

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 I₂ 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

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

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 ω , 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.^{1,2}

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.¹

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.³

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.⁴

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.⁵ 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.¹

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.⁶

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.⁵ 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.²

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 ω , 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.⁵

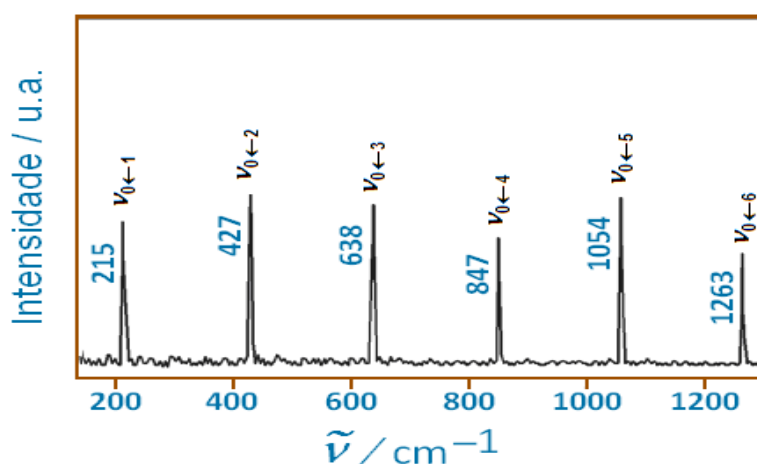


Figura 1. Espectro RAMAN ressonante do vapor de iodo, após excitação em 514 nm com laser de Ar^+

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.

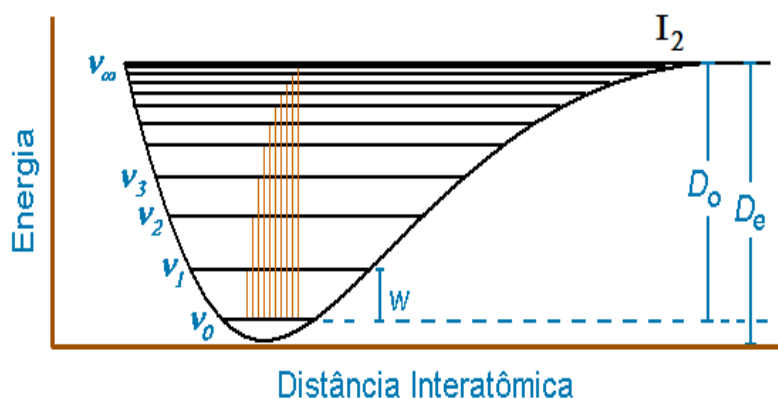


Figura 2. Curva de Potencial de Morse para as transições vibracionais do iodo

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.⁶

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.⁶

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:^{5,6}

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

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.

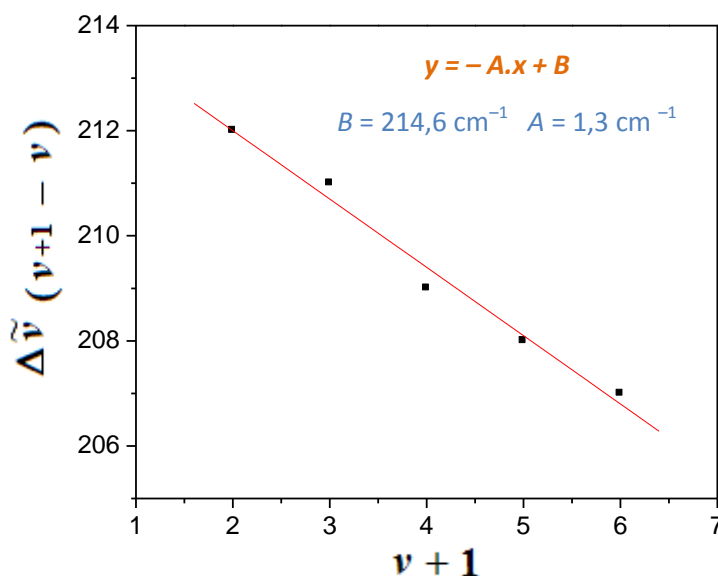


Figura 3. Curva de Birge-Sponer para as transições vibracionais do iodo no espectro RAMAN

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 literatura¹ para o I₂, 172,0 N.m⁻¹”

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; ω é a frequência do oscilador harmônico em s⁻¹; 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 ν_0 e ν_∞ 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 $^2P_{1/2} (^2\Pi_{ou}^+)$.⁶

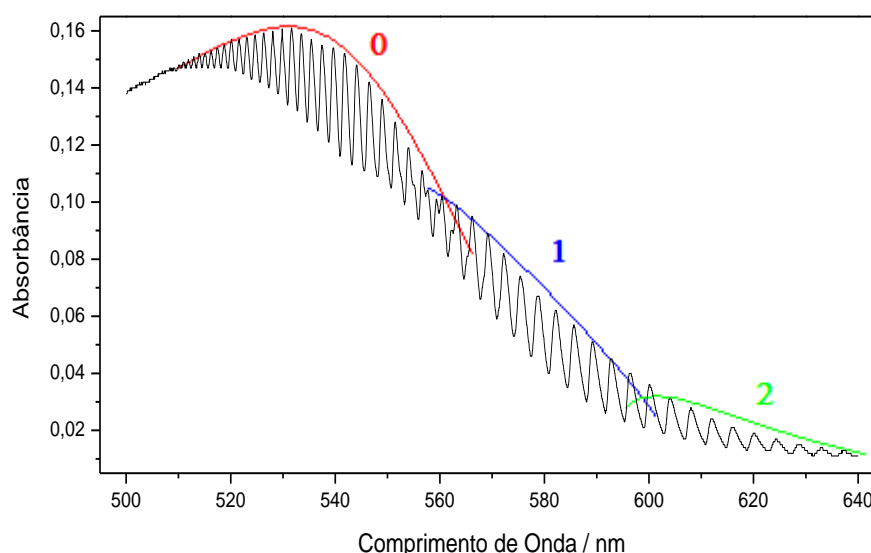


Figura 4. Espectro de absorção no visível do vapor de iodo, entre 640 e 500 nm, obtido com um espectrômetro de UV-Vis

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 ν_0 do estado eletrônico fundamental e apresenta as bandas mais intensas, já que o nível fundamental vibracional é mais populoso que os níveis ν_1 e ν_2 ; os grupos **1** e **2** correspondem respectivamente às transições que partem dos níveis vibracionais ν_1 e ν_2 do

estado eletrônico fundamental e apresentam bandas menos intensas, que tendem a aumentar com o aumento da temperatura da amostra.^{6,7}

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.

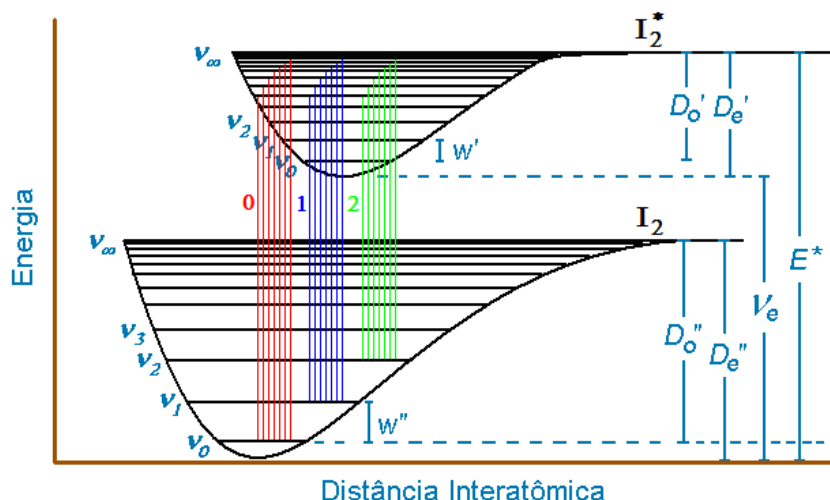


Figura 5. Curvas de energia potencial de Morse para as transições vibracionais no espectro visível do iodo, após excitação eletrônica

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.^{6,7}

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.¹

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,^{5,6} 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.⁸

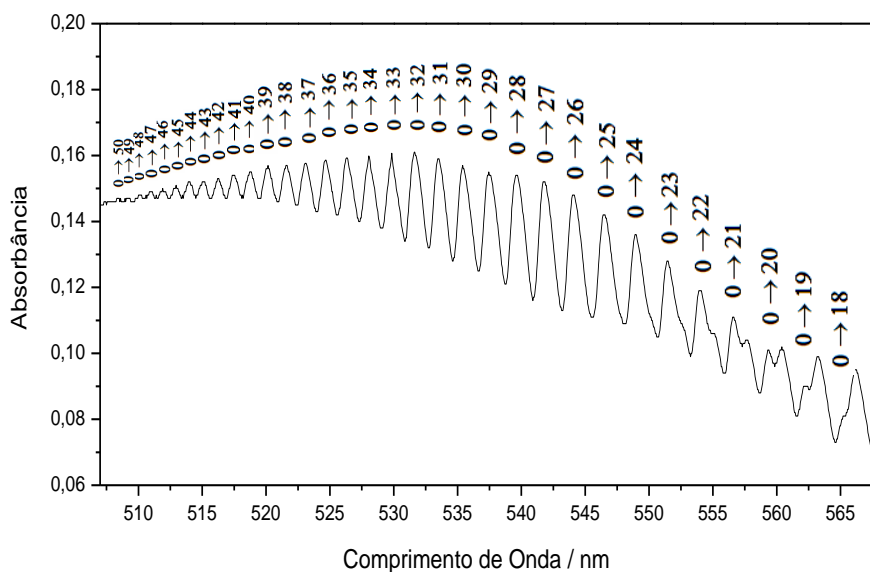


Figura 6. Principais bandas no espectro visível do iodo da figura 4 e suas respectivas atribuições

Tabela 1. Posições das bandas no espectro de absorção no visível do iodo e suas atribuições^{5,6}.

ν	λ (nm)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	$\Delta \tilde{\nu}$ ($\tilde{\nu}_{\nu+1} - \tilde{\nu}_{\nu}$) (cm ⁻¹)	ν	λ (nm)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	$\Delta \tilde{\nu}$ ($\tilde{\nu}_{\nu+1} - \tilde{\nu}_{\nu}$) (cm ⁻¹)
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⁻¹) em função dos números quânticos destas transições, obtém-se uma reta do tipo $y = -A.x + B$, cujo coeficiente linear é $B = 131,7 \text{ cm}^{-1}$ e cujo coeficiente angular é $A = 2,02 \text{ cm}^{-1}$.

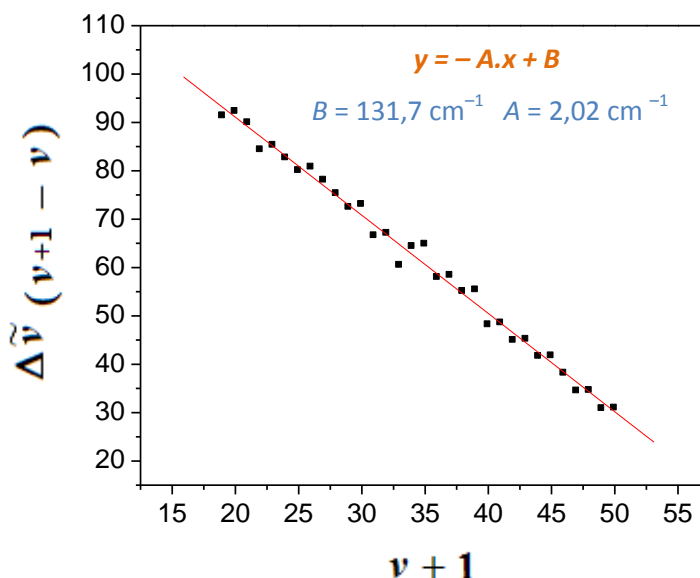


Figura 7. Curva de Birge-Spinner para as transições vibracionais do iodo no espectro visível (dados obtidos na tabela 1)

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:

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

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

“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 ν_∞ , 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_∞ , 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.

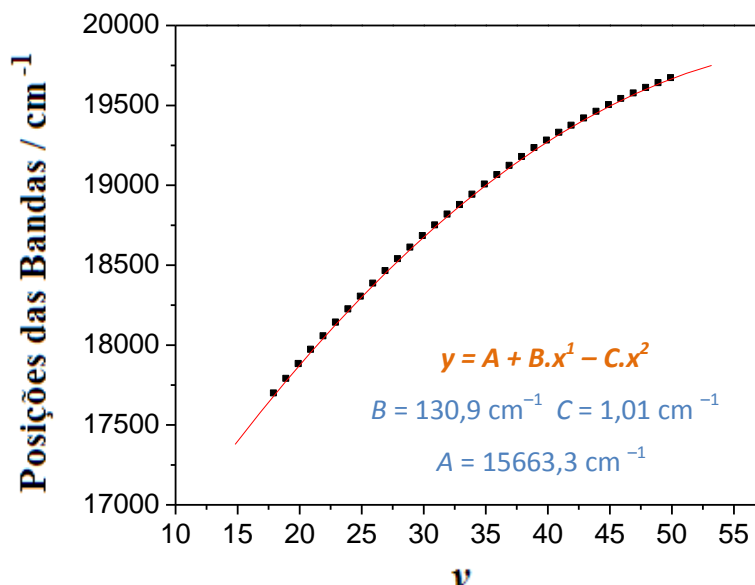


Figura 8. Gráfico de $\tilde{\nu} = f(\nu)$ para as transições vibracionais do iodo no espectro visível (dados obtidos na tabela 1)

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,⁵ 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 12:⁶

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

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 13:⁶

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

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

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.

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

⁵ Sala, O. I₂- uma molécula didática. *Química Nova* **2008**, 31, 914. [[CrossRef](#)]

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

⁷ 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](#)]

⁸ 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](#)]