5930647 – Físico-Química IV
Lista 6 - Espectroscopia eletrônica

---

1. Explique a origem do símbolo do termo $^3\Sigma_g^-$ para o estado fundamental da molécula de oxigênio.

2. Explique como as moléculas podem dar origem a cores.

3. A molécula de oxigênio absorve radiação ultravioleta em uma transição do estado eletrônico fundamental $^3\Sigma_g^-$ para um estado excitado energeticamente próximo de um estado dissociativo $^5\Pi_u$. A banda de absorção tem uma largura de linha experimental relativamente grande. Explique essa observação.

4. Explique a base do princípio de Franck-Condon e como esse princípio conduz às formação de uma progressão vibracional.

5. Como surgem as cabeças de banda nos ramos P e R? O ramo Q pode mostrar uma cabeça de banda?

6. Descreva o mecanismo de fluorescência. Até que ponto um espectro de fluorescência não é imagem especular exata do espectro de absorção correspondente?

7. Dê a multiplicidade e a paridade dos termos dos estados excitados da molécula de C_2 que tem as configurações para os elétrons de valência que é dada por:
(a) $^1\sigma_g^2\ ^1\sigma_u^2\ ^1\pi_u^3\ ^1\pi_g^1$
(b) $^1\sigma_g^2\ ^1\sigma_u^2\ ^1\pi_u^2\ ^1\pi_g^2$

8. Mostre que orbitais preenchidos podem ser ignorados na determinação dos símbolos dos termos das moléculas.

9. Um estado excitado da molécula de oxigênio possui a configuração eletrônica $(1\pi_g)^1(3\sigma_u)^1$. Determine os símbolos dos termos que associados com esta configuração eletrônica do oxigênio.

10. Deduza os símbolos dos termos das moléculas diatômicas da figura a seguir.

Molécula	Configuração eletrônica	Símbolo do termo
H_2^+	$(1\sigma_g)^1$	$^2\Sigma_g^+$
H_2	$(1\sigma_g)^2$	$^1\Sigma_g^+$
He_2^+	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^1$	$^2\Sigma_u^+$
Li_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2$	$^1\Sigma_g^+$
B_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^1(1\pi_u)^1$	$^3\Sigma_g^-$
C_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2$	$^1\Sigma_g^+$
N_2^+	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^1$	$^2\Sigma_g^+$
N_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^2$	$^1\Sigma_g^+$
O_2^+	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g)^1$	$^2\Pi_g$
O_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g)^1(1\pi_g)^1$	$^3\Sigma_g^-$
F_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g)^2(1\pi_g)^2$	$^1\Sigma_g^+$

11. Quais das seguintes transições eletrônicas são permitidas no O_2?
(a) $^3\Sigma_g^- \longleftrightarrow ^1\Delta_g$,
(b) $^3\Sigma_g^- \longleftrightarrow ^1\Sigma_g^+$,
(c) $^3\Sigma_g^- \longleftrightarrow ^3\Delta_u$,
(d) $^3\Sigma_g^- \longleftrightarrow ^3\Sigma_u^+$,
(e) $^3\Sigma_g^+ \longleftrightarrow ^3\Sigma_u^-$

12. Quais das seguintes transições são permitidas por dipolo elétrico?
(a) $^2\Pi \longleftrightarrow ^2\Pi$
(b) $^1\Sigma \longleftrightarrow ^1\Sigma$
(c) $\Sigma \longleftrightarrow \Delta$
(d) $\Sigma^+ \longleftrightarrow \Sigma^-$
(e) $\Sigma^+ \longleftrightarrow \Sigma^+$

13. O símbolo do termo do estado fundamental para O_2^+ é $^2\Pi_g$. O primeiro estado excitado tem energia de 38 795 cm^{-1} acima do estado fundamental e está associado ao termo $^2\Pi_u$. O decaimento radiativo de $^2\Pi_g \longrightarrow ^2\Pi_u$ da molécula de para O_2^+ seria um exemplo de fluorescência ou fosforescência?

14. Um dos principais métodos de obter espectros eletrônicos de radicais instáveis é a investigação dos espectros de cometas, que consistem quase inteiramente em espectros de radicais. Muitos destes espectros foram encontrados nos cometas, entre os quais do CN. Estes radicais se formam nos cometas pela absorção de radiação solar no ultravioleta remoto. Depois, fluorescem sob a excitação de luz solar de comprimento de onda mais elevado. Os espectros do cometa Hale-Bopp (C/1995 O1) foram objeto de muitos estudos. Um deles é o do espectro de fluorescência do CN na coma do cometa, a grandes distâncias heliocêntricas, feito R.M. Wagner e D.G. Schleicher [Science 275, 1918 (1997)]. Nesse artigo, os autores determinam a distribuição espacial e a taxa de produção do CN na coma. A banda da vibração $(0-0)$ está centrada em 387,6 nm e a banda $(1-1)$,

mais fraca, com intensidade relativa 0,1 , em 386,4 nm. As cabeças de banda (0 – 0) e (0 – 1) são, respectivamente, 388,3 e 421,6 nm. Com estes dados, calcule a energia do estado excitados S_1 em relação ao estado fundamental S_0. Calcule os números de onda da vibrações e a diferença entre os números de onda vibracionais dos dois estados. Calcule as populações relativas dos níveis vibracionais $v = 0$ e $v = 1$, do estado S_1. Estime também a temperatura efetiva da molécula no estado excitado S_1. Aparentemente, somente oito níveis de rotação do estado S_1 estão ocupados. Esta observação é compatível com a temperatura efetiva do estado S_1?

15. Considere os espectros de absorção e fluorescência de uma molécula diatômica para o caso especifico em que $R_e(S_1)>R_e(S_0)$. Usando a curva de energia potencial abaixo. Desenhe o espectro esperado de absorção e fluorescência. Assuma que ocorra relaxação da molécula para $v' = 0$ antes da fluorescência. O seu espectro é semelhante a esquema ilustrativo abaixo.

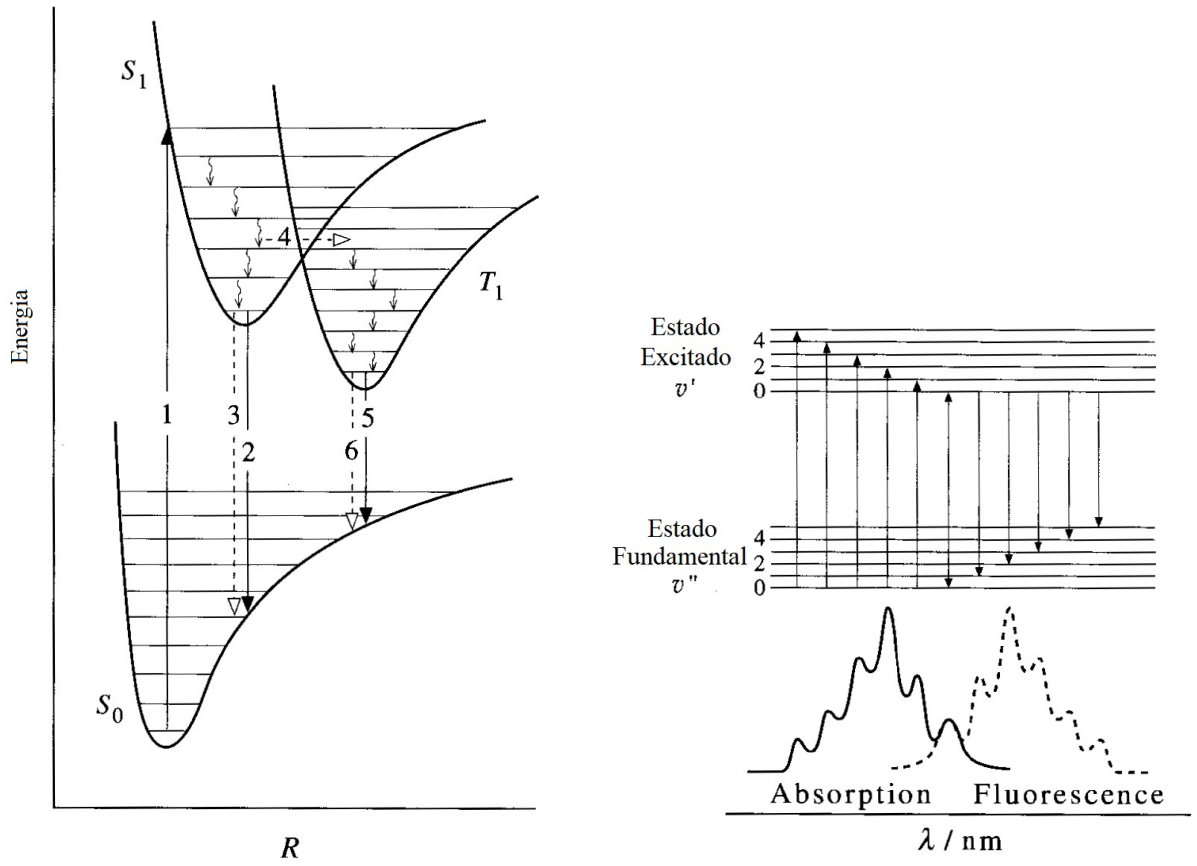

Figura 1: Esquema ilustrativo de absorção e subsequente decaimentos radiativos e não-radiativos, a esquerda. Uma ilustração das transições de fluorescência de uma molécula diatômica a direita