



Faculdade de Ciências
Departamento de Física

Curso de Licenciatura em Física

DISCIPLINA: ESPECTROSCOPIA

Aula Prática IV Espectroscopia Vibracional

-
1. A espectroscopia vibracional analisa espectros resultantes da variação da energia vibracional durante a interação da radiação da região do infravermelho com as moléculas. Responda:
 - (a) Quais as condições para que seja possível obter espectros puramente vibracionais?
 - (b) Quais são os limites espaciais da espectroscopia vibracionais?
 - (c) Qual das seguintes moléculas produzirão um espectro Rotacional, Vibracional ou ambos?
(i) Br_2 , (ii) HBr e (iii) CS_2
 - (d) O que significa o facto de no estado fundamental a energia vibracional ser diferente de zero?
 2. As linhas espectrais só existirão se forem satisfeitas as regras de seleção.
 - (a) Qual é a diferença entre o número de onda das transições espectrais e o número de onda de oscilação?
 - (b) Escreva as expressões e as suas respectivas unidades das duas grandezas da alínea anterior.
 3. As transições permitidas para obter as variações das energias vibracionais harmônicas e não harmônicas de moléculas diatómicas podem ser analiticamente determinadas com maior precisão para pequenos valores do número quântico vibracional.
 - (a) Determine as expressões de frequência espacial para as transições permitidas das primeiras quatro transições vibracionais.
 - (b) Considerando a transição fundamental, o que aconteceria com a frequência espacial se introduzirmos uma transição hipotética cujo número quântico vibracional é metade do caso real.
 - (c) O que é D_e ?
 - (d) Porque para maiores valores de número quântico vibracional a energia dos estados vibracionais sofre distorção?
 4. Determine a relação entre a população do primeiro estado vibracional e fundamental a 300K em situações harmônicas quando se observa espectros a $103cm^{-1}$.

5. Uma molécula diatômica executa movimentos de vibração e exibe os seguintes valores de $\chi_e = 0,01\text{cm}^{-1}$ e $\tilde{\omega}_e = 1641,4\text{cm}^{-1}$. Determine;
- (a) Oscilação fundamental;
 - (b) Primeira harmônica e
 - (c) Segunda harmônica.
6. A frequência de equilíbrio da Molécula de iodo é 215cm^{-1} , e a sua constante de anharmonicidade é 0.003. Qual é, a 300K, a intensidade da banda quente (transição do primeiro ao segundo estado excitado vibracional) relativamente à transição fundamental?
7. Sabe-se que à temperatura de 25°C , a maioria das moléculas estão no nível de energia vibracional fundamental. Determine a população relativa da molécula de HCl na segunda transição vibracional anarmônica se a frequência fundamental aparece em $2,885\text{cm}^{-1}$.
8. A molécula diatômica executa os movimentos de vibração e de rotação de forma independente. Determine:
- (a) A separação entre dois máximos das transições mistas para a molécula monóxido de carbono para pequenas distorções centrífugas.
 - (b) O número de onda correspondente a máxima intensidade da transição fundamental.
9. A molécula de HCl pode executar movimentos de vibração não harmônicos e de rotação de forma independente. O seu espectro exibe três intensidades de absorção começando pela mais intensa até a fraca, 2886cm^{-1} , 5668cm^{-1} e 8347cm^{-1} . Determine:
- (a) As expressões dos números de onda correspondentes às primeiras três transições vibracionais.
 - (b) A frequência de equilíbrio e a constante Anharmônica.
10. Moléculas poliatômicas simétricas e quase-simétricas sofrem rotação e vibração.
- (a) Escreva a equação de energia dos níveis roto-vibracionais de uma molécula poliatômica em unidades espectroscópicas;
 - (b) Determine o número de onda da transição fundamental (considere as regras de seleção para vibrações perpendiculares).
11. A vibração de moléculas poliatômicas, seja de forma paralela ou perpendicular, ocorre acompanhado por movimentos rotacionais. Considerando movimentos perpendiculares de uma molécula poliatômica não linear de polos achatados em condição anarmônica.
- (a) Determine as energias do primeiro e segundo estado roto-vibrônico.
 - (b) Determine a frequência espacial espectroscópica do ramo central para absorção entre os estados roto-vibrônico da alinea anterior.

- (c) Calcule, usando dados do exercício anterior, o número quântico máximo rotacional à temperatura de 27°C .
12. Faça o esquema e a respectiva legenda de um espectrómetro do infravermelho de duplo feixe e de TF.
13. Os primeiros instrumentos do infravermelho com transformada de fourier usavam três sistemas de interferômetros diferentes. Descreva brevemente como foi possível simplificar os sistemas ópticos em instrumentos modernos.
14. Se um interferômetro de Michelson tem velocidade de espelho de 1 cm/s . Qual será a sua frequência no transdutor devido à luz que sai da fonte?