

Tempo de vida da molécula de cloro em seus estados eletrônicos fundamental e excitados

Raniele Gomes da Silva⁽¹⁾,
Wiktor Gabryel Muniz da Silva⁽²⁾,
Maria de Jesus Melo Brasil Neta⁽³⁾,
Salvino Coimbra Filho⁽⁴⁾ e
Rhuiago Mendes de Oliveira⁽⁵⁾

Data de submissão: 26/10/2022. Data de aprovação: 12/5/2023.

Resumo – O cloro molecular está presente nos processos atmosféricos e fotoquímicos. Esta molécula possui inúmeras aplicações, tais como agente de branqueamento para papel, solventes clorados para purificação de água e outros processos químicos, incluindo produtos farmacêuticos. Neste trabalho, determinou-se o tempo de vida do estado fundamental e dos estados excitados da molécula de cloro. Para tanto, foi utilizada a teoria de *Slater*, que consiste em uma formulação totalmente dinâmica, com uma análise vibracional completa do sistema molecular. Essa teoria foi implementada através de simulações computacionais realizadas na linguagem fortran. A energia de dissociação, a frequência de vibração e o primeiro nível de energia rovibracional dos estados eletrônicos da molécula de cloro foram obtidos a partir de cálculos relativísticos de quatro componentes. Os resultados encontrados mostram que essa molécula é altamente estável, justificando assim seu alto uso na indústria.

Palavras-chave: Energia de dissociação. Energia rovibracional. Frequência de vibração.

Lifetime of the chlorine molecule in its ground and excited electronic state

Abstract – Molecular chlorine is present in atmospheric and photochemical processes. This molecule has numerous applications, such as bleaching agent for paper, chlorinated solvents for water purification, and other chemical processes, including pharmaceuticals. In this work, the lifetime of the fundamental state and excited states of the chlorine molecule was determined. For this, Slater's theory was used, which consists of a fully dynamic formulation with a complete vibrational analysis of the molecular system. This theory was implemented through computer simulations performed in the Fortran language. The dissociation energy, the vibration frequency and the first rovibrational energy level of the electronic states of the chlorine molecule were obtained from four-component relativistic calculations. The results found show that this molecule is highly stable, thus justifying its high use in industry.

Keywords: Dissociation energy. Rovibrational energy. Vibration frequency.

¹ Graduanda do curso de Licenciatura Plena em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão/Campus Bacabal. Bolsista da FAPEMA. *r.gomes@acad.ifma.edu.br. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8032-3517>.

² Graduando do curso de Licenciatura Plena em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão/Campus Bacabal. Bolsista da FAPEMA. *wiktorgabryel@acad.ifma.edu.br. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2517-8844>.

³ Graduanda do curso de Licenciatura Plena em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão/Campus Bacabal. Bolsista da FAPEMA. *brasilneta@acad.ifma.edu.br. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4918-1941>.

⁴ Professor Mestre do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão/Campus Bacabal. *salvino.filho@ifma.edu.br. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4672-2426>.

⁵ Professor Doutor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão/Campus Bacabal. *rhuiago.oliveira@ifma.edu.br. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6964-2808>.

Introdução

Descrever um sistema molecular real é uma tarefa um tanto quanto complicada; na prática, recorre-se a referenciais teóricos que sejam capazes de fornecer as geometrias de equilíbrio, propriedades termodinâmicas e espectroscópicas, dentre outras. No entanto, essas características só começaram a ser realmente estudadas com o surgimento das simulações computacionais de Mecânica Quântica, mais conhecidas como cálculo *ab initio* (LEAL, 2015).

O estudo de moléculas diatômicas é bem difundido na literatura, pois este tipo de estudo é uma das melhores formas de detalhar o conhecimento que se tem disponível sobre a estrutura atômica e molecular. Em especial, o estudo espectral dos sistemas químicos consegue prover a “impressão digital” tanto dos átomos quanto das moléculas, uma vez que os efeitos da interação entre radiações eletromagnéticas com a matéria mostram o comportamento microscópico específico de cada sistema.

Dentro da Física Atômica e Molecular, o estudo das propriedades espectroscópicas fornece informações como geometria molecular, energias e dinâmica. Dessa forma, realizar cálculos espectroscópicos é de fundamental importância em estudos teóricos e experimentais. São esses aspectos que motivam o estudo detalhado dessas propriedades na molécula de cloro (Cl_2). O cloro molecular é amplamente explorado pelas indústrias, pois ele é uma das poucas moléculas diatômicas homonucleares, que existe em condições normais na natureza (EVANS, 2005). Sendo assim, a molécula de cloro foi amplamente estudada através de cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica (FAN *et al.*, 2015; PEYERIMHOFF; BUENKER, 1981; TUCKETT; PEYERIMHOFF, 1984).

As primeiras curvas de potencial *ab initio* para a molécula de Cl_2 foram calculadas por Peyerimhoff e Buenker (1981); essas curvas serviram como base teórica principal para análise de dados experimentais. Recentemente, Macedo e De Jong (2008) resolveram a equação de Schrödinger eletrônica para um conjunto amplo de configurações nucleares da molécula de Cl_2 . Através desse procedimento, esses autores conseguiram determinar 46 energias eletrônicas em diferentes distâncias internucleares tanto para o estado fundamental quanto para os 22 estados excitados da molécula de Cl_2 . Para determinar essas energias, foram utilizados cálculos relativísticos de quatro componentes. Posteriormente, Machado (2013) calculou as energias e as constantes espectroscópicas rovibacionais usando as curvas de energia potenciais (CEPs) *ab initio* obtidas por Macedo e De Jong (2008) para os 23 estados.

A molécula de cloro é um dos dez melhores produtos químicos produzidos (por peso bruto) e tem ampla gama de aplicações, como agente de branqueamento para papel, solventes clorados para purificação de água e outros processos químicos, incluindo produtos farmacêuticos (LI; WU; JOHNSON, 1987; MACEDO; DE JONG, 2008). Apesar de sua importância econômica e tecnológica, várias características em seus espectros permanecem obscuras. Assim, continuar investigando tanto as propriedades eletrônicas quanto a dinâmica dessa molécula é de fundamental importância para uma descrição mais acurada. Diante de sua importância em processos atmosféricos e ambientais, bem como a viabilidade de realização de simulações computacionais, neste trabalho determinou-se o tempo de vida da molécula de Cl_2 para o estado fundamental e os 22 estados excitados.

Materiais e métodos

O tempo de vida para a decomposição do sistema molecular aqui estudado será calculado usando a teoria de *Slater* (SLATER, 1939; AQUINO, 2018), que consiste em uma formulação totalmente dinâmica, com uma análise vibracional completa do sistema molecular. A decomposição da molécula ocorre quando a coordenada de interação atinge o limite da energia de dissociação. Dessa forma, a decomposição é basicamente a frequência da própria vibração, e a constante de taxa para este processo é dada por:

$$K(T) = \omega_e e^{\frac{-D_e - E_{0,0}}{RT}}, \quad (1)$$

onde ω_e é a frequência de vibração (constante espectroscópica); D_e representa a energia de dissociação; $E_{0,0}$ é a energia rovibracional do primeiro nível; R é a constante universal dos gases ideais e T é a temperatura absoluta medida em Kelvin. Com isso, o tempo de vida para a decomposição da molécula é fornecido pelo inverso da equação (1), ou seja:

$$\tau(T) = \frac{1}{K(T)} = \frac{1}{\omega_e} \frac{e^{D_e - E_{0,0}}}{RT}. \quad (2)$$

A teoria de *Slater* é aplicável somente em regiões de pressão baixa e intermediária; isso ocorre porque na região de pressão alta, as taxas calculadas são muito menores que os valores medidos experimentalmente. Para realizar as simulações computacionais, implementou-se a equação 2 na linguagem computacional Fortran.

Resultados e discussões

De acordo com a equação 2, para calcular o tempo de vida de cada estado da molécula de Cl_2 , é preciso conhecer sua energia de dissociação (D_e), a constante espectroscópica (ω_e) e o primeiro nível de energia rovibracional ($E_{0,0}$). Neste trabalho, todas as D_e utilizadas foram fornecidas por Macedo e De Jong (2008), enquanto que as ω_e e os $E_{0,0}$, foram fornecidos por Machado *et al* (2012) e Machado (2013). Todos esses parâmetros são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Energia de dissociação (D_e), frequência de vibração (ω_e) e energia rovibracional ($E_{0,0}$) de cada estado eletrônico

Estados	D_e (eV)	ω_e (cm ⁻¹)	$E_{0,0}$ (cm ⁻¹)	Estados	D_e (eV)	ω_e (cm ⁻¹)	$E_{0,0}$ (cm ⁻¹)
X:(1)0 ⁺ g	2,51	559,71	279,50	(3)1u	0,01	23,86	10,35
A':(1)2u	0,39	258	125,77	(3)0+g	0,01	103,36	48,02
A:(1)1u	0,36	258	124,29	(3)1g	0,03	37,32	17,04
B':(1)0 ⁻ u	0,32	251,28	123,88	(2)2g	0,02	30,52	13,65
B: (1)0 ⁺ u	0,42	253,64	122,85	(4)0 ⁺ g	0,01	40,55	19,58
B '' : (2)1 u	0,03	75,2	35,28	(3)0 ⁻ u	0,04	32,27	15,14
(1)2g	0,02	28,38	14,48	(1)3u	0,01	32,34	15,02
a: (1)1g	0,03	39,25	19,83	b':(2)2u	0,02	38	17,59
a :(2)0 ⁻ g	0,01	23,6	10,97	(4)1 u	0,00	0,00	0,00
(1)0 ⁻ g	0,03	50,82	24,63	C:(5)1u	0,02	35,11	16,72
(2)1g	0,04	54,19	26,19	(4)0 ⁻ u	0,01	35,33	16,69
(2)0 ⁻ u	0,00	0,00	0,00	-	-	-	-

Fonte: Autores (2022)

O estado fundamental (X:(1)0g⁺) e os quatro primeiros estados excitados (A':(1)2u, A:(1)1u, B':(1)0⁻u e B:(1)0⁺u) foram bem estudados na literatura (MACHADO *et al.*, 2013; MACEDO; DE JONG, 2008; LE ROY; BERNSTEIN, 1971; HUBER, 1979; ASANO ; YABUSHITA, 2001; KOKH; ALEKSEYEV; BUENKER, 2004), tanto do ponto de vista experimental quanto teórico com vários resultados disponíveis. Para esses estados, tem-se disponível experimentalmente a distância internuclear de equilíbrio (R_e), a energia de dissociação (D_e), as constantes espectroscópicas (ω_e e ω_{ex}) e a constante rotacional de equilíbrio (B_e). Dessa forma, para obter o primeiro nível de energia rovibracional experimental ($E_{0,0}$), recorreu-se a uma equação espectroscópica bem conhecida nessa área de pesquisa

(MACHADO, 2013). 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:

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

Na equação 3, J representa o número quântico rotacional, v representa o número quântico vibracional, ω_e , ω_ex_e , $\omega_e\gamma_e$ e α_e são as constantes espectroscópicas, e B_e é a constante rotacional de equilíbrio. Usando as constantes espectroscópicas experimentais na equação 3, é possível obter o $E_{0,0}$ experimental de cada estado eletrônico. De acordo com Machado (2013) as constantes $\omega_e\gamma_e$ e α_e , são da ordem de 10^0 e 10^{-3} respectivamente, ou seja, elas quase não contribuem para o primeiro nível de energia rovibracional. Dessa forma, usou-se apenas as constantes ω_e e ω_ex_e para determinar o $E_{0,0}$ experimental de cada estado eletrônico. A Tabela 2 mostra o $E_{0,0}$ experimental do estado fundamental e dos quatro primeiros estados excitados, além da energia de dissociação.

Tabela 2 – Energia de dissociação (D_e), frequência de vibração (ω_e) e energia rovibracional ($E_{0,0}$) experimentais de cada estado eletrônico

Estados	D_e (eV)	ω_e (cm ⁻¹)	ω_ex_e (cm ⁻¹)	$E_{0,0}$ (cm ⁻¹)
X:(1)0 ⁺ g	2,51 ^a	559,71 ^b	2,70 ^b	299,18
A':(1)2u	0,39 ^c	258 ^c	5,46 ^c	127,635
A:(1)1u	0,31 ^d	265 ^f	5,14 ^f	131,285
B':(1)0 <u>-</u> u	0,31 ^g	253 ^g	5,76 ^g	125,06
B:(1)0 ⁺ u	0,42 ^h	255,38 ^h	4,59 ^h	126,55

^aLE ROY; BERNSTEIN, 1971.

^fISHIWATA; ISHIGURO; OBI, 1991.

^bHUBER, 1979.

^gISHIWATA; KASAI; OBI, 1991.

^cTELLINGHUISEN *et al.*, 1988.

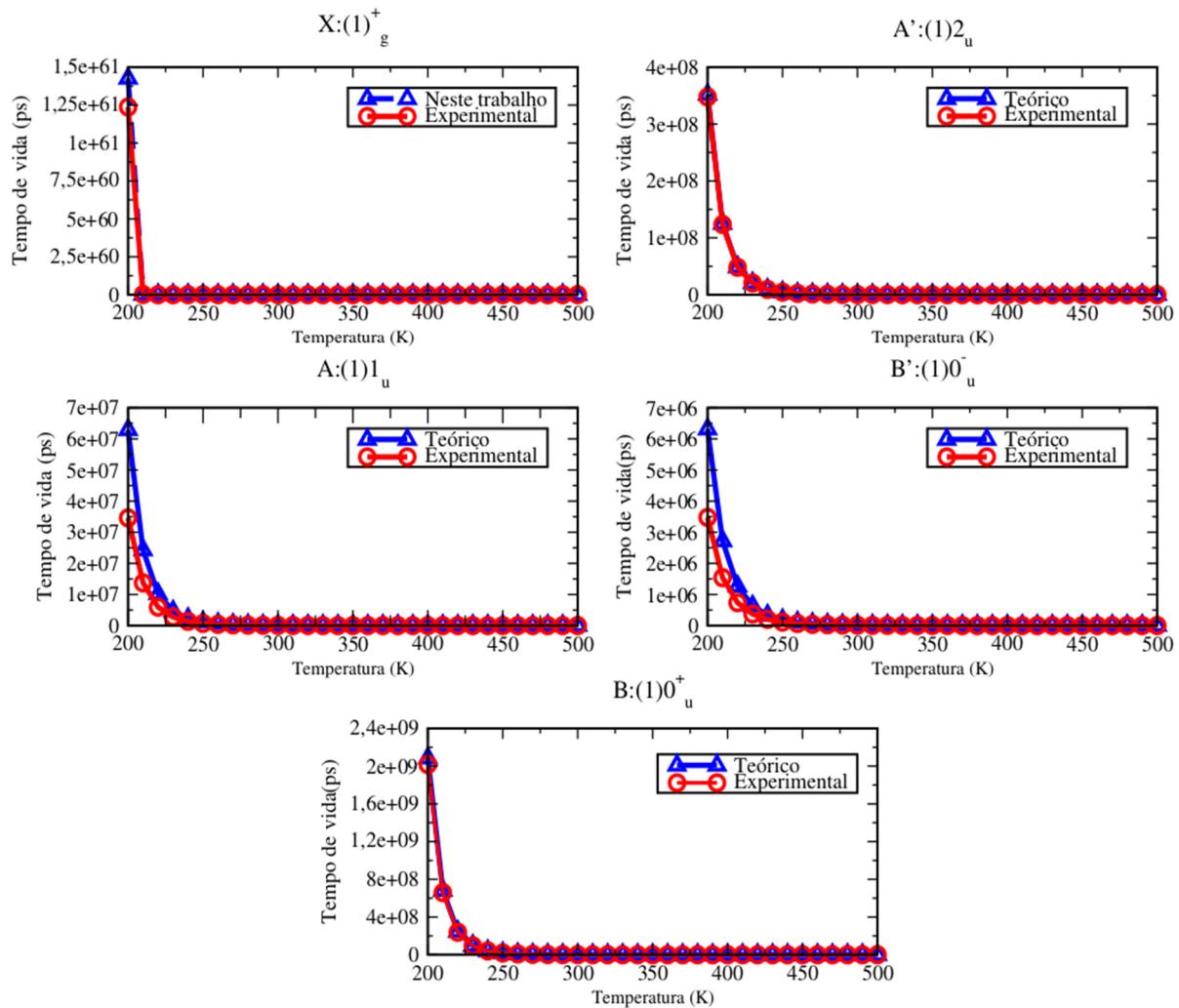
^hKOKH, 2004.

^dASANO; YABUSHITA, 2001.

Fonte: Autores (2022)

A Figura 1, mostra o tempo de vida determinado neste trabalho e também o tempo de vida encontrado a partir dos parâmetros experimentais (disponibilizados na Tabela 2) dos estados X:(1)0g⁺, A':(1)2u, A:(1)1u, B':(1)0-u e B:(1)0⁺u. Observa-se que o estado fundamental e os quatro primeiros estados excitados da molécula de cloro possuem tempo de vida extremamente grande, uma vez que para um complexo ser considerado estável seu tempo de vida precisa ser maior que 1 picosegundo (WOLFGANG, 1970). Pode-se notar que o tempo de vida aqui determinado está em boa acordância com o tempo de vida experimental (obtido a partir dos dados da Tabela 2), principalmente para os estados X:(1)0g⁺, A':(1)2u e B:(1)0⁺u. Para os estados X:(1)0g⁺ e A':(1)2u, o D_e e ω_e experimental e teórico são idênticos (ver Tabelas 1 e 2), enquanto a diferença do primeiro nível de energia rovibracional é de 19,68 cm⁻¹ e 1,87 cm⁻¹, respectivamente. Para o estado B:(1)0⁺u, a energia de dissociação experimental e teórica coincidem, mas o ω_e e $E_{0,0}$ não, mesmo estando próximos. A energia de dissociação dos estados A:(1)1u e B':(1)0-u experimental e teórica não coincidem, consequentemente, as constantes espectroscópicas e o $E_{0,0}$ também diferem; portanto, é esperado que os tempos de vida calculados para esses estados eletrônicos sejam levemente diferentes, conforme mostra a Figura 1.

Figura 1 – Tempo de vida dos estados X:(1)0g⁺, A':(1)2u, A:(1)1u, B':(1)0-u e B:(1)0+u



Fonte: Autores (2022)

Como já mencionado, o tempo de vida dos cinco primeiros estados eletrônicos da molécula de cloro são suficientes para indicar sua estabilidade; esse fato pode ser melhor observado através das Tabelas 3 e 4. Através dessas tabelas é possível inferir que a molécula de Cl₂ nos estados eletrônicos X:(1)0g⁺, A':(1)2u, A:(1)1u, B':(1)0-u e B:(1)0+u, permanece ligada para temperaturas elevadas (iguais ou maiores a 500 K). De maneira mais específica, em 500 K, o tempo de vida dos estados X:(1)0g⁺ e A':(1)2u é de $5,33 \times 10^{23}$ e $5,04 \times 10^{23}$ picosegundos, respectivamente. Os outros três estados eletrônicos possuem tempos de vida bem menores em 500 K quando comparados com os dois primeiros, mas todos ainda estão acima de 100 picosegundos.

Macedo e De Jong (2008) conseguiram determinar as energias eletrônicas *ab initio* para o estado eletrônico fundamental e 22 estados eletrônicos excitados do sistema molecular Cl₂. No entanto, os estados eletrônicos (2)0-u e (4)1u apresentaram um poço de profundidade nula (De = 0,00 hartree), ou seja, isso indica que a molécula não se encontra em um estado ligado; portanto é impossível resolver a Equação de Schrödinger Nuclear através do método da representação da variável discreta (DVR, do inglês: *Discrete Variable Representation*) para determinar o E_{0,0} desses dois estados (MACHADO, 2013).

Tabela 3 – Tempo de vida dos estados X:(1)0g⁺, A':(1)2u e A:(1)1u em picosegundos (ps) em função da temperatura (K)

Temperatura	X:(1)0 ⁺ g		A':(1)2u		A:(1)1u	
	Neste trabalho	Experimental*	Neste trabalho	Experimental*	Neste trabalho	Experimental*
200	1,43 x 10 ⁶¹	1,24 x 10 ⁶¹	3,52 x 10 ⁰⁸	3,47 x 10 ⁰⁸	6,29 x 10 ⁰⁷	3,18 x 10 ⁰⁶
210	1,53 x 10 ⁵⁸	1,33 x 10 ⁵⁸	1,25 x 10 ⁰⁸	1,24 x 10 ⁰⁸	2,43 x 10 ⁰⁷	1,41 x 10 ⁰⁶
220	3,04 x 10 ⁵⁵	2,68 x 10 ⁵⁵	4,89 x 10 ⁰⁷	4,83 x 10 ⁰⁷	1,02 x 10 ⁰⁷	6,74 x 10 ⁰⁵
230	1,04 x 10 ⁵³	9,21 x 10 ⁵²	2,07 x 10 ⁰⁷	2,05 x 10 ⁰⁷	4,63 x 10 ⁰⁶	3,44 x 10 ⁰⁵
240	5,72 x 10 ⁵⁰	5,09 x 10 ⁵⁰	9,42 x 10 ⁰⁶	9,32 x 10 ⁰⁶	2,25 x 10 ⁰⁶	1,85 x 10 ⁰⁵
250	4,77 x 10 ⁴⁸	4,26 x 10 ⁴⁸	4,57 x 10 ⁰⁶	4,52 x 10 ⁰⁶	1,15 x 10 ⁰⁶	1,05 x 10 ⁰⁵
260	5,74 x 10 ⁴⁶	5,15 x 10 ⁴⁶	2,34 x 10 ⁰⁶	2,32 x 10 ⁰⁶	6,23 x 10 ⁰⁵	6,22 x 10 ⁰⁴
270	9,59 x 10 ⁴⁴	8,64 x 10 ⁴⁴	1,26 x 10 ⁰⁶	1,25 x 10 ⁰⁶	3,53 x 10 ⁰⁵	3,83 x 10 ⁰⁴
280	2,15 x 10 ⁴³	1,94 x 10 ⁴³	7,09 x 10 ⁰⁵	7,03 x 10 ⁰⁵	2,08 x 10 ⁰⁵	2,44 x 10 ⁰⁴
290	6,24 x 10 ⁴¹	5,66 x 10 ⁴¹	4,15 x 10 ⁰⁵	4,12 x 10 ⁰⁵	1,27 x 10 ⁰⁵	1,60 x 10 ⁰⁴
300	2,30 x 10 ⁴⁰	2,09 x 10 ⁴⁰	2,52 x 10 ⁰⁵	2,50 x 10 ⁰⁵	8,02 x 10 ⁰⁴	1,08 x 10 ⁰⁴
310	1,05 x 10 ³⁹	9,55 x 10 ³⁸	1,58 x 10 ⁰⁵	1,57 x 10 ⁰⁵	5,22 x 10 ⁰⁴	7,50 x 10 ⁰³
320	5,78 x 10 ³⁷	5,29 x 10 ³⁷	1,02 x 10 ⁰⁵	1,01 x 10 ⁰⁵	3,49 x 10 ⁰⁴	5,32 x 10 ⁰³
330	3,81 x 10 ³⁶	3,49 x 10 ³⁶	6,76 x 10 ⁰⁴	6,70 x 10 ⁰⁴	2,39 x 10 ⁰⁴	3,85 x 10 ⁰³
340	2,94 x 10 ³⁵	2,71 x 10 ³⁵	4,59 x 10 ⁰⁴	4,55 x 10 ⁰⁴	1,67 x 10 ⁰⁴	2,84 x 10 ⁰³
350	2,63 x 10 ³⁴	2,43 x 10 ³⁴	3,18 x 10 ⁰⁴	3,16 x 10 ⁰⁴	1,19 x 10 ⁰⁴	2,14 x 10 ⁰³
360	2,69 x 10 ³³	2,49 x 10 ³³	2,26 x 10 ⁰⁴	2,24 x 10 ⁰⁴	8,69 x 10 ⁰³	1,63 x 10 ⁰³
370	3,12 x 10 ³²	2,89 x 10 ³²	1,63 x 10 ⁰⁴	1,62 x 10 ⁰⁴	6,44 x 10 ⁰³	1,26 x 10 ⁰³
380	4,04 x 10 ³¹	3,75 x 10 ³¹	1,20 x 10 ⁰⁴	1,19 x 10 ⁰⁴	4,85 x 10 ⁰³	9,90 x 10 ⁰²
390	5,81 x 10 ³⁰	5,41 x 10 ³⁰	8,91 x 10 ⁰³	8,85 x 10 ⁰³	3,70 x 10 ⁰³	7,87 x 10 ⁰²
400	9,22 x 10 ²⁹	8,59 x 10 ²⁹	6,75 x 10 ⁰³	6,70 x 10 ⁰³	2,86 x 10 ⁰³	6,32 x 10 ⁰²
410	1,60 x 10 ²⁹	1,49 x 10 ²⁹	5,18 x 10 ⁰³	5,14 x 10 ⁰³	2,24 x 10 ⁰³	5,14 x 10 ⁰²
420	3,02 x 10 ²⁸	2,82 x 10 ²⁸	4,02 x 10 ⁰³	4,00 x 10 ⁰³	1,78 x 10 ⁰³	4,21 x 10 ⁰²
430	6,15 x 10 ²⁷	5,76 x 10 ²⁷	3,16 x 10 ⁰³	3,14 x 10 ⁰³	1,43 x 10 ⁰³	3,49 x 10 ⁰²
440	1,35 x 10 ²⁷	1,26 x 10 ²⁷	2,51 x 10 ⁰³	2,50 x 10 ⁰³	1,15 x 10 ⁰³	2,91 x 10 ⁰²
450	3,16 x 10 ²⁶	2,96 x 10 ²⁶	2,02 x 10 ⁰³	2,01 x 10 ⁰³	9,43 x 10 ⁰²	2,45 x 10 ⁰²
460	7,88 x 10 ²⁵	7,41 x 10 ²⁵	1,64 x 10 ⁰³	1,63 x 10 ⁰³	7,77 x 10 ⁰²	2,08 x 10 ⁰²
470	2,09 x 10 ²⁵	1,96 x 10 ²⁵	1,34 x 10 ⁰³	1,33 x 10 ⁰³	6,46 x 10 ⁰²	1,78 x 10 ⁰²
480	5,84 x 10 ²⁴	5,51 x 10 ²⁴	1,10 x 10 ⁰³	1,10 x 10 ⁰³	5,41 x 10 ⁰²	1,53 x 10 ⁰²
490	1,72 x 10 ²⁴	1,63 x 10 ²⁴	9,18 x 10 ⁰²	9,12 x 10 ⁰²	4,56 x 10 ⁰²	1,32 x 10 ⁰²
500	5,33 x 10 ²³	5,04 x 10 ²³	7,68 x 10 ⁰²	7,64 x 10 ⁰²	3,88 x 10 ⁰²	1,15 x 10 ⁰²

* Dados obtidos com os parâmetros da Tabela 2 e a equação 3.

Fonte: Autores (2022)

Tabela 4 – Tempo de vida dos estados B':(1)0⁻u e B:(1)0⁺u em picosegundos (ps) em função da temperatura (K)

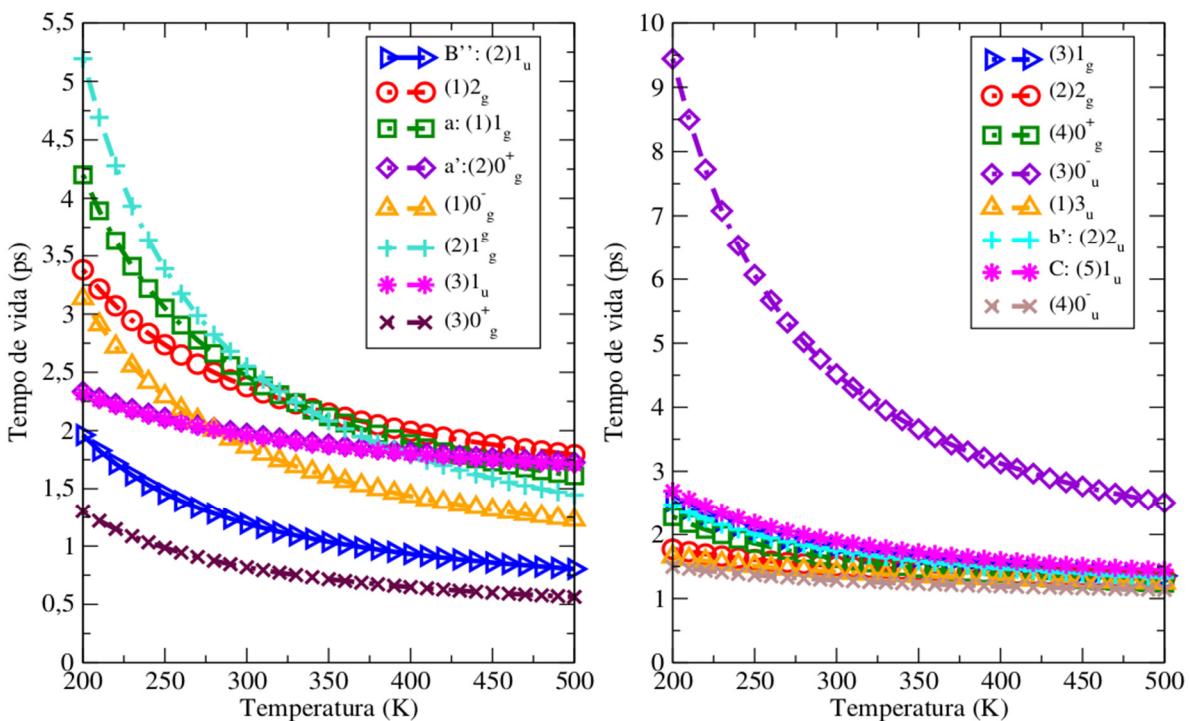
Temperatura	B':(1)0 ⁻ u		B:(1)0 ⁺ u	
	Neste trabalho	Experimental*	Neste trabalho*	Experimental*
200	6,31 x 10 ⁰⁶	3,48 x 10 ⁰⁶	2,09 x 10 ⁰⁹	2,02 x 10 ⁰⁹
210	2,72 x 10 ⁰⁶	1,54 x 10 ⁰⁶	6,81 x 10 ⁰⁸	6,60 x 10 ⁰⁸
220	1,27 x 10 ⁰⁶	7,36 x 10 ⁰⁵	2,47 x 10 ⁰⁸	2,39 x 10 ⁰⁸
230	6,29 x 10 ⁰⁵	3,74 x 10 ⁰⁵	9,74 x 10 ⁰⁷	9,46 x 10 ⁰⁷
240	3,32 x 10 ⁰⁵	2,02 x 10 ⁰⁵	4,16 x 10 ⁰⁷	4,04 x 10 ⁰⁷
250	1,84 x 10 ⁰⁵	1,14 x 10 ⁰⁵	1,90 x 10 ⁰⁷	1,85 x 10 ⁰⁷
260	1,07 x 10 ⁰⁵	6,74 x 10 ⁰⁴	9,23 x 10 ⁰⁶	8,98 x 10 ⁰⁶
270	6,46 x 10 ⁰⁴	4,14 x 10 ⁰⁴	4,73 x 10 ⁰⁶	4,60 x 10 ⁰⁶
280	4,04 x 10 ⁰⁴	2,64 x 10 ⁰⁴	2,54 x 10 ⁰⁶	2,48 x 10 ⁰⁶
290	2,62 x 10 ⁰⁴	1,73 x 10 ⁰⁴	1,42 x 10 ⁰⁶	1,39 x 10 ⁰⁶
300	1,74 x 10 ⁰⁴	1,17 x 10 ⁰⁴	8,30 x 10 ⁰⁵	8,10 x 10 ⁰⁵
310	1,19 x 10 ⁰⁴	8,09 x 10 ⁰³	5,01 x 10 ⁰⁵	4,89 x 10 ⁰⁵

320	$8,35 \times 10^03$	$5,73 \times 10^03$	$3,12 \times 10^05$	$3,05 \times 10^05$
330	$5,97 \times 10^03$	$4,15 \times 10^03$	$2,00 \times 10^05$	$1,95 \times 10^05$
340	$4,36 \times 10^03$	$3,06 \times 10^03$	$1,32 \times 10^05$	$1,29 \times 10^05$
350	$3,24 \times 10^03$	$2,30 \times 10^03$	$8,86 \times 10^04$	$8,67 \times 10^04$
360	$2,45 \times 10^03$	$1,75 \times 10^03$	$6,11 \times 10^04$	$5,98 \times 10^04$
370	$1,88 \times 10^03$	$1,35 \times 10^03$	$4,29 \times 10^04$	$4,20 \times 10^04$
380	$1,46 \times 10^03$	$1,06 \times 10^03$	$3,07 \times 10^04$	$3,01 \times 10^04$
390	$1,15 \times 10^03$	$8,43 \times 10^02$	$2,24 \times 10^04$	$2,19 \times 10^04$
400	$9,16 \times 10^02$	$6,77 \times 10^02$	$1,66 \times 10^04$	$1,62 \times 10^04$
410	$7,38 \times 10^02$	$5,50 \times 10^02$	$1,24 \times 10^04$	$1,22 \times 10^04$
420	$6,01 \times 10^02$	$4,51 \times 10^02$	$9,47 \times 10^03$	$9,28 \times 10^03$
430	$4,94 \times 10^02$	$3,73 \times 10^02$	$7,30 \times 10^03$	$7,16 \times 10^03$
440	$4,10 \times 10^02$	$3,11 \times 10^02$	$5,69 \times 10^03$	$5,59 \times 10^03$
450	$3,43 \times 10^02$	$2,62 \times 10^02$	$4,49 \times 10^03$	$4,41 \times 10^03$
460	$2,89 \times 10^02$	$2,22 \times 10^02$	$3,58 \times 10^03$	$3,51 \times 10^03$
470	$2,46 \times 10^02$	$1,90 \times 10^02$	$2,88 \times 10^03$	$2,83 \times 10^03$
480	$2,10 \times 10^02$	$1,63 \times 10^02$	$2,34 \times 10^03$	$2,30 \times 10^03$
490	$1,81 \times 10^02$	$1,41 \times 10^02$	$1,92 \times 10^03$	$1,88 \times 10^03$
500	$1,56 \times 10^02$	$1,23 \times 10^02$	$1,58 \times 10^03$	$1,55 \times 10^03$

* Dados obtidos com os parâmetros da Tabela 2 e a equação 3.

Fonte: Autores (2022)

Figura 2 – Tempo de vida dos estados $B'':(2)1_u$, $(1)2_g$, $a:(1)1_g$, $a'':(2)0g^+$, $(1)0g^-$, $(2)1g^g$, $(3)1_u$, $(3)0g^+$, $(3)1g$, $(2)2g$, $(4)0g^+$, $(3)0u^-$, $(1)3_u$, $b'':(2)2_u$, C: $(5)1_u$ e $(4)0u^-$



Fonte: Autores (2022)

A Figura 2 mostra o tempo de vida para os demais estados eletrônicos da molécula de Cl₂. Nota-se que o tempo de vida desses estados são menores quando comparados com os cinco primeiros estados; no entanto, todos são estáveis na faixa de temperatura considerada, exceto os estados $(3)0g^+$ e $B'':(2)1_u$ que são estáveis até 240 K e 360 K, respectivamente. Esse fato

reforça porque o cloro molecular é amplamente explorado pelas indústrias, uma vez que é uma das poucas moléculas diatômicas que existe sob condições naturais.

Considerações finais

Neste trabalho, calculou-se o tempo de vida do estado fundamental e 20 estados eletrônicos excitados do sistema molecular Cl₂. Dos 23 estados eletrônicos possíveis para essa molécula, não foi possível calcular o tempo de vida para os estados (2)0⁻u e (4)1u, uma vez que ambos possuem energia de dissociação nula. Verificou-se, que os estados eletrônicos X:(1)0g⁺, A':(1)2u, A:(1)1u, B':(1)0-u e B:(1)0⁺u, permanecem ligados para temperaturas elevadas, iguais ou maiores a 500 K. Observou-se que os estados (3)0g⁺ e B'':(2)¹u só são estáveis até 240 K e 360 K, respectivamente. Os demais estados são todos estáveis na faixa de temperatura entre 200 e 500 K. Este estudo pode ajudar na compreensão da dinâmica rovibracional dos estados excitados da molécula de cloro, bem como pode auxiliar a investigação de sistemas moleculares de complexidade crescente.

Como perspectivas, pretende-se aplicar a mesma metodologia usada nesse trabalho para determinar o tempo de vida de sistemas moleculares *van der Waals*, como o sistema formado pelo íons de potássio e cloro (K⁺-Cl⁻), que possuem vários níveis de energias rovibracionais dentro do poço de potencial.

Referências

- AQUINO, A. B. M. de. *et al.* Krypton-methanol spectroscopic study: Assessment of the complexation dynamics and the role of the van der Waals interaction. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Kidlington, v. 205, p. 179-185, 2018.
- ASANO, Y.; YABUSHITA, S. Theoretical Study on the Nonadiabatic Transitions in the Photodissociation Processes of Cl₂. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 105, n. 43, p. 9873-9882, 2001.
- EVANS, R. B. Chlorine: state of the art. **Lung**, London, v. 183, n. 3, p. 151-167, 2005.
- FAN, Q. *et al.* Analytical potential energy functions for some interhalogen diatomic electronic states. **The European Physical Journal D**, [S. l.], v. 69, n. 1, p. 1-6, 2015.
- HUBER, KP. Constants of diatomic molecules. **Molecular Spectra and Molecular Structure**, New York, v. 4, p. 146-291, 1979.
- ISHIWATA, T.; ISHIGURO, A.; OBI, K. Optical-optical double resonance spectroscopy of Cl₂: Analysis of the A3Π (1u)-X1Σg+ system. **Journal of Molecular Spectroscopy**, [S. l.], v. 147, n. 2, p. 300-320, 1991.
- ISHIWATA, T.; KASAI, Y.; OBI, K. Optical-optical double resonance spectroscopy of Cl₂: First observation and analysis of the 0- g (3 P 1) ion-pair state and the lower-lying B'3Π (0-u) valence state. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 95, n. 1, p. 60-65, 1991.
- KOKH, D. B.; ALEKSEYEV, A. B.; BUENKER, R. J. Theoretical study of the UV photodissociation of Cl₂: Potentials, transition moments, extinction coefficients, and Cl*/Cl branching ratio. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 120, n. 24, p. 11549-11556, 2004.

LEAL, L. A. **Quiralidade, superfície de energia potencial e dinâmica de complexos envolvendo H₂O₂+ gases nobres.** 2015. vii, 139 f., il. Tese (Doutorado em Física)—Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

LE ROY, R. J.; BERNSTEIN, R. B. Dissociation energies and long-range potentials of diatomic molecules from vibrational spacings: The halogens. **Journal of Molecular Spectroscopy**, [S. l.J, v. 37, n. 1, p. 109-130, 1971.

LI, L.; WU, M.; JOHNSON, P. M. Photodissociation, third harmonic interferences, polarization effects, and the MPI spectroscopy of chlorine. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 86, n. 3, p. 1131-1135, 1987.

MACEDO, L. G. M. de.; DE JONG, W. A. Fully relativistic calculations on the potential energy surfaces of the lowest 23 states of molecular chlorine. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 128, n. 4, p. 041101, 2008.

MACHADO, D. F. S. **Cálculo das constantes espectroscópicas e energias rovibracionais da molécula de Cl₂ em seus estados eletrônicos fundamental e excitados.** 2013. ix, 92 f., il. Dissertação (Mestrado em Química)—Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

MACHADO, D. F. S. *et al.* Fully relativistic rovibrational energies and spectroscopic constants of the lowest, A':(1) 2 u, A:(1) 1 u, and states of molecular chlorine. **Journal of Molecular Modeling**, [S. l.J, v. 18, n. 9, p. 4343-4348, 2012.

PEYERIMHOFF, S. D.; BUENKER, R. J. Electronically excited and ionized states of the chlorine molecule. **Chemical Physics**, [S. l.J, v. 57, n. 3, p. 279-296, 1981.

SLATER, N. B. The rates of unimolecular reactions in gases. In: Green, B. J. (ed.). **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, Oxford, Cambridge University Press, 1939. p. 56-69.

TELLINGHUISEN, P. C. *et al.* The D'→ A' transition in Cl₂. **Journal of Molecular Spectroscopy**, [S. l.J, v. 128, n. 1, p. 268-277, 1988.

TUCKETT, R. P.; PEYERIMHOFF, S. D. The $\bar{\Lambda}2\Pi_u \rightarrow \bar{X}2\Pi_g$ electronic emission spectrum of the Cl₂₊ molecular cation. **Chemical Physics**, [S. l.J, v. 83, n. 1-2, p. 203-213, 1984.

WOLFGANG, R. Energy and chemical reaction. ii. intermediate complexes vs. direct mechanisms. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 3, n. 2, p. 48-54, 1970.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPEMA, pela bolsa de iniciação científica e ao IFMA pela oportunidade de desenvolvimento do trabalho.