

## Artigo

## Espectro Vibracional do Iodo na Região do Visível: Uma Alternativa ao Uso da Espectroscopia RAMAN

Santos, V. P.\*

Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (4), 898-910. Data de publicação na Web: 20 de maio de 2014

<http://www.uff.br/rvq>

### Vibrational Spectrum of Iodine in the Visible Region: An Alternative to the Use of RAMAN Spectroscopy

**Abstract:** This work makes use of the fundamental concepts of spectroscopy in a didactic approach of the electronic-vibrational spectrum of gaseous iodine in the visible region, in order to obtain its molecular parameters such as bond strength and frequency of oscillation, from a simple mathematical treatment involving the Franck-Condon principle, the Birge-Sponer extrapolation, the concept of oscillator anharmonicity and the convergence of the vibrational levels at the rupture limit of the bond. Due to iodine is a nonpolar diatomic molecule, it has no infrared vibrational spectrum, having to refer to the RAMAN technique. In this way, the spectrum of iodine in the visible region is a simple alternative to determine its molecular parameters.

**Keywords:** Vibrational Spectrum; Iodine; UV-Vis Spectroscopy.

### Resumo

Este trabalho lança mão de conceitos fundamentais de espectroscopia em uma abordagem didática do espectro eletrônico-vibracional do iodo gasoso na região do visível, com o objetivo de se obter seus parâmetros moleculares tais como força de ligação e frequência de oscilação, a partir de um tratamento matemático simples envolvendo o princípio de Franck-Condon, a extrapolação de Birge-Sponer, o conceito de anarmonicidade do oscilador e a convergência dos níveis vibracionais no limite de rompimento da ligação. Por se tratar de uma molécula diatômica apolar, o I<sub>2</sub> não apresenta espectro vibracional no infravermelho, tendo-se que recorrer à técnica RAMAN. Neste sentido, o espectro do iodo na região do visível é uma alternativa simples para a determinação dos seus parâmetros moleculares.

**Palavras-chave:** Espectro Vibracional; Iodo; Espectroscopia UV-Vis.

\* Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus Toledo, Rua da Faculdade, 645, CEP 85903-000, Toledo-PR, Brasil.

✉ [vpacheco@uepg.br](mailto:vpacheco@uepg.br)

DOI: [10.5935/1984-6835.20140055](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140055)

## Espectro Vibracional do Iodo na Região do Visível: Uma Alternativa ao Uso da Espectroscopia RAMAN

Valderi P. Santos\*

Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus Toledo, Rua da Faculdade, 645, CEP 85903-000, Toledo-PR, Brasil.

\* [vpacheco@uepg.br](mailto:vpacheco@uepg.br)

*Recebido em 23 de agosto de 2013. Aceito para publicação em 20 de maio de 2014*

1. Introdução
2. Espectro RAMAN do Iodo
3. Espectro de Absorção no Visível do Iodo
4. Conclusão

### 1. Introdução

O espectro vibracional de uma molécula diatômica pode fornecer importantes parâmetros sobre a ligação química, tais como frequência de vibração  $\omega$ , constante de força  $k$  da ligação e a energia de dissociação vibracional  $D_0$  da molécula, que é o limite de excitação vibracional da molécula até que a ligação rompa-se.<sup>1,2</sup>

Entretanto, para que o espectro vibracional de uma molécula seja observado, é necessário que esta apresente momento de dipolo permanente, pois só assim seu dipolo oscilará em ressonância com o dipolo oscilante do campo eletromagnético gerado pelo fóton incidente, fazendo com que a molécula excite-se vibracionalmente quando irradiada com luz na faixa do infravermelho.<sup>1</sup>

Assim, a molécula de  $I_2$ , por ser apolar, não é ativa na espectroscopia de infravermelho, não sendo possível obter seus parâmetros moleculares por este método

espectroscópico. Porém, moléculas lineares, como o  $I_2$ , apesar de não apresentarem dipolo permanente, apresentam polarizabilidade anisotrópica quando em presença de um campo elétrico. Isto significa que nestas condições, podem adquirir dipolo induzido e excitar-se vibracionalmente, sendo este o princípio da técnica de Espectroscopia RAMAN vibracional.<sup>3</sup>

A anisotropia, fundamental à técnica RAMAN, ocorre porque a polarização na direção do eixo da molécula é diferente da observada perpendicularmente ao eixo. Assim, as diferentes intensidades de dipolo induzido em relação à orientação da molécula fazem com que esta apresente oscilação de dipolo quando em movimento, podendo desta forma interagir com o dipolo oscilante do campo eletromagnético do fóton e excitar-se vibracionalmente quando irradiada com luz infravermelha.<sup>4</sup>

Porém, tendo em vista que a técnica de RAMAN não é de tão simples entendimento para o público geral de cursos de graduação

em Química, uma alternativa ao seu uso para a determinação dos parâmetros moleculares do  $I_2$  é a obtenção do espectro de absorção no visível desta molécula. A região do visível é uma faixa do espectro eletromagnético que já tem energia suficiente para provocar transições eletrônicas nas moléculas.<sup>5</sup> Em faixas do espectro com frequências e energias menores (comprimentos de onda acima de 700 nm), somente movimentos de vibração e rotação das moléculas são possíveis.<sup>1</sup>

A respeito das transições eletrônicas, o princípio de Franck-Condon afirma que após a excitação eletrônica de uma molécula diatômica, ocorre um desbalanço de cargas em torno dos núcleos dos átomos, os quais começam a vibrar até atingirem novamente um menor valor de energia potencial. Estas transições vibracionais ocorrem no espectro, como bandas sobrepostas à banda de transição eletrônica, a partir das quais, é possível se obter parâmetros moleculares do iodo.<sup>6</sup>

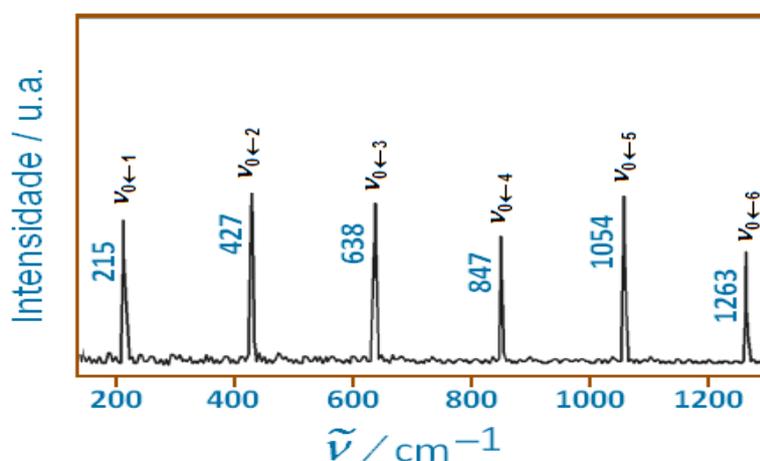
Porém, esta estrutura fina de bandas vibracionais só é visível no espectro de amostras gasosas, já que nos estados sólido e líquido, a presença de interações intermoleculares faz com que as moléculas percam grau de liberdade e não tenham seus níveis de energia vibracionais resolvidos, os quais passam a se sobrepor no espectro, formando uma banda de absorção larga, característica dos espectros de UV-Vis de

substâncias sólidas e líquidas.<sup>5</sup> Outro fator que pode influenciar no alargamento das bandas vibracionais de amostras gasosas é o aumento da temperatura, que eleva a população de espécies nos níveis vibracionais excitados.<sup>2</sup>

Assim, tendo em vista que a sequência de bandas no espectro de absorção no visível revela a estrutura vibracional da molécula de iodo excitada eletronicamente ( $I_2^*$ ), o principal objetivo do presente trabalho é demonstrar a obtenção dos parâmetros moleculares do iodo no estado eletrônico excitado e, a partir desses dados, obter indiretamente informações sobre a molécula no estado fundamental, semelhante ao que se consegue com a técnica de RAMAN.

## 2. Espectro RAMAN do Iodo

Na figura 1 é apresentado o espectro RAMAN ressonante do vapor de  $I_2$ , o qual foi obtido após excitação com radiação de 514 nm por um laser de  $Ar^+$ . A partir dessas frequências ressonantes, é possível obter parâmetros moleculares do iodo, como frequência do oscilador harmônico  $\omega$ , que é a diferença de energia entre os níveis vibracionais harmônicos do iodo; e constante de anarmonicidade  $\omega_e x_e$ , que mede a tendência de convergência dos níveis vibracionais excitados da molécula.<sup>5</sup>



**Figura 1.** Espectro RAMAN ressonante do vapor de iodo, após excitação em 514 nm com laser de  $Ar^+$

Vale lembrar que a molécula de  $I_2$  apresenta apenas um modo vibracional, cuja linha no espectro RAMAN ocorre em 215 nm, sendo as linhas subsequentes atribuídas a bandas harmônicas. A estrutura vibracional

anarmônica da molécula de  $I_2$ , obtida a partir do espectro RAMAN, pode ser representada por uma curva de potencial de Morse, como a mostrada na figura 2.

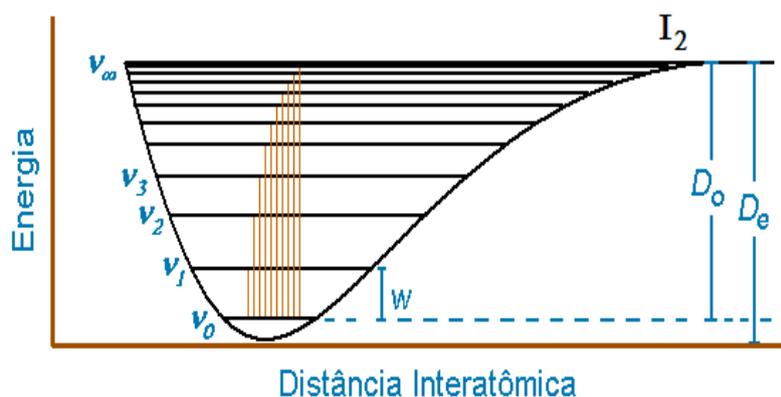


Figura 2. Curva de Potencial de Morse para as transições vibracionais do iodo

Nesta, a diferença de energia da primeira transição de excitação vibracional ( $v_0 \rightarrow v_1$ ) leva aproximadamente ao valor da frequência de vibração harmônica  $w$  da ligação, a partir da qual se calcula a constante de força  $k$  da ligação. Já  $D_0$  e  $D_e$  são as energias totais de dissociação vibracional da molécula de iodo, a partir do nível  $v_0$  e do mínimo de energia potencial, respectivamente.<sup>6</sup>

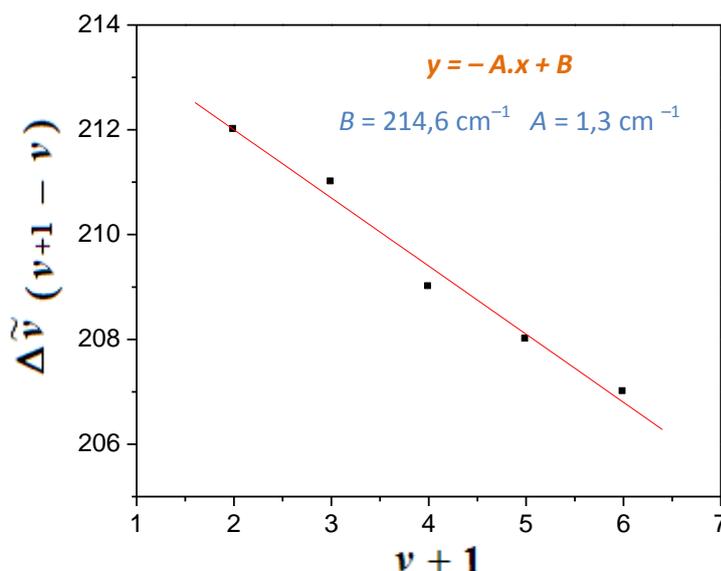
Diferentemente do oscilador harmônico quântico ideal, em que as separações dos níveis de energia vibracionais permaneceriam constantes mesmo que a molécula fosse estirada infinitamente, no oscilador harmônico real, como é o caso da molécula de  $I_2$ , ao passo que a ligação se estira, a reposição da ligação torna-se cada vez mais dificultada, devido ao seu enfraquecimento (diminuição do valor de  $k$ ), conseqüentemente, os níveis de energia tendem a convergir, até que no limite de convergência dos níveis vibracionais ocorre o rompimento da ligação. Este efeito é

conhecido como anarmonicidade e é comum aos sistemas reais. A soma de todas as energias envolvidas em cada excitação vibracional até o rompimento da ligação dá o valor da energia total de dissociação vibracional  $D_0$  da molécula.<sup>6</sup>

Segundo a extrapolação de Birge-Sponer, a convergência dos níveis vibracionais provocada pela anarmonicidade ocorre linearmente até o rompimento da ligação, de acordo com a equação 1:<sup>5,6</sup>

$$\Delta \tilde{\nu} = w - 2w_e x_e (v+1) \quad (1)$$

A equação acima é do tipo  $y = -A.x + B$ , em que o coeficiente linear  $B$  é igual à frequência do oscilador  $w$  e o coeficiente angular  $A$  é igual ao dobro da constante de anarmonicidade  $w_e x_e$ . A curva de Birge-Sponer para o espectro RAMAN do iodo é mostrada na figura 3.



**Figura 3.** Curva de Birge-Sponer para as transições vibracionais do iodo no espectro RAMAN

Nesta, tomando-se a diferença entre os números de onda de níveis vibracionais adjacentes ( $\Delta \tilde{\nu}_{(v+1 - v)}$ ) e graficando-os em função dos números quânticos vibracionais ( $v + 1$ ), obtém-se uma reta cujo coeficiente linear é  $B = 214,6 \text{ cm}^{-1}$  e cujo coeficiente angular é  $A = 1,3 \text{ cm}^{-1}$ .

A partir do valor de  $B$ , que corresponde ao

$$\Delta E = \hbar \cdot \omega \quad \Delta E = h \cdot c \cdot \Delta \tilde{\nu} \quad (2)$$

$$\omega = 2\pi \cdot c \cdot \Delta \tilde{\nu} = 2 \cdot \pi \cdot 2,998 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1} \cdot 21460 \text{ m}^{-1} = 4,04 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m_{ef}}} \quad k = m_{ef} \cdot \omega^2 \quad (3)$$

$$k = 1,055 \cdot 10^{-25} \text{ kg} \cdot (4,04 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1})^2 = 172,2 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-2} (\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$$

“o valor de  $k$  obtido está em acordo com o valor da literatura<sup>1</sup> para o I<sub>2</sub>, 172,0 N.m<sup>-1</sup>”

Já a inclinação da curva, dada pelo coeficiente angular  $A = 1,3 \text{ cm}^{-1}$ , indica a

valor de  $\Delta \tilde{\nu}$  quando  $v = 0$ , é possível calcular a constante de força  $k$  da ligação, utilizando-se as equações 2 e 3. Nas quais:  $c$  é a velocidade da luz;  $\omega$  é a frequência do oscilador harmônico em s<sup>-1</sup>;  $h$  é a constante de Planck;  $\hbar$  é a constante de Planck cortada ( $h/2\pi$ ); e  $m_{ef}$  é a massa efetiva da molécula.

tendência de convergência ou aproximação dos níveis vibracionais excitados e leva à constante de anarmonicidade do oscilador  $w_e x_e$ , de acordo com a equação 4:

$$w_e x_e = \frac{1}{2} A \quad w_e x_e = \frac{1}{2} (1,3 \text{ cm}^{-1}) \quad w_e x_e = 0,65 \text{ cm}^{-1} \quad (4)$$

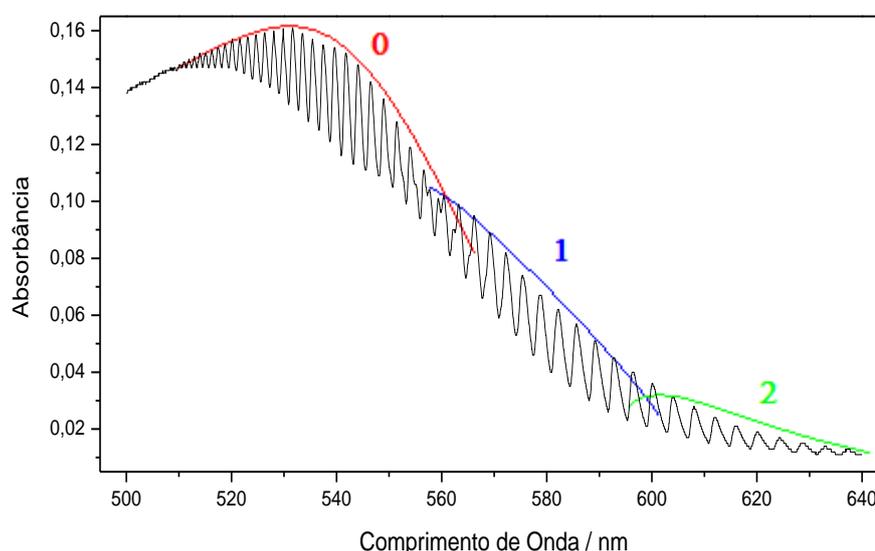
O último nível vibracional antes do rompimento da ligação ( $v_{\infty} = 165$ )

corresponde ao valor de  $v$  quando  $\Delta \tilde{\nu} = 0$ . Já

a energia total de dissociação vibracional da molécula, associada a este nível vibracional final, é obtida a partir da área abaixo da curva de Birge-Sponer entre os níveis  $\nu_0$  e  $\nu_\infty$  e resultou num valor de ( $D_0 = 17700 \text{ cm}^{-1}$ ) para o espectro RAMAN. Os detalhes da obtenção desses dois parâmetros moleculares a partir da curva de Birge-Sponer são apresentados na próxima seção.

### 3. Espectro de Absorção no Visível do Iodo

Como dito anteriormente, o espectro de absorção no visível do vapor de iodo, mostrado na figura 4, apresenta estruturas de bandas vibracionais sobrepostas à principal banda de transição eletrônica da molécula, do estado fundamental  $^2P_{3/2} (^1\Sigma_g^+)$  para o estado excitado  $^2P_{1/2} (^2\Pi_{ou}^+)$ .<sup>6</sup>

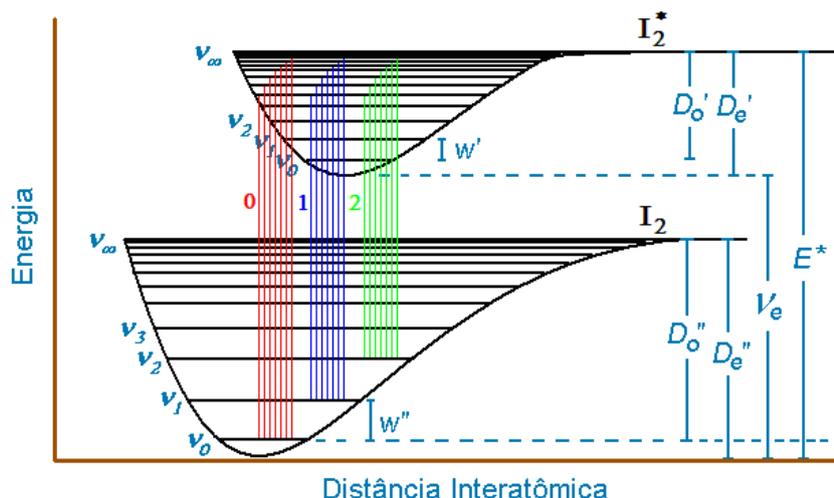


**Figura 4.** Espectro de absorção no visível do vapor de iodo, entre 640 e 500 nm, obtido com um espectrômetro de UV-Vis

As bandas vibracionais dividem-se em três grupos, conforme é mostrado no diagrama da figura 5: o grupo **0** corresponde às transições que partem do nível vibracional  $\nu_0$  do estado eletrônico fundamental e apresenta as bandas mais intensas, já que o nível fundamental vibracional é mais populoso que os níveis  $\nu_1$  e  $\nu_2$ ; os grupos **1** e **2** correspondem respectivamente às transições que partem dos níveis vibracionais  $\nu_1$  e  $\nu_2$  do

estado eletrônico fundamental e apresentam bandas menos intensas, que tendem a aumentar com o aumento da temperatura da amostra.<sup>6,7</sup>

A figura 5 mostra as curvas de energia potencial de Morse para as transições vibracionais do iodo nos estados eletrônicos fundamental ( $^1\Sigma_g^+$ ) e excitado ( $^2\Pi_{ou}^+$ ), após absorção de luz visível.



**Figura 5.** Curvas de energia potencial de Morse para as transições vibracionais no espectro visível do iodo, após excitação eletrônica

Nesta, além das linhas correspondentes às bandas vibracionais partindo dos níveis  $v_0$ ,  $v_1$  e  $v_2$  do estado eletrônico fundamental para os níveis  $v_x$  do nível eletrônico excitado, é possível observar o significado dos principais parâmetros moleculares, tanto do iodo excitado eletronicamente ( $I_2^*$ ) quanto do iodo no estado fundamental ( $I_2$ ):  $w'$  e  $w''$  são as frequências dos osciladores vibracionais dos estados eletrônicos excitado e fundamental, respectivamente;  $D_0'$  e  $D_0''$  são as energias totais de dissociação vibracional da molécula partindo-se do nível  $v_0$ , para os estados eletrônicos excitado e fundamental, respectivamente;  $D_e'$  e  $D_e''$  são as energias totais de dissociação vibracional da molécula partindo-se do mínimo da curva de potencial, para os estados eletrônicos excitado e fundamental, respectivamente;  $V_e$  é o mínimo de energia da transição, associado somente à excitação eletrônica;  $E^*$  é a energia total desde o mínimo de energia até o rompimento da ligação da espécie excitada eletronicamente.<sup>6,7</sup>

Ainda que o número de onda associado à transição eletrônica na molécula do iodo por

absorção de luz visível ( $\approx 17000 \text{ cm}^{-1}$ ) seja muito maior que o número de onda das transições vibracionais desta molécula ( $\approx 200 \text{ cm}^{-1}$ ), essas últimas surgem como uma sequência de bandas no espectro de absorção no visível e revelam a estrutura vibracional da molécula excitada eletronicamente. Já a estrutura vibracional do estado eletrônico fundamental poderia ser revelada pelo espectro de emissão ou fluorescência.<sup>1</sup>

As principais bandas no espectro da figura 4, aquelas utilizadas para a obtenção da curva de Birge-Sponer, bem como suas respectivas atribuições segundo a literatura,<sup>5,6</sup> podem ser vistas na figura 6 e também na tabela 1. Nessa última, além das posições e atribuições das bandas, são apresentadas também as diferenças entre as posições de bandas adjacentes. Com esses dados é possível construir a curva de Birge-Sponer para os níveis vibracionais do  $I_2^*$  e obter os parâmetros moleculares desta espécie.<sup>8</sup>

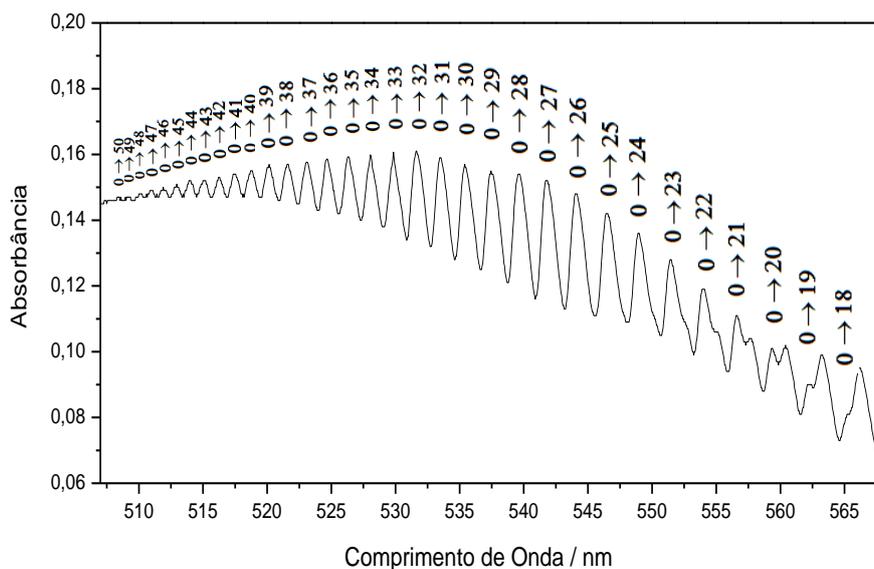


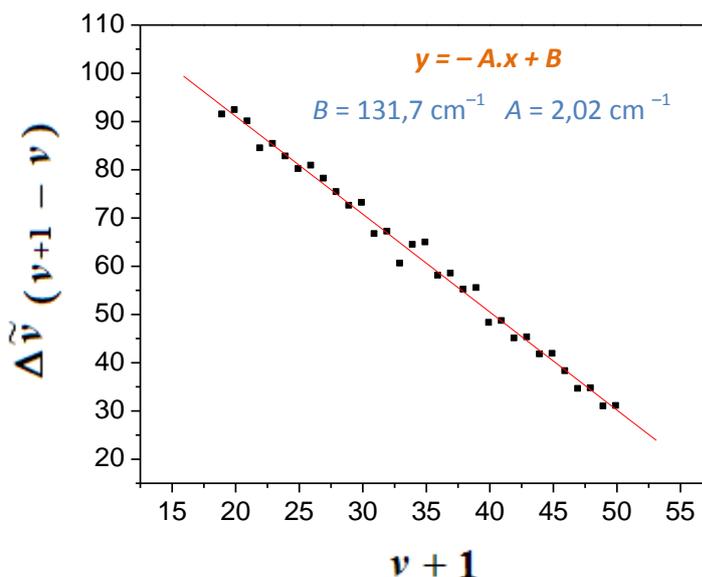
Figura 6. Principais bandas no espectro visível do iodo da figura 4 e suas respectivas atribuições

Tabela 1. Posições das bandas no espectro de absorção no visível do iodo e suas atribuições<sup>5,6</sup>.

$\nu$	$\lambda$ (nm)	$\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\tilde{\nu}$ ( $\tilde{\nu}_{\nu+1} - \tilde{\nu}_{\nu}$ ) (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$	$\lambda$ (nm)	$\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\tilde{\nu}$ ( $\tilde{\nu}_{\nu+1} - \tilde{\nu}_{\nu}$ ) (cm <sup>-1</sup> )
0 → 18	565,2	17692,8	—	0 → 36	524,7	19058,5	57,9
0 → 19	562,3	17784,1	91,3	0 → 37	523,1	19116,8	58,3
0 → 20	559,4	17876,3	92,2	0 → 38	521,6	19171,8	55,0
0 → 21	556,6	17966,2	89,9	0 → 39	520,1	19227,1	55,3
0 → 22	554,0	18050,5	84,3	0 → 40	518,8	19275,2	48,1
0 → 23	551,4	18135,7	85,2	0 → 41	517,5	19323,7	48,5
0 → 24	548,9	18218,3	82,6	0 → 42	516,3	19368,6	44,9
0 → 25	546,5	18298,3	80,0	0 → 43	515,1	19413,7	45,1
0 → 26	544,1	18379,0	80,7	0 → 44	514,0	19455,3	41,6
0 → 27	541,8	18457,0	78,0	0 → 45	512,9	19497,0	41,7
0 → 28	539,6	18532,2	75,2	0 → 46	511,9	19535,1	38,1
0 → 29	537,5	18604,6	72,4	0 → 47	511,0	19569,5	34,4
0 → 30	535,4	18677,6	73,0	0 → 48	510,1	19604,0	34,5
0 → 31	533,5	18744,1	66,5	0 → 49	509,3	19634,8	30,8
0 → 32	531,6	18811,1	67,0	0 → 50	508,5	19665,7	30,9
0 → 33	529,9	18871,5	60,4	1 → 18	572,2	17476,4	—
0 → 34	528,1	18935,8	64,3	1 → 19	569,2	17568,5	—
0 → 35	526,3	19000,6	64,8	1 → 20	566,2	17661,6	—

A curva de Birge-Sponer para o espectro de absorção no visível do iodo, construída a partir dos dados da tabela 1, é dada na figura 7. Nesta, graficando-se a diferença entre a posição de bandas vibracionais adjacentes

(em cm<sup>-1</sup>) em função dos números quânticos destas transições, obtém-se uma reta do tipo  $y = -A \cdot x + B$ , cujo coeficiente linear é  $B = 131,7 \text{ cm}^{-1}$  e cujo coeficiente angular é  $A = 2,02 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 7.** Curva de Birge-Spinner para as transições vibracionais do iodo no espectro visível (dados obtidos na tabela 1)

O coeficiente linear  $B$ , que corresponde ao valor de  $\Delta\tilde{\nu}$  quando  $\nu = 0$ , leva ao valor da frequência do oscilador  $w'$ , com a qual se

calcula a constante de força  $k$  para o  $I_2^*$ , a partir das equações 5 e 6:

$$w' = 2\pi.c.\Delta\tilde{\nu} \quad w' = 2.\pi.2,998.10^8 ms^{-1}.13170m^{-1} = 2,48.10^{13} s^{-1} \quad (5)$$

$$k = m_{ef}.w'^2 \quad k = 1,055.10^{-25} kg.(2,48.10^{13} s^{-1})^2 = 64,9 kg.s^{-2} (N.m^{-1}) \quad (6)$$

“a constante de força da ligação no iodo no estado eletrônico excitado ( $I_2^*$ ) é bem menor que aquela do iodo no estado eletrônico fundamental ( $I_2$ )”

A partir da inclinação da curva, dada pelo coeficiente angular  $A = 2,02 \text{ cm}^{-1}$ , calcula-se a constante de anarmonicidade do oscilador  $w_e x_e'$ , por meio da equação 7:

$$w_e x_e' = \frac{1}{2}A \quad w_e x_e' = \frac{1}{2}(2,02 \text{ cm}^{-1}) \quad w_e x_e' = 1,01 \text{ cm}^{-1} \quad (7)$$

O último nível vibracional antes do rompimento da ligação  $\nu_\infty$ , correspondente ao limite de convergência dos níveis vibracionais (quando  $\Delta\tilde{\nu} = 0$ ) para o espectro de absorção no visível do iodo, pode ser estimado por meio da extrapolação de Birge-Spinner (equação 1):

$$\Delta\tilde{\nu} = w' - 2w_e x_e'(\nu+1) \quad 0 = 131,7 - 2.1,01(\nu+1) \quad \nu_\infty = 64 \quad (1)$$

Já a energia total de dissociação vibracional  $D_0'$  da molécula de  $I_2^*$  é obtida a partir da integração da curva de Birge-Sponer entre os níveis  $v_0$  e  $v_\infty$ , ou geometricamente a partir da área do triângulo abaixo da curva, de acordo com a equação 8:

$$D_0' = \frac{v_\infty \cdot \Delta \tilde{\nu}_0}{2} \quad D_0' = \frac{64 \cdot 131,7 \text{ cm}^{-1}}{2} \quad D_0' = 4214,4 \text{ cm}^{-1} \quad (8)$$

“devido à menor constante de força da ligação no  $I_2^*$  em relação ao  $I_2$ , a energia total de dissociação vibracional da molécula no estado eletrônico excitado é bem menor que aquela encontrada para a molécula no estado eletrônico fundamental, obtida por RAMAN”

O valor de  $D_0'$  calculado em  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , segundo a equação 9, fica:

$$\Delta E = N_A \cdot h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \quad (9)$$

$$\Delta E = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 421440 \text{ m}^{-1} = 50,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Como já mencionado, mesmo que o espectro de absorção no visível do iodo só revele a estrutura vibracional do estado eletrônico excitado, é possível se obter indiretamente informações da molécula no estado eletrônico fundamental, semelhante ao que se obtém no espectro RAMAN.

Para isto, toma-se a diferença de número de onda entre duas bandas em que a molécula parta de níveis vibracionais diferentes no estado eletrônico fundamental ( $v_0$  e  $v_1$ , por exemplo) e tenha como destino o mesmo nível vibracional no estado eletrônico excitado ( $v_x$ ), conforme a equação 10:

$$\Delta \tilde{\nu}_{v_0 \rightarrow v_1} = \tilde{\nu}_{v_0 \rightarrow v_x} - \tilde{\nu}_{v_1 \rightarrow v_x} \quad (10)$$

$$\Delta \tilde{\nu}_{v_0 \rightarrow v_1} = \tilde{\nu}_{v_0 \rightarrow v_{18}} - \tilde{\nu}_{v_1 \rightarrow v_{18}} \quad \Delta \tilde{\nu}_{v_0 \rightarrow v_1} = \tilde{\nu}_{v_0 \rightarrow v_{19}} - \tilde{\nu}_{v_1 \rightarrow v_{19}} \quad \Delta \tilde{\nu}_{v_0 \rightarrow v_1} = \tilde{\nu}_{v_0 \rightarrow v_{20}} - \tilde{\nu}_{v_1 \rightarrow v_{20}}$$

$$\Delta \tilde{\nu}_{v_0 \rightarrow v_1} = 17692,8 \text{ cm}^{-1} - 17476,4 \text{ cm}^{-1} \quad \Delta \tilde{\nu}_{v_0 \rightarrow v_1} = 17784,1 \text{ cm}^{-1} - 17568,5 \text{ cm}^{-1} \quad \Delta \tilde{\nu}_{v_0 \rightarrow v_1} = 17876,3 \text{ cm}^{-1} - 17661,6 \text{ cm}^{-1}$$

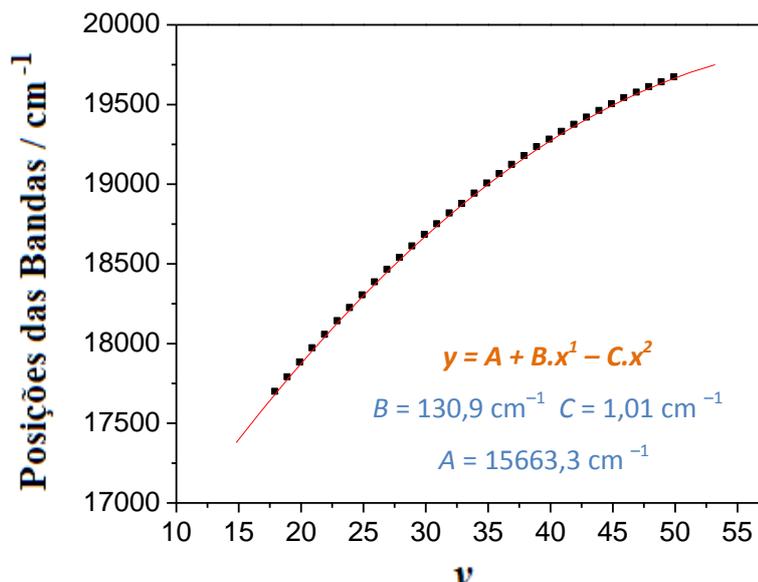
$$\Delta \tilde{\nu}_{v_0 \rightarrow v_1} = 216,4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta \tilde{\nu}_{v_0 \rightarrow v_1} = 215,6 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta \tilde{\nu}_{v_0 \rightarrow v_1} = 214,7 \text{ cm}^{-1}$$

“A frequência do oscilador no estado eletrônico fundamental  $w$ ”, que equivale à diferença entre os números de onda dos níveis  $v_0$  e  $v_1$  no espectro de absorção no visível, está em acordo com o valor estimado a partir do espectro RAMAN,  $w = 214,6 \text{ cm}^{-1}$ ”

Outra maneira de se obter os parâmetros moleculares do iodo excitado eletronicamente ( $I_2^*$ ) é graficando-se as posições das bandas no espectro de absorção no visível em função dos números quânticos das transições vibracionais, como mostra a figura 8.



**Figura 8.** Gráfico de  $\tilde{\nu} = f(\nu)$  para as transições vibracionais do iodo no espectro visível (dados obtidos na tabela 1)

O gráfico de  $\tilde{\nu} = f(\nu)$  para o oscilador anarmônico de vibração da molécula do iodo mostra um decaimento exponencial que pode ser representado por uma série de Taylor, cuja aproximação é suficiente se forem desprezados na expansão os termos maiores que o de segunda ordem,<sup>5</sup> conforme a equação 11:

$$\tilde{\nu} = V_e + w'(\nu) - w_e x_e'(\nu)^2 \quad (11)$$

Na curva da figura 8, representada com boa precisão pela equação 11, a constante  $B = 130,9 \text{ cm}^{-1}$  é a frequência do oscilador  $w'$  e está em acordo com o valor estimado pela curva de Birge-Sponer (figura 7). Esta constante  $B$  rege o perfil linear da curva e corresponde à separação entre os níveis vibracionais do oscilador harmônico. Ou seja, se não houvesse anarmonicidade ( $C = 0$ ), a curva da figura 8 seria uma reta cuja inclinação seria dada pelo coeficiente angular  $B$ .

Já a constante  $C = 1,01 \text{ cm}^{-1}$  é a constante de anarmonicidade do oscilador  $w_e x_e'$  e está também em acordo com o valor obtido na

curva de Birge-Sponer da figura 7. Esta constante  $C$  é responsável pela convergência dos níveis vibracionais no oscilador anarmônico, fazendo com que a diferença de número de onda entre os níveis vibracionais excitados tenda a diminuir e provocando na curva da figura 8, desvio da linearidade e tendência ao perfil de decaimento exponencial de segunda ordem.

A constante  $A = 15663,3 \text{ cm}^{-1}$ , por sua vez, corresponde ao número de onda associado somente à excitação eletrônica ( $V_e$ ) durante a transição. Esta constante  $A$  dá o valor de número de onda quando  $\nu = 0$  (quando não há excitação vibracional), ou seja, equivale à energia mínima envolvida em todas as bandas do espectro vibracional.

#### 4. Conclusão

A molécula de iodo, por ser apolar, não apresenta excitação vibracional na espectroscopia de infravermelho, sendo necessária a obtenção de seu espectro vibracional por espectroscopia RAMAN. Entretanto, a partir da extrapolação de Birge-

Sponer e da expansão de segunda ordem de Taylor, apresentados como resultado deste trabalho, é possível obter os parâmetros moleculares vibracionais do iodo a partir de seu espectro de absorção no visível. Isto só é possível devido ao desbalanço de cargas em torno dos núcleos após a excitação eletrônica, o que provoca movimentos vibracionais na molécula, que por sua vez, ocorrem no espectro de absorção como bandas sobrepostas à banda de transição eletrônica.

Os parâmetros moleculares obtidos diretamente da curva de Birge-Sponer para o iodo excitado eletronicamente ( $I_2^*$ ) foram: a frequência do oscilador vibracional ( $w' = 131,7 \text{ cm}^{-1}$ ); a constante de anarmonicidade ( $w_e x_e' = 1,01 \text{ cm}^{-1}$ ); o último nível vibracional antes do rompimento da ligação ( $v_\infty = 64$ ); e o número de onda total de dissociação vibracional da molécula partindo-se do nível  $v_0$  ( $D_0' = 4214,4 \text{ cm}^{-1}$ ). O valor do número de onda total de dissociação vibracional partindo-se do mínimo da curva de potencial  $D_e'$ , pode ser calculado pela equação 12:<sup>6</sup>

$$D_e' = D_0' + \frac{1}{2} w' \quad D_e' = 4214,4 \text{ cm}^{-1} + \frac{1}{2} \cdot 131,7 \text{ cm}^{-1} \quad D_e' = 4280,3 \text{ cm}^{-1} \quad (12)$$

Já a partir da expansão de Taylor, para o iodo excitado eletronicamente ( $I_2^*$ ), obteve-se: a frequência do oscilador vibracional ( $w' = 130,9 \text{ cm}^{-1}$ ); a constante de anarmonicidade ( $w_e x_e' = 1,01 \text{ cm}^{-1}$ ); e o número de onda mínimo da transição associado somente à

excitação eletrônica ( $V_e = 15663,3 \text{ cm}^{-1}$ ). O valor de número de onda total  $E^*$ , desde o mínimo da curva de potencial do estado eletrônico fundamental até o rompimento da ligação da espécie excitada eletronicamente, pode ser calculado pela equação 13:<sup>6</sup>

$$E^* = V_e + D_e' \quad E^* = 15663,3 \text{ cm}^{-1} + 4280,3 \text{ cm}^{-1} \quad E^* = 19943,6 \text{ cm}^{-1} \quad (13)$$

“O valor calculado está em acordo com aquele encontrado na literatura,<sup>6</sup>  $E^* = 20040 \text{ cm}^{-1}$ ”

homonucleares, impossíveis de ser analisadas pela técnica de espectroscopia de infravermelho convencional.

A frequência do oscilador para o iodo no estado eletrônico fundamental  $w''$  foi obtida a partir da diferença entre duas bandas partindo-se de níveis vibracionais diferentes no estado eletrônico fundamental ( $v_0$  e  $v_1$ ) e tendo como destino o mesmo nível vibracional no estado eletrônico excitado ( $v_x$ ), de forma a obter o número de onda da transição  $v_0 \rightarrow v_1$  para o estado eletrônico fundamental. O valor de  $w'' \approx 215 \text{ cm}^{-1}$ , obtido indiretamente a partir das bandas do espectro de absorção no visível do vapor de iodo, está em excelente acordo com o valor estimado a partir do espectro RAMAN ( $w = 214,6 \text{ cm}^{-1}$ ), dando indicativo da versatilidade da técnica de UV-Vis como ferramenta de estudo de moléculas diatômicas

## Referências Bibliográficas

- Atkins, P. A.; de Paula, J. (trad). *Físico-Química*, 8a. ed., v.1, LTC: Rio de Janeiro, 2008.
- Nakamoto, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 4th ed., Wiley: New York, 1986.
- Sala, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, 2a. ed., UNESP: São Paulo, 2012.

<sup>4</sup> Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure I - Diatomic Molecules*, Prentice-Hall: Princeton, 1939.

<sup>5</sup> Sala, O. I<sub>2</sub>- uma molécula didática. *Química Nova* **2008**, *31*, 914. [[CrossRef](#)]

<sup>6</sup> Sttaford, F. E. Band spectra and dissociation energies: A physical chemistry experiment. *Journal of Chemical Education* **1962**, *39*, 626. [[CrossRef](#)]

<sup>7</sup> Williamson, J. C.; Kuntzleman, T. S.; Kafader, R. A. A Molecular Iodine Spectral Data Set for Rovibronic Analysis. *Journal of Chemical Education* **2013**, *90*, 383. [[CrossRef](#)]

<sup>8</sup> Cooper, P. D. A Simple and Convenient Method of Multiple Linear Regression To Calculate Iodine Molecular Constants. *Journal of Chemical Education* **2010**, *87*, 687. [[CrossRef](#)]