

Nome:

$$j(j+1) - (j-1)j$$

$$= j^2 + j - (j^2 - 2j + j) = 4j$$

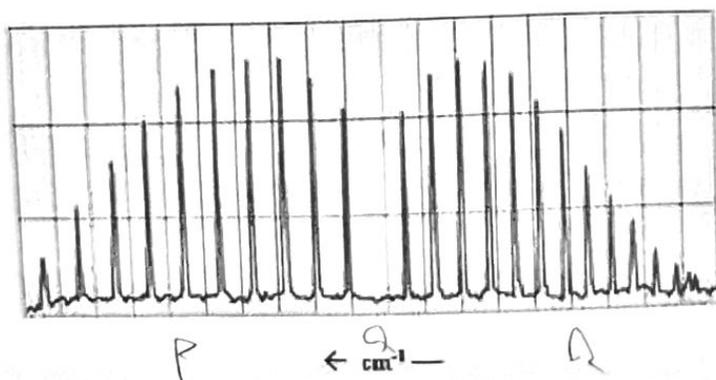
1) [3.5 pontos] Para a molécula de HI formada pelos isótopos atômicos mais abundantes,  $^1\text{H}^{127}\text{I}$ , o espectro de absorção de micro-ondas é constituído por linhas separadas por  $13,8\text{cm}^{-1}$ . Assumindo o modelo de rotor rígido: (a) Explique porque as linhas de absorção são igualmente espaçadas, levando em conta a regra de seleção apropriada. (b) Estime a separação entre as linhas espectrais para a molécula deuterada,  $^2\text{H}^{127}\text{I}$ . Para facilitar o cálculo, considere que a massa do átomo de iodo é muito maior que a massa dos isótopos de hidrogênio,  $m_D/m_I \ll 1$ , onde  $m_D$  é a massa do deutério. (c) Utilizando a função de partição,

$$Z = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp(-E_J/k_B T),$$

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

onde  $E_J$  é a energia do  $J$ -ésimo nível rotacional,  $T$  a temperatura e  $k_B$  a constante de Boltzmann, estime qual o nível rotacional com maior população a uma dada temperatura  $T$  (para moléculas diatômicas). Aplique a expressão obtida para estimar nível rotacional mais populado da molécula de HI (não deuterada) a 250K. Dado: nessa temperatura,  $k_B T \approx 4B_e$ , onde  $B_e$  é a constante rotacional do HI.

2) [3.0 pontos] (a) Qual a condição para que um modo vibracional apresente atividade Raman e atividade IR? (b) Aplicando esse critério a moléculas diatômicas, diferencie moléculas homonucleares e heteronucleares quanto às atividades IR e Raman, justificando sua resposta. (c) A figura abaixo ilustra o espectro de absorção IR de uma molécula diatômica, na vizinhança da transição vibracional  $\nu = 0 \rightarrow \nu' = 1$ . Explique porque se observam dois ramos, com picos abaixo (ramo P) e acima (ramo R) da energia da transição puramente vibracional.



$$j^2 + j - (j^2 + 2j) + j + 2$$

$$(j^2 + j) - (j^2 + 2j) + j + 2 = j^2 + j - j^2 - 2j + j + 2 = 0$$

$$(j^2 + j) - (j^2 + 2j) + j + 2$$

3) [3.5 pontos] (a) Explique o que são fatores de Franck-Condon e qual sua influência sobre o espectro (vibrônico) de absorção UV de moléculas diatômicas. (b) Considere que a curva de energia potencial do estado fundamental de uma molécula diatômica seja descrito na aproximação harmônica,

$$V_0 = \frac{1}{2} \mu \omega_0^2 Q^2 ,$$

onde  $\mu$  é a massa reduzida,  $\omega_0$  a frequência harmônica e  $Q$  a coordenada vibracional. Considere ainda que a curva de energia potencial de um estado eletronicamente excitado possa ser aproximada por

$$V_1 = \epsilon_1 + \frac{1}{2} \mu \omega_0^2 (Q - Q_1)^2 ,$$

onde  $\epsilon_1$  e  $Q_1$  são constantes positivas. Qual o valor do fator de Franck-Condon para a transição do nível vibracional  $\nu_0 = 0$  do estado fundamental para o nível vibracional  $\nu_1 = 0$  do estado excitado nos casos  $Q_1 \rightarrow 0$  e  $Q_1 \rightarrow \infty$ ? **Nota:** Você pode responder matematicamente, deduzindo a expressão para o fator de Franck-Condon e discutindo seus limites, ou por argumentos qualitativos, esboçando as curvas de energia potencial e as densidades de probabilidade dos estados vibracionais nos limites considerados. Lembre-se que a função de onda do estado fundamental de um oscilador harmônico com frequência  $\omega$  e posição de equilíbrio  $x_0$  é dada por:

$$\phi_{\nu=0}(x) = \left( \frac{\beta^2}{\pi} \right)^{1/4} \exp \left[ -\frac{\beta^2}{2} (x - x_0)^2 \right] ,$$

onde  $\beta^2 = (\mu\omega/\hbar)$ .