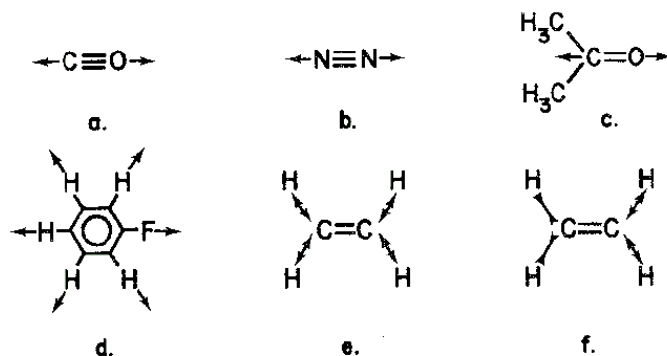


Terceira Lista de Exercícios – Moléculas: Espectroscopia

- 1) Revisite os exercícios 1) e 2) da segunda lista. Não se esqueça que a aproximação Born-Oppenheimer é fundamental para toda a discussão realizada nesta terceira etapa do curso.
- 2) (a) Em que energias você espera observar as três primeiras linhas no espectro rotacional da molécula de nitrogênio? São dadas a massa molar do átomo de nitrogênio, $m = 14.00 \text{ g/mol}$, e o comprimento de ligação, $r_e = 1.094 \text{ \AA}$. (b) Que técnica você utilizaria para essa observação, espectroscopia de absorção (microondas/IR) ou Raman? Justifique sua resposta.
- 3) O espectro de microondas da molécula de HI, quando formada pelos isótopos mais estáveis ^1H e ^{127}I , consiste de um conjunto de linhas separadas por 12.8 cm^{-1} . (a) Utilizando o modelo de rotor rígido, obtenha a distância interatômica H–I. (b) Qual seria a separação entre as linhas da molécula deuterada, $^2\text{H}^{127}\text{I}$? (Lembre-se: deutério é um átomo de hidrogênio cujo núcleo é formado por um próton e um nêutron.)
- 4) O oscilador de Morse tem um número finito de auto-estados ligados. Estime o número quântico vibracional (v_{max}) do nível vibracional mais alto. (Dica: a separação entre níveis vizinhos diminui à medida que v aumenta, tendendo a zero para os níveis mais altos).
- 5) (a) Explique o efeito da temperatura sobre o espectro rotacional de moléculas diatômicas. (b) Considere a molécula HI (ver exercício 3). Adotando um modelo de rotor rígido, estime o nível rotacional com maior população a 300K. (c) Você espera que o efeito de temperatura seja mais importante para o espectro rotacional ou vibracional? Justifique sua resposta.
- 6) Nos slides da aula sobre espectroscopia Raman, há uma figura do espectro da molécula de O_2 . Levando em consideração as regras de seleção adequadas, estime: (a) a constante rotacional (B) e a distância internuclear de equilíbrio (R_e). (b) A frequência harmônica fundamental, $\hbar\omega_0$.
- 7) (a) Diferencie espectroscopia IR e Raman. (b) Explique o que são bandas P , Q e R no espectro IR de moléculas diatômicas. Por que a banda Q não é observada para moléculas diatômicas? (c) O que são bandas Stokes e Anti-Stokes em espectroscopia Raman? (d) Qual a diferença entre espalhamento Rayleigh e espalhamento Raman? (e) O aumento da temperatura favorece ou desfavorece o estudo da banda Anti-Stokes em um espectro Raman?
- 8) (a) Defina atividade IR e atividade Raman. (b) Quais as condições para que um modo de vibração apresente atividade IR e atividade Raman. (c) Você espera observar níveis ro-vibracionais de moléculas diatômicas homonucleares utilizando espectroscopia IR? E espectroscopia Raman? (d) Você espera observar níveis ro-vibracionais de moléculas diatômicas heteronucleares utilizando espectroscopia IR? E espectroscopia Raman? Justifique suas respostas.
- 9) (a) Para qual das seguintes moléculas, o estado vibracional $v = 1$ teria maior população a 168K: $^{35}\text{Cl}_2$, $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$, ou $^{37}\text{Cl}_2$? Justifique sua resposta. (b) Em princípio, qual dessas moléculas poderia ser estudada por espectroscopia IR? e Raman?
- 10) Na figura abaixo, identifique os modos ativos IR. As setas “normais” indicam átomos que se afastam e as setas com extremidades invertidas, átomos que se aproximam.



11) (a) Utilizando a linguagem de programação ou ferramenta numérica de sua preferência, simule o espectro IR da molécula de CO (despreze os efeitos anarmônicos, acoplamentos ro-vibracionais e a distorção centrífuga). Considere que as intensidades das linhas sejam dadas pelas populações dos níveis rotacionais. (b) Aprimore o modelo anterior, considerando que as intensidades sejam dadas pelo produto $N_J |\mu_{J,J+1}|^2$, onde N_J é a probabilidade de ocupação do J -ésimo nível rotacional, e $|\mu_{J,J+1}|^2 = \mu^2(J+1)/(2J+1)$ é módulo ao quadrado do momento de dipolo de transição (μ é o momento de dipolo da molécula).

12) Defina (a) Transição vibrônica, (b) Integral/Fator de Franck-Condon e (c) Princípio de Franck-Condon. (c) Considere uma dada transição $(\psi_0, \nu_0) \rightarrow (\psi_1, \nu_1)$. Demonstre que a soma dos fatores de Franck-Condon é igual a 1, isto é:

$$\sum_{\nu_1=0}^{\infty} |\langle \nu_0 | \nu_1 \rangle|^2 = 1$$

13) Considere uma molécula diatômica para a qual a curva de potencial de um estado excitado (ψ_1) tem frequência harmônica igual à do estado fundamental, $\omega_1 = \omega_0$. Assumindo que o mínimo das superfícies V_0 e V_1 seja separado verticalmente pela energia ϵ (o mínimo de V_1 está acima do mínimo de V_0) e horizontalmente pelo deslocamento ΔQ_0 (os núcleos atômicos estão mais separados no mínimo de V_1) obtenha a expressão para o fator de Franck-Condon entre os estados $\nu_0 = \nu_1 = 0$ (assuma que os auto-estados vibracionais são harmônicos).

14) Utilizando o modelo do potencial de Morse, obtenha a frequência harmônica e a constante anarmônica do estado $^1\Pi$ da molécula de monóxido de carbono a partir do espectro de absorção UV (utilize a figura do último slide da aula sobre espectroscopia UV).

15) **Constante de Distorção Centrífuga:** Seguindo a sugestão de Atkins (*Physical Chemistry*, cap. 13, problema 13.22), obtenha a constante de distorção centrífuga das moléculas diatômicas, $D = \hbar^4 / (2\omega_0^2 \mu^3 r_e^6)$, seguindo um argumento semiclássico. Na expressão anterior, ω_0 é a frequência harmônica de vibração da molécula, μ é sua massa reduzida e r_e a distância internuclear do modelo de rotor rígido. (i) Admita, classicamente, que a força restauradora da molécula, $-k(r_c - r_e)$, onde k é a constante elástica, seja equilibrada pela força centrífuga, $\mu\omega^2 r_c$, sendo ω a velocidade angular e r_c a distância de equilíbrio da molécula distorcida. Mostre que $r_c^3(r_c - r_e) = L^2/k\mu$. (ii) Utilizando a expressão $E_{\text{rot}} = L^2/2\mu r_c^2$, explore o resultado do item (i) para expressar a energia rotacional em termos de L^2 e L^4 , desprezando potências superiores. (iii) Substitua, na expressão clássica de E_{rot} , $L^2 = \hbar^2 J(J+1)$ e identifique o termo $D[J(J+1)]^2$.