

QFL 1242 – Físico-Química II
5ª Lista de Exercícios – 05.11.18

47. Qual é a regra de seleção para transições eletrônicas em sistemas atômicos? Estendendo o que você deve ter aprendido para os átomos de H ou de He⁺, qual das transições (3s → 4s ou 3s → 4p) deve ser mais intensa? Explique sua resposta (mais uma vez).
48. Escreva o hamiltoniano (em unidades atômicas) para o átomo de Li e, por analogia, para a molécula HeH.
49. O que é o princípio da antissimetria? Escreva funções de onda anti-simetrizadas para os dois sistemas da questão 48.
50. Dado o conjunto de spin-orbitais {φ₁, φ₂, φ₃}, escreva o correspondente determinante de Slater e mostre que esse determinante (expandido) é igual a $\sum_P (-1)^P P \prod_{i=1}^3 \varphi_i(i)$.
51. O que é o princípio da exclusão de Pauli? Exemplifique-o trabalhando com um determinante de Slater.
52. Para a configuração eletrônica 1s¹ 2p¹ do átomo de hélio, mostre que há quatro funções de onda possíveis descrevendo quatro estados excitados. Escreva essas funções na forma de determinantes e também como produto de uma função espacial por outra de spin. O que você espera da energia associada a cada estado? Convença você mesmo que a mesmo problema pode ser proposto para uma molécula com dois elétrons excitada, p.ex., HeH⁺.
53. Quais os possíveis estados de spin nuclear para a molécula de hidrogênio?
54. Obtenha os termos espectroscópicos para as configurações eletrônicas: 2p¹, 2p¹ 3p¹, 2p¹ 3d¹, 2p².
55. Podem os determinantes | φ₁(1)α(1) φ₁(2)β(2) | e | φ₁(1)α(1) φ₂(2)β(2) | ser representativos de um sistema de dois elétrons? Eles representam algum estado de spin?
56. Para os alunos que gostam de Físico-Química. Em aula trabalhamos em detalhes o procedimento para se obter as funções de onda do átomo de hélio para vários estados.. Usando essas funções, calcule a energia do átomo de hélio no estado fundamental e no estado excitado (1s¹ 2p¹) para seus possíveis estados de spin. Use a notação padrão para as integrais e seus valores dados no livro de Química Quântica do Levine. Com base nessa resolução e na da aula, procure entender o problema do espectro do hélio, que numa época passada se pensava corresponder a átomos distintos e a contribuição da antissimetria da função de onda no resultado final. O que representam os simbolismos 2p_x e 3d_{x²-y²}?
57. O que se deve entender por estrutura molecular?
58. O que se deve entender por aproximação de Born-Oppenheimer?
59. Através de um esquema de curvas de energia potencial, mostre o significado dos termos: energia de excitação adiabática, energia de excitação vertical, energia de dissociação química, energia de dissociação espectroscópica.
60. O que é o princípio de Franck-Condon?
61. As frequências das primeiras transições vibrônicas do estado fundamental para o primeiro estado eletrônico excitado da molécula PN são: 0 → 1, 39.699,10 cm⁻¹, 0 → 2, 40.786,80 cm⁻¹ e 0 → 3, 41.858,90 cm⁻¹. Determine as constantes ω_e e ω_ex_e para o estado excitado.
62. Dados os seguintes parâmetros para a molécula ¹²C¹⁶O, T_e = 65080,43 cm⁻¹, ω_e' = 1514,10 cm⁻¹, ω_ex_e' = 17,40 cm⁻¹, ω_e" = 2170,21 cm⁻¹, e ω_ex_e" = 13,46 cm⁻¹, construa, em escala, um diagrama mostrando os cinco primeiros estados vibracionais para cada estado eletrônico. Indique as transições permitidas a partir de v" = 0 e calcule as frequências dessas transições. Calcule, também, a energia do ponto zero para cada estado eletrônico.