltoniano para o átomo de hidrogênio com momento angular orbital zero ($l = 0$), dado por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

9. Determine a degenerescência dos níveis de energia do átomo de hidrogênio.
10. Prove que \hat{L}^2 comuta com \hat{L}_x , \hat{L}_y e \hat{L}_z mas que

$$\left[\hat{L}_x, \hat{L}_y \right] = i\hbar\hat{L}_z \quad \left[\hat{L}_y, \hat{L}_z \right] = i\hbar\hat{L}_x \quad \left[\hat{L}_z, \hat{L}_x \right] = i\hbar\hat{L}_y$$

(Dica: Use coordenadas cartesianas e aplique os operadores em uma função genérica de x, y e z , $f(x, y, z)$, por exemplo) O que estes resultados significam? Você vê algum padrão nestas fórmulas?

11. Mostre que a energia de um íon de He em unidades atômicas é $-2E_h$.
12. Mostre que a velocidade da luz é aproximadamente 137 em unidades atômicas.
13. Substitua

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_1 r_2}$$

em

$$E = \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi^*(\mathbf{r}_1) \phi^*(\mathbf{r}_2) \hat{H} \phi(\mathbf{r}_1) \phi(\mathbf{r}_2)$$

e mostre que

$$E = I_1 + I_2 + J_{12}$$

em que

$$I_j = \int d\mathbf{r}_j \phi^*(\mathbf{r}_j) \left[-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right] \phi(\mathbf{r}_j)$$

e

$$J_{12} = \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi^*(\mathbf{r}_1) \phi(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi^*(\mathbf{r}_2) \phi(\mathbf{r}_2)$$

Por que J_{12} é chamada de integral de Coulomb?

14. Mostre que o orbital de Hartree-Fock para o átomo de He abaixo é normalizado.

$$\phi(r) = 0,81839e^{-1.44608r} + 0,52072e^{-2.86222r}$$

Para isso, utilize o resultado da integral:

$$\int_0^\infty x^2 e^{-ax} dx = \frac{2}{a^3}$$

15. Dada a função de onda $\Psi(1,2) = 1s\alpha(1)1s\beta(2) - 1s\alpha(2)1s\beta(1)$, mostre que:

$$\int \Psi^*(1,2)\Psi(1,2)d\tau_1d\tau_2 = 2$$

16. Por que é impossível de se distinguir dois elétrons em um átomo de He, sendo que dois elétrons em átomos de H separados são distinguíveis?
17. Mostre que a função de onda abaixo está normalizada partindo do pressuposto que os orbitais $1s$ são normalizados.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\beta(1) \\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2) \end{bmatrix}$$

18. O que é o acoplamento spin-órbita e por que ele deve ser levado em conta no estudo da estrutura eletrônica?
19. Mostre que o número de conjuntos de números quânticos magnéticos (m_l) e números quânticos de spin (m_s) associados com qualquer termo espectroscópico é igual a $(2L + 1)(2S + 1)$. Aplique este resultado ao caso da configuração eletrônica np^2 e mostre que os termos espectroscópicos 1S , 3P e 1D correspondem a todos os possíveis conjuntos de números quânticos magnéticos e números quânticos de spin.
20. Determine os símbolos dos termos associados a uma configuração eletrônica np^1 e mostre que são os mesmos para uma configuração np^5 . Qual termo representa o estado fundamental?
21. Os termos espectroscópicos para uma configuração eletrônica nd^2 são 1S , 1D , 1G , 3P e 3F . Calcule os valores de J associados a cada um destes termos. Qual termo representa o estado fundamental?
22. Determine os símbolos dos termos associados a uma configuração eletrônica $nsnp$. Qual termo representa o estado fundamental?
23. Dado que a configuração eletrônica do átomo de zircônio é $[\text{Kr}](4d)^2(5s)^2$, determine o termo espectroscópico para o estado fundamental do Zr.

24. Dado que a configuração eletrônica do átomo de paládio é $[\text{Kr}](4d)^{10}$, determine o termo espectroscópico para o estado fundamental do Pd.
25. As designações dos orbitais s , p , d e f surgiram da análise do espectro do sódio atômico. A série de linhas que se originam de transições $ns\ ^2S \rightarrow 3p\ ^2P$ é chamada de série nítida (“*sharp*”); a série de linhas que se originam de transições $np\ ^2P \rightarrow 3s\ ^2S$ é chamada de série principal (“*principal*”); a série de linhas que se originam de transições $nd\ ^2D \rightarrow 3p\ ^2P$ é chamada de série difusa (“*diffuse*”); e a série de linhas que se originam de transições $nf\ ^2F \rightarrow 3p\ ^2P$ é chamada de série fundamental (“*fundamental*”). Identifique cada uma destas séries na Figura 1 e construa uma tabela com os comprimentos de ondas das primeiras linhas em cada série.

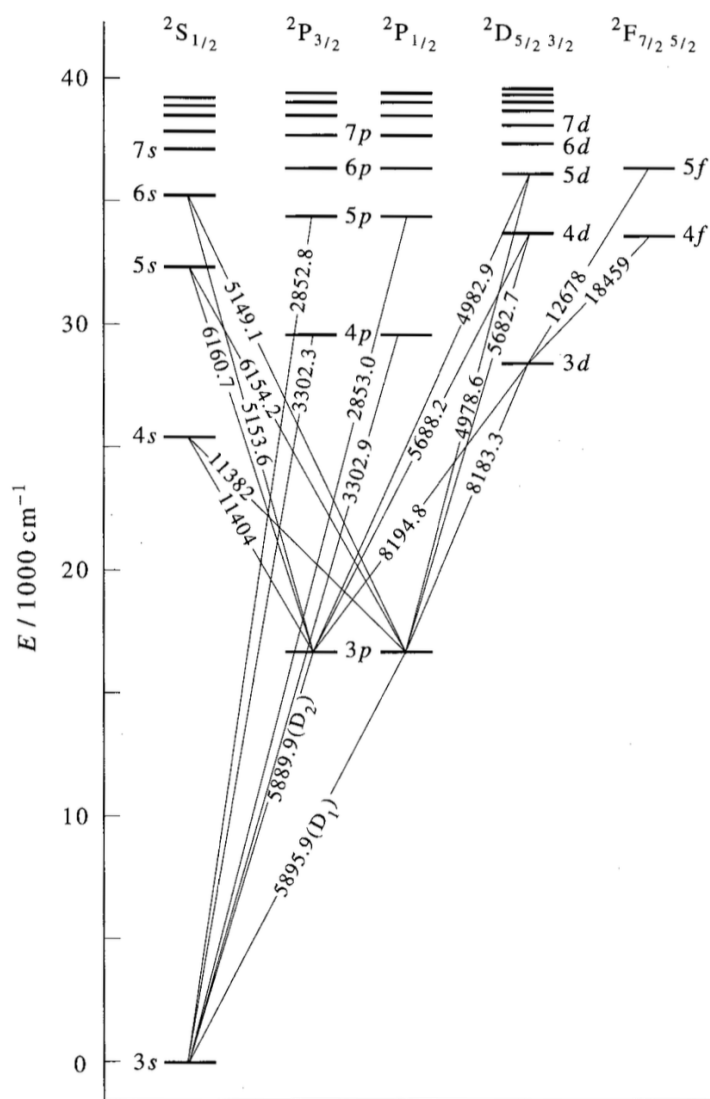


Diagrama de níveis de energia do sódio atômico, mostrando algumas das transições eletrônicas permitidas. O número nas linhas são os comprimentos de onda (medidos em ar) das transições, medidos em angstrom.