

TEMPO DE VIDA DOS SEIS ESTADOS DE VALÊNCIA MAIS BAIXOS DO ÂNION MOLECULAR I_2^-

Ricardo Gomes da Silva¹; Rhuiago Mendes de Oliveira²

Resumo

O iodo é amplamente usado em nosso cotidiano nas interações solvente/soluto, os exemplos são diversos, que vão desde sistemas diatômicos até complicadas redes tridimensionais, e o número de aplicações tecnológicas de compostos contendo iodo também são diversos, como células solares e baterias. Este trabalho, determinou o tempo de vida dos seis estados de valência mais baixos do ânion I_2^- , para tanto usou-se a teoria de Slater que é uma formulação puramente dinâmica, com uma análise vibracional completa dos complexos. A energia de dissociação de cada estado a ser utilizada foi obtida em nível de cálculos relativísticos de 4-componentes e com a correção de Davidson (MRCISD+Q) para tratar adequadamente os efeitos de correlação. Os resultados mostram que para a faixa de temperatura compreendida entre 200 a 500 K, os estados $X: {}^2\Sigma_{u,1/2}^+$, $A^2\Pi_{g,3/2}$ e ${}^2\Pi_{u,1/2}$ são estáveis, enquanto que os estados $\tilde{A}^2\Pi_{g,1/2}$ e ${}^2\Sigma_{g,1/2}^+$ são instáveis.

Palavras-chave:

Iodo, Energia de dissociação, Frequência de vibração

Introdução

Em 1811 durante as guerras napoleônicas, o químico francês Curtois descobriu o iodo (KÜPPER, 2011), mais tarde, Joseph Louis Gay-Lussac e Sir Humphry Davy o reconheceram como um novo elemento e o batizaram com o nome da palavra grega para violeta. No cotidiano, o iodo é mais conhecido por seu uso como desinfetante em uma solução aquosa (tintura de iodo) (DE MACEDO *et al.* 2023).

Ao longo da história, as propriedades espectroscópicas da molécula de iodo foram objeto de muitos experimentos (TELLINGHUISEN, 1972; COCKETT *et al.* 1995) e

¹Estudante do Curso de Técnico Integrado em Administração do IFMA - Campus Bacabal; E-mail: gomesricardo@acad.ifma.edu.br.

² Professor Dr. Rhuiago Mendes de Oliveira do IFMA Campus Bacabal; E-mail: prof.rhuiago.oliveira@acad.ifma.edu.

estudos teóricos (GLUKHOVTSEV *et al.* 1995; DOLG, 1996), porém nosso entendimento dessas propriedades ainda é incompleto. Isso se deve em parte pelos efeitos da relatividade que são indispensáveis na compreensão dessas propriedades. De maneira específica, a interação spin-órbita, que leva à mistura severa de estados excitados, tem implicações profundas na interpretação dos dados espectroscópicos

O iodo é comumente usado para estudos de interações solvente/soluto (VORSA *et al.* 1996), dinâmica (GIBBARD, 2019), ligação dissociativa de elétrons (YADAV *et al.* 2020) e em experimentos de femtossegundos (ZANNI *et al.* 2000). A interpretação desses experimentos depende, pelo menos em parte, de curvas de energia potencial precisas para o estado fundamental e excitado de I_2 .

A literatura apresenta um número limitado de potenciais para os estados I_2 , Zanni e colaboradores (ZANNI *et al.* 2000) apresentaram potenciais experimentais somente para o estado fundamental, enquanto Chen e colaboradores (CHEN; DOJAHN e WENTWORTH, 1996) publicaram potenciais semiempíricos com base em dados experimentais para os estados excitados de I_2 . No entanto, esses potenciais semiempíricos ainda são incertos, pois foram compostos de, no máximo, quatro parâmetros experimentais.

Em 2023, De Macedo e colaboradores (DE MACEDO *et al.* 2023) calcularam as curvas de energia potencial (PECs) do estado fundamental e os cinco estados excitados de baixa altitude do ânion de iodo molecular I_2^- usando o hamiltoniano relativístico de Dirac-Coulomb-Breit de 4-componentes, com a interação de configuração de multireferência com todas as excitações simples e duplas e com a correção de Davidson (MRCISD+Q) para tratar adequadamente os efeitos de correlação. Além das constantes espectroscópicas para os seis estados de baixa altitude, nesse trabalho também foi apresentado os níveis rovibracionais e formas analíticas precisas para cada estado.

Levando-se em consideração a precisão dos dados fornecidos por De Macedo e colaboradores, bem como a importância e aplicações do ânion de iodo molecular I_2^- , este trabalho buscou determinar o tempo de vida dos seis estados de valência mais baixos desse ânion. Para tanto usou-se a teoria de Slater (Slater, 1939) que é uma formulação puramente dinâmica, com uma análise vibracional completa dos complexos.

Metodologia

Para aplicar a teoria de Slater é necessário conhecer a energia de dissociação, o

primeiro nível de energia rovibracional e a frequência de vibração de cada dímero. Essas grandezas foram determinadas por De Macedo e colaboradores (DE MACEDO *et al.* 2023), esses autores usaram o hamiltoniano relativístico de Dirac-Coulomb-Breit de 4-componentes, com a interação de configuração de multireferência com todas as excitações simples e duplas e com a correção de Davidson (MRCISD+Q) para tratar adequadamente os efeitos de correlação, para tanto usaram o pacote computacional MOLFDIR para definir a geometria de equilíbrio (energia de dissociação e distância internuclear de equilíbrio). O primeiro nível de energia rovibracional de cada dímero foi encontrado via representação da variável discreta (do inglês *Discrete Variable Representation* – DVR) (ANDRIANOV, 1999; NETO e COSTA, 1998). A frequência de vibração foi determinada via método de Dunham (DUNHAM, 1932).

De posse da geometria de equilíbrio de cada estado, usou-se a teoria de Slater para calcular o tempo de vida de cada estado. Essa teoria consiste em uma formulação puramente dinâmica, com uma análise vibracional completa dos complexos. O tempo de vida para a decomposição do sistema molecular é dada pela seguinte equação:

$$\tau(T) = \frac{1}{\omega_e} e^{\frac{\varepsilon - E_{0,0}}{RT}}. \quad (1)$$

Na equação 1, ω_e é a frequência de vibração ou constante espectroscópica, ε é energia de dissociação do sistema, $E_{0,0}$ a energia do primeiro nível de energia rovibracional, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura. A teoria de Slater é aplicável somente em regiões de pressão baixa e intermediária, as taxas calculadas a altas pressões são muito menores que os valores experimentais. De maneira geral, um complexo é considerado estável, para tempos de vida maiores que 1 pico segundo (ps) (WOLFGANG, 1970). A equação 1, foi implementada através de um código computacional escrito em Fortran. Os *outputs* foram tratados via *software Grace* para confecção dos gráficos a fim de melhorar o entendimento dessas interações.

Resultados e Discussão

As curvas de energia potencial dos estados fundamental e excitados do ânion molecular de iodo (I_2^-) foram investigadas usando o método de interação de configuração simples ou dupla de excitações com múltiplas referências (MRCISD-Multi-Reference Configuration Interaction with Single and Double excitations) com correção de extensividade de tamanho de Davidson (denotada como +Q), dentro de uma

estrutura relativística completa de quatro componentes, incluindo a interação de Breit (DE MACEDO *et al.* 2023). Esses seis estados (incluindo o estado fundamental) se dissociam em dois canais: $I(^1S_0) + I(^2P_{3/2})$ (canal mais baixo) e $I(^1S_0) + I(^2P_{1/2})$ (canal $\sim 0,95$ eV mais alto). O canal mais baixo agrega os estados $X:^2\Sigma^+_{u,1/2}$, $^2\Pi_{g,3/2}$, $A'^2\Pi_{g,1/2}$ e $^2\Pi_{u,3/2}$, enquanto o canal mais alto agrega os estados $^2\Pi_{u,1/2}$ e $^2\Sigma^+_{g,1/2}$.

A tabela 1 apresenta a frequência de vibração (ω_e), primeiro nível de energia rovibracional ($E_{0,0}$) e energia de dissociação (D_e) do estado fundamental ($X:^2\Sigma^+_{u,1/2}$) e excitados do ânion molecular de iodo (I_2^-) $A'^2\Pi_{g,3/2}$; $\tilde{A}'^2\Pi_{g,1/2}$; $^2\Pi_{u,3/2}$; $^2\Pi_{u,1/2}$ e $^2\Sigma^+_{g,1/2}$.

Para os estados sem a correção de David (MRCISD), tem-se disponível a distância internuclear de equilíbrio (R_e), a energia de dissociação (D_e) e as constantes espectroscópicas (ω_e , $\omega_e x_e$ e $\omega_e \gamma_e$). Dessa forma, para obter o primeiro nível de energia rovibracional ($E_{v,J}$), recorreu-se a uma equação espectroscópica bem conhecida na Física Atômica e Molecular (DA SILVA, 2023). Segundo essa equação, a energia rovibracional $E_{v,J}$ deve considerar todas as contribuições vibracionais (harmônicas e anarmônicas) e rotacionais (rígida e não rígida), e é dada por:

$$E_{v,J} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e \gamma_e + \dots + \left[B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \right] J(J + 1) + \dots \quad (2)$$

Na equação 2, J representa o número quântico rotacional, U representa o número quântico vibracional, ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e \gamma_e$ e α_e são as constantes espectroscópicas, e B_e é a constante rotacional de equilíbrio. Todas as constantes usadas, foram obtidas por De Macedo e colaboradores (DE MACEDO *et al.* 2023).

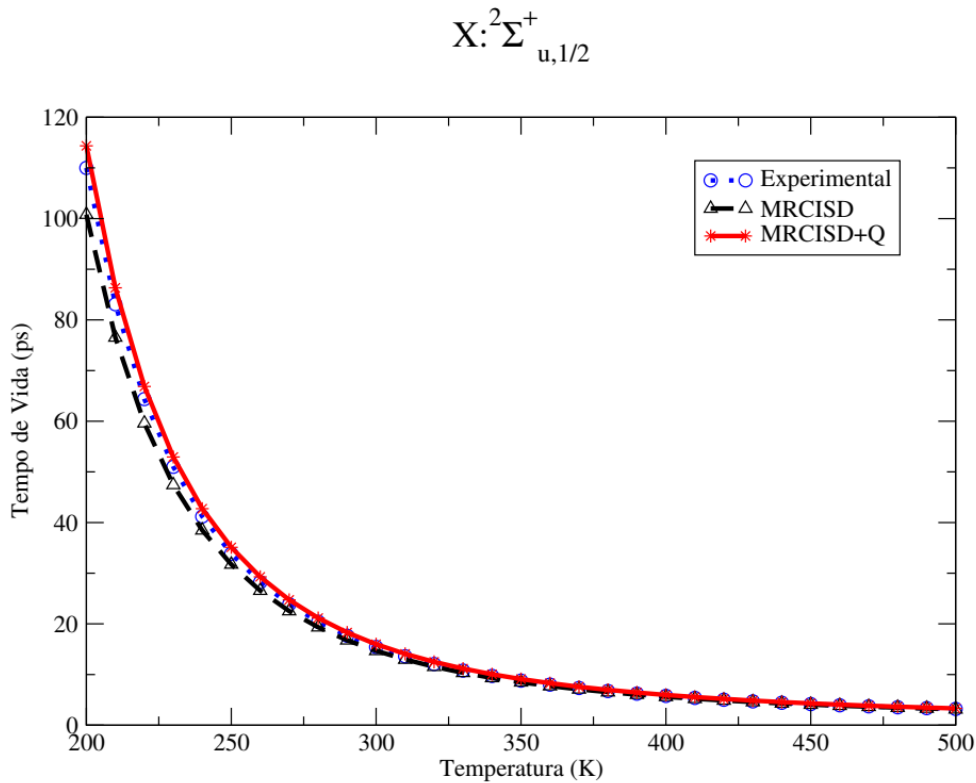
Tabela 1: Frequência de vibração e primeiro nível de energia rovibracional e energia de dissociação de cada dímero.

Estados	D_e (eV)	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)
$X:^2\Sigma^+_{u,1/2}$ MRCISD+Q	107	53,356	1,01
$A'^2\Pi_{g,3/2}$ MRCISD+Q	44,5	17,140	0,15
$\tilde{A}'^2\Pi_{g,1/2}$ MRCISD+Q	54,9	2,662	0,04
$^2\Pi_{u,1/2}$ MRCISD+Q	31,1	12,757	0,20

$^2 \Sigma^+g_{1/2}, \text{MRCISD+Q}$	76	6,214	0,04
$X: ^2 \Sigma^+u_{1/2}, \text{MRCISD}$	107	58,601	0,99
$A \ ^2 \Pi g_{3/2}, \text{MRCISD}$	42,5	21,454	0,13
$\tilde{A} \ ^2 \Pi g_{1/2}, \text{MRCISD}$	42,9	14,150	0,03
$^2 \Pi u_{1/2}, \text{MRCISD}$	28,08	14,689	0,13

Implementando as grandezas da tabela 1 na equação 1, foi possível determinar o tempo de vida de cada estado para o intervalo de temperatura de 200 a 500 K. Os resultados tanto para o MRCISD quanto para o MRCISD+Q indicam que o estado $^2\Pi_{u,3/2}$ é repulsivo (não ligado), portanto, não há constantes espectroscópicas disponíveis (DE MACEDO *et al.* 2023). A Figura 1, mostra o tempo de vida para o estado fundamental, observa-se que este estado é estável, pois em todo o intervalo de temperatura analisado o tempo de vida é maior que 1 pico segundo (ps) (WOLFGANG, 1970).

Figura 1: Tempo de vida do estado fundamental.



Através da Figura 1, nota-se que o tempo de vida encontrado via MRCISD+Q está em melhor acordo com os dados experimentais quando comparados aos dados

MRCISD, este fato mostra a importância das correções de Davidson (+Q) para tratar adequadamente os efeitos de correlação. A Figura 2 mostra o tempo de vida dos estados $A^2\Pi_{g,3/2}$ e $\tilde{A}^2\Pi_{g,1/2}$. O estado $A^2\Pi_{g,3/2}$ é estável no intervalo de 200 a 500 K, sendo que o MRCISD+Q diz que esse estado é “mais estável” quando comparado com o tempo de vida MRCISD. Já o estado $\tilde{A}^2\Pi_{g,1/2}$ é instável tanto via MRCISD quanto MRCISD+Q, uma vez que ambos possuem tempo de vida menor 1 pico segundo (ps).

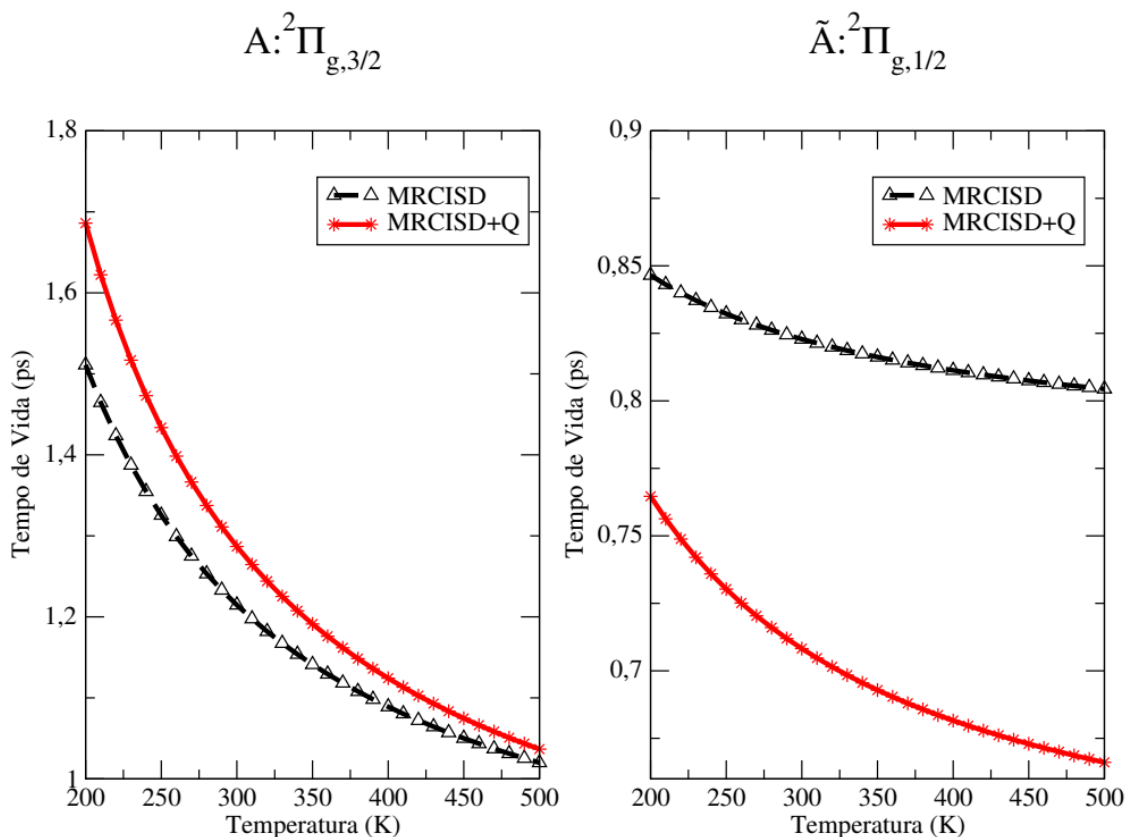
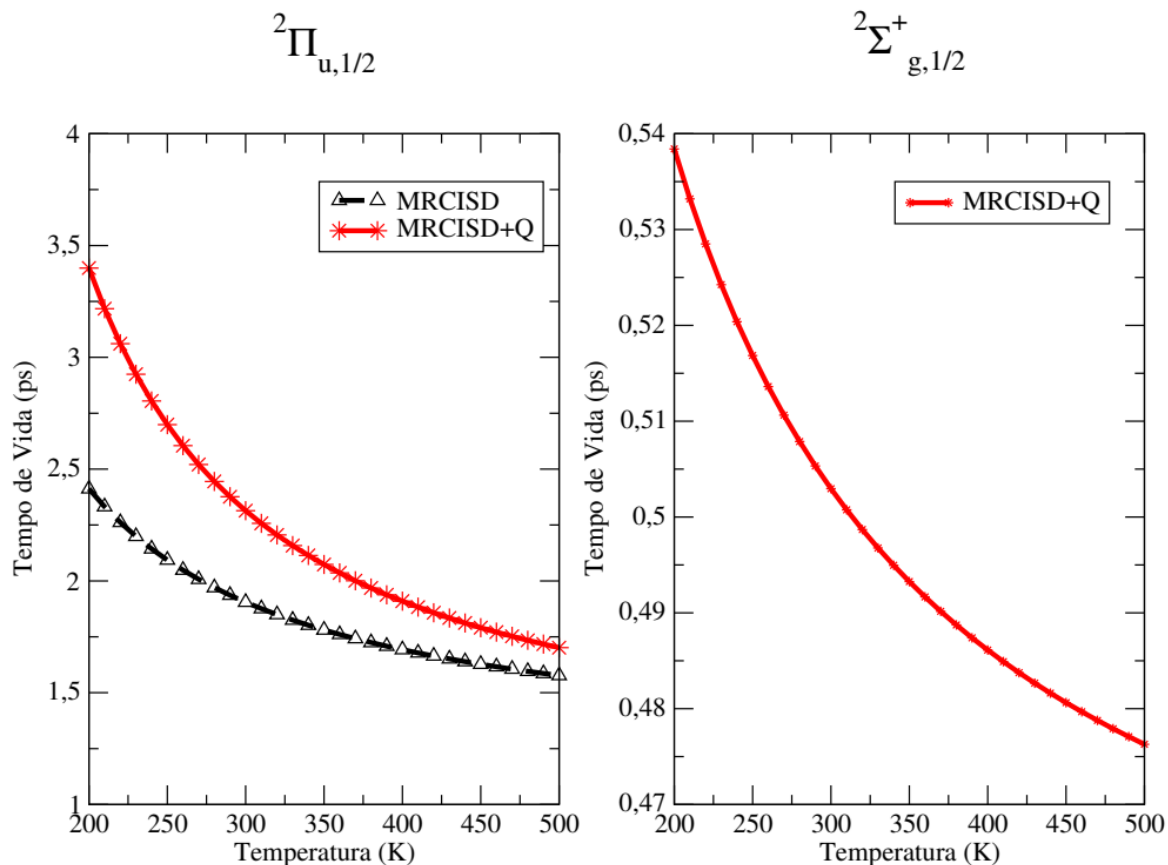


Figura 2: Tempo de vida dos estados $A^2\Pi_{g,3/2}$ e $\tilde{A}^2\Pi_{g,1/2}$.

A Figura 3, mostra o tempo de vida dos estados $^2\Pi_{u,1/2}$ e $^2\Sigma^+_{g,1/2}$. Os resultados mostram que o estado $^2\Pi_{u,1/2}$ é estável para a faixa de temperatura de 200 a 500 K tanto para MRCISD quanto para MRCISD+Q. Para o estado $^2\Sigma^+_{g,1/2}$ determinou-se apenas o tempo de vida via MRCISD+Q, que conforme a Figura 3 é instável em toda a faixa de temperatura analisada. O tempo de vida calculado via MRCISD mostrava-se crescente à medida que a temperatura aumentava, indo contra a teoria de Slater (Slater, 1939), bem como os demais estados.

Figura 3: Tempo de vida dos estados ${}^2\Pi_{u,1/2}$ e ${}^2\Sigma_{g,1/2}^+$.



Conclusão

Neste trabalho, determinou-se o tempo de vida do estado fundamental e 4 estados eletrônicos excitados do ânion I_2^- para a faixa de temperatura de 200 a 500 K. Dos 6 estados eletrônicos possíveis para essa molécula, não foi possível calcular o tempo de vida para o estado ${}^2\Pi_{u,3/2}$, uma vez que o mesmo possui energia de dissociação nula. Verificou-se que o estado fundamental é estável e que o tempo de vida encontrado via MRCISD+Q está mais próximo do tempo de vida experimental quando comparado com o tempo de vida encontrado através do MRCISD. Observou-se também que os estados $A^2\Pi_{g,3/2}$ e ${}^2\Pi_{u,1/2}$ são estáveis, enquanto que os estados $\tilde{A}^2\Pi_{g,1/2}$ e ${}^2\Sigma_{g,1/2}^+$ são instáveis. Este estudo tem como objetivo ajudar na compreensão da dinâmica rovibracional dos

estados eletrônicos do ânion I_2^- , bem como pode auxiliar a investigação de sistemas moleculares de complexidade crescente.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPQ pela bolsa concedida e ao IFMA Campus Bacabal pelo suporte de infraestrutura oferecidos para o desenvolvimento desta pesquisa.

Referências

- ANDRIANOV, I. Simulations of ultrafast photoinduced wave packets dynamics in three dimensions. Tese (Doutorado) — Universitat Berlin, 1999.
- CHEN, E. C. M.; DOJAHN, J. G.; WENTWORTH, W. E. Characterization of homonuclear diatomic ions by semiempirical morse potential energy curves. 2. the rare gas positive ions. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 101, n. 17, p. 3088-3101, 1997.
- COCKETT, M. C. R. et al. Zero kinetic energy photoelectron spectroscopy of Rydberg excited molecular iodine. **The Journal of chemical physics**, v. 102, n. 13, p. 5226-5234, 1995.
- DA SILVA, Raniele Gomes et al. Tempo de vida da molécula de cloro em seus estados eletrônicos fundamental e excitados. **Revista Sítio Novo**, v. 7, n. 2, p. 28-36, 2023.
- DE MACEDO, Luiz Guilherme Machado et al. Relativistic four-component MRCISD+Q calculations of the six lowest valence states of molecular I_2^- anion including breit interactions. **Journal of Molecular Modeling**, v. 29, n. 7, p. 207, 2023.
- DOLG, Michael. Accuracy of energy-adjusted quasirelativistic pseudopotentials: a calibration study of XH and X₂ (X= F, Cl, Br, I, At). **Molecular Physics**, v. 88, n. 6, p. 1645-1655, 1996.
- DUNHAM, J. L. **Phys. Rev.**, v. 41, p. 721–731, 1932.
- GIBBARD, J. A.; CONTINETTI, R. E. Photoelectron-photofragment coincidence spectroscopy of the dissociative photodetachment of I_2^- at 258 and 266 nm. **Molecular Physics**, v. 117, n. 21, p. 3056-3065, 2019.
- GLUKHOVTSEV, Mikhail N. et al. Extension of Gaussian-2 (G2) theory to bromine-and iodine-containing molecules: Use of effective core potentials. **The Journal of Chemical Physics**, v. 103, n. 5, p. 1878-1885, 1995.

KÜPPER, Frithjof C. et al. Commemorating two centuries of iodine research: an interdisciplinary overview of current research. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 49, p. 11598-11620, 2011.

NETO J. J. S.; COSTA, L. S. **Brazilian J Phys**, v. 28, 1998.

SLATER, N. B. The rates of unimolecular reactions in gases. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**. Cambridge University Press, 1939. p. 56-69.

TELLINGHUISEN, Joel. Spontaneous Predissociation in I₂. The **Journal of Chemical Physics**, v. 57, n. 6, p. 2397-2402, 1972.

VORSA, Vasil et al. Photofragmentation of I₂⁻· Ar_n clusters: Observation of metastable isomeric ionic fragments. **The Journal of chemical physics**, v. 105, n. 6, p. 2298-2308, 1996.

WOLFGANG, Richard. Energy and chemical reaction. II. Intermediate complexes vs. Direct mechanisms. **Accounts of Chemical Research**, v. 3, n. 2, p. 48-54, 1970.

YADAV, Hitesh et al. Low energy electron interactions with Iodine molecule (I₂). **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 250, p. 107035, 2020.

ZANNI, Martin T. et al. Femtosecond stimulated emission pumping: Characterization of the I₂⁻ ground state. **The Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 20, p. 8847-8854, 2000.