

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

TESE DE MESTRADO

"REAÇÃO FOTOQUÍMICA DA SACAROSE NO ESTADO SÓLIDO,
INDUZIDA POR LASER DE CO₂"

JOÃO BARROS VALIM

Orientador: Prof.Dr.CHHIU-TSU LIN



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Biblioteca

CAMPINAS - S.P.

1 9 8 0

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

À Dona Ernestina,

minha mãe.

À

Yara.

Agradecimentos

- Ao Prof.Dr.Chhiu-Tsu Lin por sua orientação, amizade e pela confiança em mim despositada, que me estimularam no desenvolvimento deste trabalho.
- Aos elementos do grupo de Fotoquímica, em especial ao Sr. Celso A.Bertran, pela cooperação, apoio e valiosas discussões que em muito facilitaram este trabalho.
- Ao Instituto de Química da Unicamp, pelas facilidades concedidas.
- Ao Departamento de Química da F.F.C.L. de Ribeirão Preto - USP, pela oportunidade de continuação deste trabalho.
- Ao CNEN-CTA projeto nº 103092/74 e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo projeto, nº 74/1334, pelo apoio financeiro.
- Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela concessão de bolsa de estudos e auxílio financeiro.
- Aos amigos José de Alencar, João Alvares, José Augusto, André, Alberto, Benício e Simone pela convivência e incentivo.
- Aos técnicos do Instituto de Química da Unicamp, em especial

aos Srs.Carlos Feliciano Rodrigues e Luiz Euclides Fontana pelos trabalhos de vidraria.

- A Srta.Maria Thereza Rodrigues pela dedicação no trabalho de datilografia.

Agradecimento Póstumo

- Ao Prof.Dr.Sergio da Silva Porto, precursor do estudo de química com laser na Unicamp.

ÍNDICE

	página
I. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
I.1. Dissociação Molecular Multifotônica.....	1
I.2. Reações unimoleculares induzidas por laser...	8
I.3. Relaxação Vibracional em Matrizes.....	20
I.4. Tratamento de quase equilíbrio para os proces sos de relaxação e transferência de energia na fase gasosa.....	33
I.5. Considerações Gerais.....	43
I.6. Objetivos.....	45
II. EXPERIMENTAL.....	47
II.1. Sistema de Vácuo.....	47
II.2. Celas para irradiação e espectros no infra vermelho.....	49
II.3. Fontes de ativação.....	54
II.3.1. Laser de CO ₂	54
II.3.2. Fonte de descarga elétrica de alta vtagem.....	58
II.3.3. Fonte de Calor.....	60
II.4. Reagentes.....	61
III. RESULTADOS.....	63

	página
III.1. Sacarose pura em vácuo.....	63
III.1.1. Excitação por laser de CO ₂	63
III.1.2. Excitação por descarga elétrica pulsada.....	67
III.1.3. Ativação térmica.....	68
III.2. Sacarose com amônia.....	72
III.2.1. Excitação por laser de CO ₂ -linha P(24).....	72
III.2.2. Excitação por laser de CO ₂ -linha P(28).....	73
III.2.3. Excitação por laser de CO ₂ -linha P(32).....	75
III.2.4. Excitação por descarga elétrica pulsada.....	77
III.2.5. Ativação Térmica.....	79
III.3. Metanol com Amônia.....	83
III.3.1. Excitação por laser de CO ₂ -linha P(24).....	84
III.3.2. Excitação por laser de CO ₂ -linha P(28).....	84
III.3.3. Excitação por laser de CO ₂ -linha P(32).....	86
III.3.4. Excitação por descarga elétrica pulsada.....	89
III.3.5. Ativação térmica.....	91
III.4. Metanol Puro.....	91

III.4.1. Excitação por descarga elétrica pulsada.....	91
III.4.2. Ativação térmica.....	94
III.5. Amônia Pura.....	94
III.5.1. Excitação por descarga elétrica pulsada.....	94
III.5.2. Ativação térmica.....	97
IV. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO.....	98
IV.1. Absorção multifotônica pela sacarose.....	99
IV.2. Especificidade na dissociação da sacarose...	101
IV.3. Efeito da adição de amônia.....	105
IV.4. Verificação da absorção seletiva.....	107
IV.5. Conclusões.....	108
V. ESTUDOS FUTUROS.....	109
V.1. Excitação de moléculas com estrutura apropriada.	109
V.2. Excitação com laser a baixas temperaturas.....	111
V.3. Estudos de luminescência.....	112
V.4. Elaboração de um modelo para a reação em liga ção específica.....	113
VI. SUMÁRIO.....	115
ABSTRACTS.....	118
VII. BIBLIOGRAFIA.....	120

I. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Dissociação Molecular Multifotônica

Até o advento dos lasers de alta potência na região do infravermelho, os estados vibracionais altamente excitados só eram alcançados por aquecimento térmico em situação de equilíbrio, ativação química ou excitação eletrônica.

Os lasers de CO_2 , com pulsos muito curtos e de alta densidade de potência, permitem a evolução de população para os níveis vibracionais de mais alta energia, em moléculas poliatômicas, até a dissociação.

Nos últimos anos, tem sido firmemente estabelecido, que muitas moléculas politômicas podem absorver energia suficiente de um pulso intenso de laser para que a dissociação ocorra.

A questão de como a absorção de muitos fótons ocorre em moléculas poliatômicas é um assunto que tem sido muito discutido, com o aparecimento de várias teorias na tentativa de explicar o processo.

Essas teorias (1) se baseiam nas informações obtidas dos resultados experimentais, que podem ser resumidos em:

- a) Existe um limite mínimo de potência necessária para que se observe a fotofragmentação, sendo que a dependência da potência no rendimento dos produtos se torna muito fraca a partir de um limite superior, onde ocorre o efeito de saturação do campo.
- b) A fotodissociação é isotopicamente seletiva.
- d) O fator de enriquecimento isotópico e o rendimento da dissociação dependem fracamente da frequência do laser, como no caso da molécula de hexafluoreto de enxofre.
- e) Para a molécula de hexafluoreto de enxofre, o fator de enriquecimento isotópico é função linear do número de pulsos.
- f) Numa mistura de hexafluoreto de enxofre com hidrogênio, o aumento da pressão total resulta numa sensível diminuição do fator de enriquecimento isotópico.
- g) Em alguns casos a fotodissociação foi observada na ausência de colisões.
- h) Em algumas moléculas a fotofragmentação produz fragmentos no estado fundamental, enquanto que numa variedade de outras moléculas foram observados produtos eletronicamente excitados.
- i) Os fotofragmentos produzidos por um pulso de alta potência diferem, em alguns casos, daqueles obtidos da dissociação por um fóton.

Destas informações pode-se ter evidências de que a fotodissociação ocorre por um processo multifotônico de alta ordem e que a reação seletiva, induzida por laser, pode ser afetada por processos de transferência de energia vibracional-vibracional a altas pressões.

Pode-se deduzir ainda dos fatos experimentais que pode ocorrer absorção multifotônica em uma molécula isolada. Estas informações ajudam na elucidação da natureza dos canais de decaimento não radiativo.

Quando, na ausência de colisões, os fragmentos são produzidos no estado fundamental, um mecanismo possível envolve a predissociação vibracional ou rotacional numa única superfície de potencial.

Se por outro lado os fragmentos formados são eletronicamente excitados, estes são provenientes da fotodissociação direta ou predissociação eletrônica, em uma superfície de potencial eletronicamente excitada por absorção multifotônica.

Dos modelos que surgiram para explicar a absorção multifotônica os três mais importantes, pois englobam a fotodecomposição de uma molécula livre de colisões, estão esquematizados através de diagramas de níveis de energia na figura 1.

Estes três modelos têm em comum a descrição do acoplamento radiativo na primeira região do diagrama de energia, os níveis discretos, onde o efeito do campo que induz mudanças dinâmicas dos estados compensa o efeito da anarmonicidade.

O modelo quase diatômico de Mukamel e Jortner (2) considera que os efeitos de acoplamento intramolecular dos níveis de energia e a relaxação intramolecular são negligenciáveis, comparados com a velocidade de dissociação. Por outro lado os efeitos de anarmonicidade são importantes em todas as regiões do diagrama de níveis de energia, sendo então necessário um campo de alta intensidade para compensar estes efeitos, pre

valecendo o acoplamento quase ressonante da radiação apenas entre níveis adjacentes.

De acordo com este modelo, a última região do diagrama de energia, por ser metaestável, leva à dissociação. Esta região é alcançada através de acoplamento radiativo entre níveis de energia e são previstos produtos de dissociação no estado fundamental.

O outro modelo, mais completo, de Mukamel e Jortner (1) também considera de pouca importância a relaxação intramolecular na segunda região do diagrama de níveis de energia, sendo que nenhuma redistribuição de energia ocorre nesta etapa.

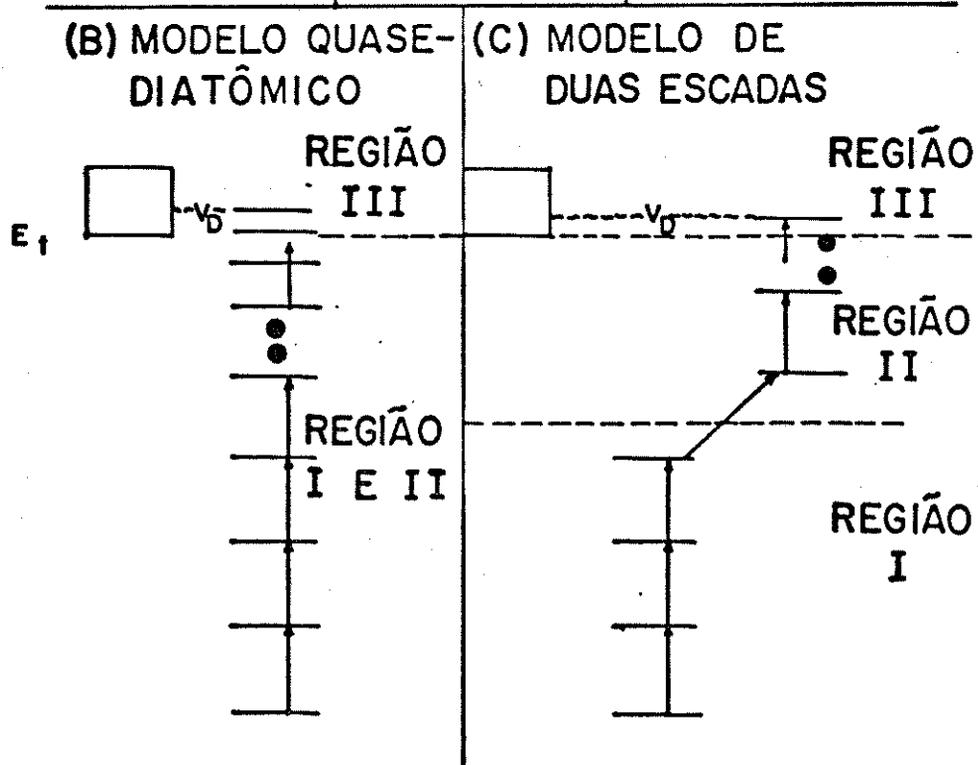
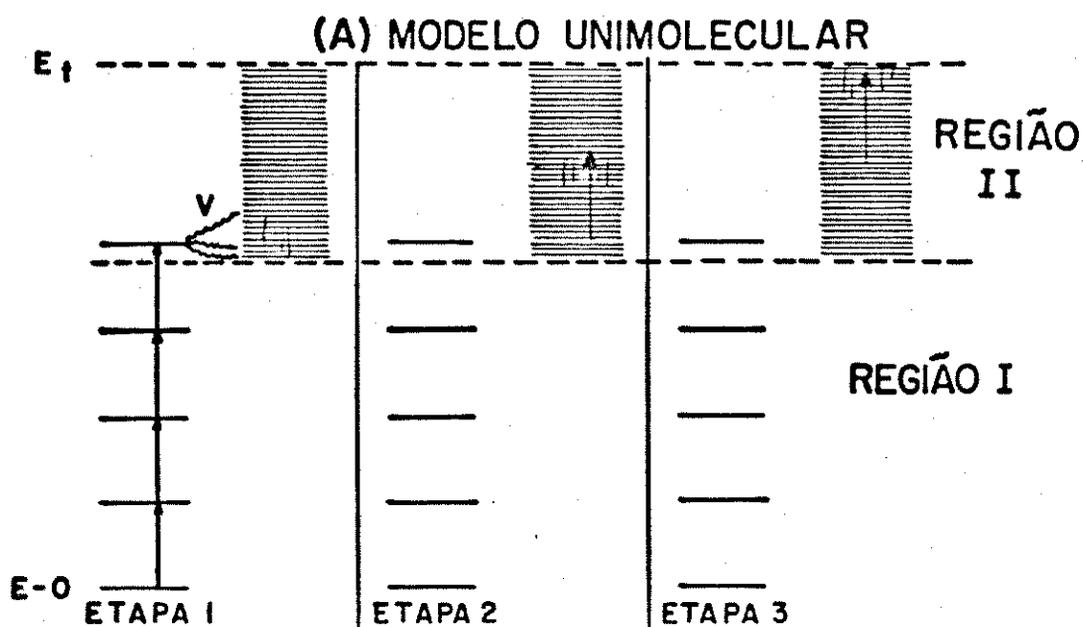
No entanto, este modelo trata a segunda região dos níveis de energia como sendo uma mistura de níveis resultantes do acoplamento intraestado por termos anarmônicos de alta ordem. Nesta região os níveis perdem sua identidade, apresentando uma densidade de estados muito alta, de tal forma que existe sempre um estado em ressonância com o campo da radiação. Esta mistura de níveis então compensa o efeito da anarmonicidade, permitindo que ocorra a absorção multifotônica.

De acordo com este modelo a relaxação intramolecular não é importante, mas o acoplamento ressonante efetivo entre os estados misturados é considerado. A molécula é então excitada por acoplamento quase ressonante entre os níveis discretos da primeira região e por acoplamento ressonante, na segunda e terceira região, entre os estados misturados até alcançar o estado metaestável de dissociação.

Esses autores consideram ainda a mistura interestados entre diferentes configurações eletrônicas por acoplamen

Figura 1: Representação esquemática dos três modelos para foto dissociação multifotônica molecular.

- A) Modelo da decomposição unimolecular de Bloembergen
- B) Modelo quase diatômico de Mukamel e Jortner.
- C) Modelo de duas escadas de Mukamel e Jortner.



to não adiabático, o que pode resultar em excitação multifotônica a níveis eletrônicos mais altos, levando a uma pré-dissociação em fragmentos eletronicamente excitados. Portanto, de acordo com este modelo, os produtos da dissociação podem aparecer tanto no estado fundamental como no excitado e até ser de natureza iônica.

O modelo mais aceito atualmente para a dissociação via absorção multifotônica é o de Bloembergen (3) ou da de composição unimolecular.

Como no caso dos outros dois modelos, o diagrama de níveis de energia é dividido em três regiões. A primeira região de energia mais baixa descrita por níveis discretos, a segunda região com grande densidade de estados descrita por um quase contínuo de níveis e a terceira que é a região de dissociação.

Para elaborar este modelo, escolhe-se uma transição vibracional e considera todos os outros modos como um retículo ou banho térmico (4).

Os graus de liberdade internos da molécula podem ser divididos em sistema e banho térmico. O sistema é constituído pelo modo vibracional ativo no infravermelho e o banho térmico é constituído por todos os outros (N-1) modos. O acoplamento do sistema com o banho térmico é efetuado através de termos anarmônicos no potencial molecular.

De acordo com este modelo, a dissociação por absorção multifotônica ocorre em três etapas. Na primeira etapa a molécula absorve energia do laser pelos níveis discretos de energia em acoplamento quase ressonante, pois os efeitos do cam

po magnético intenso compensam a anarmonicidade. Esta absorção excita a molécula até a segunda região, onde a densidade de estados é muito alta. Na segunda etapa há uma relaxação vibracional e redistribuição de energia por acoplamento anarmônico do sistema com o banho térmico. Desta redistribuição resulta uma temperatura vibracional efetiva. Na terceira etapa esta temperatura vibracional efetiva é subsequentemente aumentada por absorções sucessivas de um em um fóton, até atingir o limite de dissociação.

O ponto principal desta teoria é que em alta densidade de estados, a regra de Enrico Fermi torna-se válida, isto é, as transições podem ser descritas em termos de constantes de velocidades. Neste caso a equação de Schrodinger se reduz a um conjunto de equações de velocidade. Para a validade desta regra, a condição básica é que a velocidade de transição seja intermediária.

Desta forma, mesmo quando a molécula adquire energia suficiente para reagir, a reação não ocorre imediatamente. A molécula tende a vagar no espaço de fase até encontrar uma pequena fração na qual a reação ocorre imediatamente, como é previsto pela teoria de reações unimoleculares RRKM (5).

Através destas considerações chega-se à conclusão de que o rendimento da reação por dissociação multifotônica depende muito mais da fluência de energia que do pico de potência do laser.

Este modelo mostra ser possível aquecer vibracionalmente uma parte da molécula, enquanto o restante da mesma permanece relativamente frio. Para isto é necessário que a velo

cidade de excitação seja maior que a velocidade de relaxação. Além disto quando o pulso do laser é suficientemente rápido, pode-se prevenir reações prematuras. As reações, onde a seletividade é alta, podem ser explicadas de acordo com este modelo, pois a absorção nos níveis discretos é seletiva.

1.2. Reações unimoleculares induzidas por laser

O interesse nas reações fotoquímicas, induzidas por laser, surgiu devido a possibilidade de seu emprego nas separações isotópicas. O outro estímulo foi o fato, já demonstrado, de que muitas reações pouco prováveis por métodos convencionais, poderiam ser realizadas através de ativação por laser.

Por estes motivos tem-se realizado muitas reações induzidas por laser (6), na tentativa de explicar os mecanismos pelos quais estas ocorrem.

Nos últimos tempos o maior interesse tem sido dirigido para o problema da absorção multifotônica de fótons infravermelhos por moléculas poliatômicas, pois o entendimento deste processo facilitará sua aplicação na separação isotópica, assim como abrirá a possibilidade de realização de reações em ligações específicas.

Aqui serão revistas algumas reações unimoleculares, provenientes da ativação com laser, realizadas como intuito de esclarecer certos pontos que ainda não estão muito bem definidos no estudo da absorção multifotônica.

Grunwald e Denver (7) irradiaram trifluoroclorome

tano e triclorofluorometano puros e em presença de hidrogênio, usando um laser pulsado de CO_2 de alta densidade de potência. Os resultados permitiram-lhes propor e explicar um mecanismo de reação diferente para cada um dos compostos irradiados. Neste trabalho os autores propõem um mecanismo de reação por radical livre no caso de trifluoroclorometano e um outro envolvendo a formação de carbeno para o caso do triclorofluorometano. Estes mecanismos são sugeridos e explicados baseando-se em considerações termodinâmicas e nos resultados obtidos da adição de gás hidrogênio a várias pressões em cada um dos casos. A análise de distribuição de energia indicou que o processo primário de dissociação ocorre enquanto a energia de excitação ainda reside no modo vibracional que foi ativado, havendo depois uma rápida conversão desta energia em energia térmica. Desta forma os passos secundários da reação serão essencialmente devidos a alta temperatura. O resfriamento da fase gasosa até a temperatura ambiente ocorreu antes da aplicação do próximo pulso do laser. Assim há um acoplamento entre o processo fotoquímico e térmico, com uma certa especificidade na dissociação.

Depois de terem estudado a decomposição do trifluorofosfinoborano induzida por laser, concluindo que a velocidade de aumento da decomposição era consequência da excitação vibracional e não do aquecimento, Chien e Bauer (8) verificaram que a deuteração deste composto aumentava o fator de decomposição, sendo a velocidade dependente do conteúdo isotópico.

Fotolizando amostras de haletos de alquila como cloretos, brometos e iodetos de isobutila, com laser de CO_2 , Braun e Tsang (9) descobriram, através de análise por cromato

grafia gasosa, que o produto formado inicialmente é o isobutano. O isobutano é formado pela eliminação do haleto de hidrogênio, podendo ser posteriormente fotolisado dando moléculas não equilibradas termicamente com o banho ou com outras moléculas. Isto indica a natureza específica da excitação.

Lin e Ronn (10) estudando os produtos da dissociação do difluorometano através da excitação do estiramento carbono-fluor, propuseram um mecanismo para a reação a alta pressão e outro para o regime de baixas pressões. Estes autores concluíram que embora as informações sobre transferência de energia mostrem que a dissociação na ligação carbono-fluor seja mais reativa, o rompimento da ligação carbono-hidrogênio é favorecido, pois os produtos são preferidos termodinamicamente.

Preses e colaboradores (11) estudando a decomposição unimolecular do octafluorociclobutadieno induzida por laser de CO_2 , estimando a produção do tetrafluoroetileno por processos térmicos através de parâmetros já conhecidos e comparando o rendimento obtido experimentalmente com laser, notaram que o grau de conversão não podia ser explicado apenas por processos térmicos. Além disso observaram uma grande variação na composição isotópica dos reagentes e produtos, donde concluíram que a reação de moléculas vibracionalmente excitadas é responsável por tal decomposição.

Lussier e Steinfeld (12) realizaram a dissociação multifotônica do cloreto de vinila e concluíram que ocorria uma dehidrohalogenação do mesmo, formando acetileno e ácido clorídrico. Observaram também que com a focalização do laser o próprio acetileno é quebrado produzindo diacetileno, carbono e hi

drogênio. A excitação inicial em modos vibracionais diferentes pareceu ser igualmente efetiva na conversão da energia absorvida em reação química. Neste trabalho os autores demonstraram a través dos produtos de reação, que esta não pode ser causada a penas por efeito térmico.

A distribuição de energia vibracional no radical difluorocarbene produzido da dissociação do diclorodifluorometano e dibromodifluorometano foi estudada por King e Stephenson (13), na ausência de colisões, usando fluorescência induzida por laser no ultravioleta para medir a população vibracional inicial. Estas medidas revelaram que a energia é distribuída estatisticamente no produto e que a temperatura vibracional é independente do modo vibracional que foi excitado, sendo dependente apenas da molécula que foi ativada.

Richardson e Setzer (14) irradiando o fluoroetano e trifluoroetano na presença de moléculas que não absorvem e não reagem, com o laser sintonizado na frequência de absorção da molécula padrão, estudaram a dependência da pressão na razão da produção entre o processo fotoquímico e térmico. Encontraram que em pressões abaixo de 1 torr, a razão favorece os produtos de reação diretamente induzida por laser, portanto sem relaxação vibracional. Por outro lado com pressões maiores, o processo de relaxação intermolecular é muito rápido. Então a decomposição térmica das moléculas que não apresentam ressonância com o laser, se torna significativa. Para testar a relaxação intramolecular excitou-se o bromofluoroetano. Neste caso houve um favorecimento na eliminação de brometo de hidrogênio, sendo portanto consistente com a distribuição estatística de energia, an

tes da dissociação, para os modos de menor energia, como é previsto pela teoria RRKM. As moléculas adquirem energia do laser acima do limite de dissociação.

Colussi e colaboradores (15) mediram a razão entre cloreto de hidrogênio e de deutério na decomposição de cloreto de etano deuterado. Usando um laser de CO_2 em condições experimentais diferentes, verificaram que variações na energia, geometria e pressão não apresentavam grande efeito nesta razão, que é concordante com a teoria estatística.

Em trabalhos envolvendo a dissociação multifotônica do etano e etileno fluorados, por laser de CO_2 , Quick e colaboradores (16) detectaram sinais no infravermelho devido ao fluoreto de hidrogênio vibracionalmente excitado, formado na dissociação.

Posteriormente, Quick e outros (17) otimizaram a resposta do detector infravermelho e diminuíram o pulso do laser para medir a velocidade de decomposição unimolecular do 1,1-difluoroetano. Com isto conseguiram detectar a velocidade de dissociação durante o pulso do laser e imediatamente após o término do mesmo, que é de grande utilidade para o estudo de dissociação multifotônica.

Nagai e colaboradores (18) estudaram a reação do trifluorocloroetileno puro e em mistura com hidrogênio ou oxigênio, induzida por laser. Comparando estes resultados com os obtidos nas mesmas condições por ativação térmica e por fotólise ultravioleta, descobriram produtos diferentes para a reação fotoquímica. Com base nos resultados experimentais, estes autores sugeriram que o passo inicial da reação fotoquímica é a dis

sociação unimolecular da ligação carbono-cloro que exige menor energia de ativação para ocorrer.

Herman e colaboradores (19) realizaram a fotólise do trifluorometano deuterado e observaram que a adição de argônio aumentava a dissociação por pulso, até um limite de saturação da pressão do gás inerte. Neste trabalho os autores propõem um mecanismo de dissociação para o trifluorometano deuterado obtendo como principal produto de reação o tetrafluoroetileno e discutem o efeito da fluência de energia e intensidade do laser. O aumento na dissociação, por adição do gás inerte, é atribuído a relaxação rotacional. Comparando os resultados obtidos da dissociação da espécie deuterada e não deuterada, sugerem o uso do trifluorometano para separação isotópica do deutério.

A dissociação do hexafluoreto de enxofre excitado por laser de CO_2 de alta potência e a seletividade desta reação tem sido estudados por vários autores, principalmente com a finalidade de elucidação do mecanismo envolvido (20-21).

Em publicação mais recente Ambartzumian e Letokov (22) explicam vários pontos a respeito da dissociação multifotônica do hexafluoreto de enxofre e tricloreto de boro, mostrando que a seletividade da dissociação é o processo mais importante no enriquecimento isotópico.

Um grupo de pesquisa, com a colaboração do Prof. Flynn (23), estudou a dissociação do hexafluoreto de enxofre em presença de hidrogênio ou hidrocarbonetos. Foi medido a luminescência do fluoreto de hidrogênio produzido, cujas moléculas se encontravam vibracionalmente excitadas. Dos resultados experi

mentais foi concluído que o passo determinante do processo é o deslocamento do átomo de fluor, que posteriormente reage, com hidrogênio ou hidrocarbonetos formando fluoreto de hidrogênio. Na previsão da distribuição de energia vibracional os autores notaram que esta não era consistente com o que se obteria por ativação térmica.

Coggiola e colaboradores (24) realizaram a dissociação do hexafluoreto de enxofre cruzando um feixe molecular do mesmo com um feixe de laser de CO_2 . Através dos resultados da distribuição angular dos produtos e distribuição de velocidade, os autores deduziram a energia média absorvida acima do limite de dissociação e também a energia de ativação para a reação. Com este trabalho os autores confirmam que a reação ocorre por mecanismo unimolecular produzindo um átomo de fluor e o pentafluoreto de enxofre.

Continuando estes estudos, este mesmo grupo de pesquisa (25) verificou que a distribuição da energia de recuo do pentafluoreto de enxofre está de acordo com as previsões da teoria RRKM, para as condições utilizadas. Além disto foi observada a grande concordância entre o tempo de vida de dissociação do hexafluoreto de enxofre calculado por esta teoria e aquele deduzido dos resultados experimentais.

Zarny e colaboradores (26) publicaram os resultados da excitação multifotônica, por laser de CO_2 , do cloreto de cromila. Observaram que esta molécula alcança o estado eletrônico excitado sem se dissociar quando se trabalha em condições para processos não colisionais. Com o aumento da pressão, observaram a emissão induzida por colisões. Interpretaram a emissão

não colisional como sendo devido a transições entre níveis vibracionais baixos do estado eletrônico excitado e altos níveis vibracionais do estado fundamental. Através de dados da energia de ruptura de ligação, observaram que o limiar de dissociação de estado fundamental é mais alto que o primeiro estado eletrônico excitado.

Reddy e Berry (27) realizando a fotoativação do isocianeto de metila, dentro da cavidade de um laser de corante operando na região do visível, observaram a fotoizomerização a cianeto de metila. Neste trabalho os autores observaram que a reação era unimolecular provocada por um fóton e propuseram um mecanismo considerando as desativações colisionais, partindo de um modelo puramente estatístico.

Lesiecki e Guillory (28-31) observaram que na fotólise do cianeto de metila, por absorção multifotônica de laser no infravermelho, não havia a especificidade de modos vibracionais. Os produtos observados foram principalmente acetileno e ácido cianídrico. Comparando os resultados da fluorescência induzida por laser dos radicais formados na excitação do cianeto de metila com os do isocianeto de metila, os autores observaram que estes eram essencialmente iguais, mas as temperaturas rotacionais obtidas eram maiores no caso da excitação do isocianeto de metila. Os produtos de reação também foram os mesmos. Os autores discutem a possibilidade de dissociação direta do isocianeto de metila e da sua isomerização inicial a cianeto com posterior dissociação deste último. As indicações e evidências experimentais reforçam a possibilidade da isomerização inicial, mas não descartam a possibilidade da dissociação direta do iso

cianeto.

O grupo de pesquisa liderado pelo Prof. Welge, realizou a dissociação da amônia (32-33), excitando-a com um laser de CO_2 . Usou-se linhas do laser em ressonância e fora de ressonância com as bandas de absorção da amônia. Através da detecção da fluorescência induzida por laser, dos radicais amino, foi observado que estes eram formados em ambos os casos no estado fundamental, quando se trabalhava a baixas pressões.

Em trabalho posterior (34) este mesmo grupo, usando a mesma técnica para detecção dos radicais amino, realizaram a dissociação da hidrazina e metilamina. Neste estudo os autores investigaram a dependência da fluência de energia na dissociação de cada um dos dois compostos, verificando que em ambos os casos a dissociação aumenta com a fluência de energia. A hidrazina deve absorver de um a dois fótons nos níveis discretos até atingir a região do quase contínuo, enquanto que a metilamina deve absorver três fótons. Observaram também que a dissociação da metilamina, produzia maior quantidade de radicais vibracionalmente excitados que a da hidrazina. Mecanismos para as fragmentações foram sugeridos e analisados em termos dos dados termoquímicos.

Glatt e Yogev (35) marcaram o 1,5 hexadieno com deutério e baseando-se nas diferenças dos espectros no infravermelho dos compostos deuterados e não deuterado realizaram a excitação seletiva. Analisando os resultados por ressonância magnética nuclear, infravermelho e cromatografia gasosa, calculando o fator de seletividade para cada caso, concluíram que o processo principal era o rearranjo de Cope em uma única etapa por

mecanismo unimolecular.

Benmair e Yogev (36) realizaram a isomerização, induzida por laser de CO_2 , do hexafluorociclobutadieno para hexafluorobutadieno, que ocorre também através de excitação ultravioleta. Assim como no caso da excitação ultravioleta, focalizando o feixe do laser infravermelho, observou-se produtos de decomposição. Com o laser não focalizado não houve decomposição detectável.

Nagai e Katayama (37) investigaram a isomerização do 1,2 dicloroetileno, induzida por laser de CO_2 , partindo das formas cis e trans puras e em presença de um sensibilizador. Neste trabalho os autores notaram que usando uma pressão da forma trans acima de quarenta torr ocorria uma quebra ótica produzindo acetileno e cloroacetileno. Observaram também que a forma cis pura não apresenta isomerização, visto que não possui bandas de absorção ressonante com a emissão do laser. Na presença de hexafluoreto de enxofre, como sensibilizador, ocorreu a isomerização cis-trans, houve um aumento no rendimento da isomerização trans-cis e uma diminuição na reação de dissociação.

Buechele e colaboradores (38) publicaram os resultados preliminares da fotoisomerização dos hexadienos a isômeros estruturais e conformacionais. Observaram que o processo fotoquímico difere do processo térmico, pois o rendimento do produto de isomerização menos estável é maior que o do mais estável. A fluência de energia do laser foi controlada de forma que não destruísse os isômeros.

Danen e colaboradores (39) em um trabalho com acetato de etila, demonstraram que a transferência de energia vi

bracional - vibracional e vibracional-rotacional/translacional não era significativa à pressão de um décimo de torr.

Baseando-se no trabalho anterior Danen e outros (40) se propuseram a estudar as reações que seguem as regras de Woodward-Hoffman, usando excitação multifotônica infravermelha. Excitando cis-3,4 dicloroxiclobuteno, com um laser de CO_2 , verificaram que a abertura do anel era conrotatória conforme previsto para reações térmicas.

Através de estudos de luminescência durante a decomposição unimolecular do tetrametil dioxetano, iniciada por laser de CO_2 , Haas e Yahav (41) demonstraram que o produto final forma-se através de dois mecanismos diferentes dependendo da pressão utilizada. Por ambos os mecanismos o produto final é acetona. Estes autores sugerem que a dissociação unimolecular é o caminho predominante à alta densidade de energia.

Rosenfeld e outros (42) realizaram a decomposição do éter etil vinílico induzida por laser de CO_2 . Mediram a razão entre acetaldeído formado na pirólise e ceteno formado do desproporcionamento dos radicais formados na fotólise. Concluíram que à pressões altas ocorria uma termalização colisional.

Posteriormente excitando o éter etil vinílico em condições de excitação diferentes e a pressões mais baixas, Brenner (43) encontrou produtos de dissociação diferentes como o butiraldeído além do acetaldeído e etileno. Variando o tempo do pulso do laser para um décimo do valor inicial mantendo a fluência de energia constante, notou que com pulsos mais curtos a reação predominante era a que seguia o caminho de mais alta energia. Para os pulsos mais longos, com o mesmo número de fótons,

o canal de energia mais baixa era predominante, sendo que no limite entre uma situação e outra ocorria os dois mecanismos. Aumentando a pressão, este autor encontrou que até um determinado valor a razão entre os dois mecanismos permanecia invariável. Isto mostra que a absorção multifotônica pelo éter etil vinílico ocorre sem relaxação colisional. Assim não há distribuição estatística antes de ocorrer a reação, quando o tempo do pulso do laser é muito curto.

Guillory e colaboradores (44) estudando a fotólise do ciclopropano, com um laser de alta potência no infravermelho, argumentaram que a reação ocorre por dois processos químicos. Um é a decomposição sem obedecer a distribuição de Boltzmann, resultando como produtos principais acetileno, propileno, metano e etileno. O outro é a reação típica da chama caracterizada pela luminescência da banda Swan. O último processo tem papel menos importante em termos da porcentagem de ciclopropano consumida. Neste trabalho os autores discutem a possibilidade da formação do radical C_2^+ ser devido a processos colisionais entre ciclopropano ou fragmentos do mesmo vibracionalmente excitados. Propõem ainda um mecanismo de reação baseando-se nos estudos de luminescência.

Os mesmos autores publicaram (45) um estudo sobre o mecanismo de produção de C_2 ($a^3\Pi_u$), gerado na fotólise do etileno com um carbono treze, induzida por um laser de CO_2 . Concluíram com este trabalho que o mecanismo envolvendo eliminação de C_2 intacto do etileno, era predominante na faixa entre um décimo e um centésimo de torr. Com pressões superiores a dois décimos do torr o principal mecanismo, era o de cisão da dupla li

gação e recombinação dos fragmentos ou a possível reação de quatro centros entre duas moléculas de etileno altamente excitadas. Além disso determinaram um enriquecimento isotópico de um por cento em etileno só com carbono doze, partindo da pressão de três décimos de torr de etileno com distribuição isotópica natural. Uma estimativa do limite de fluência de energia para eliminação direta do C_2 , foi feita através da extrapolação do tempo de demora entre o pulso do laser e o sinal devido a C_2 , para a faixa de pressão onde não há colisão.

Rosenfeld e colaboradores (46) irradiaram o íon CH_3OHF^- com laser de CO_2 , depois que o mesmo foi produzido por um pulso de elétrons em trifluoreto de nitrogênio e metanol. A través da medida dos sinais emitidos pelos ions fluoretos e CH_3OHF^- , verificaram que a termalização do último resulta de pois de cem colisões. A diferença deste ion com os compostos neutros, em questão de tempo, é de mais de cinco ordens de grandeza e podem portanto serem discernidos.

Estes mesmos pesquisadores (47) realizaram a separação de um elétron do ânion benzil, produzido em um ciclotron da reação do ânion metóxi com o tolueno. Usando laser de CO_2 , demonstraram a possibilidade de se separar um elétron por laser no infravermelho e propuseram um mecanismo para o processo. Este mecanismo envolve o acoplamento dos graus de liberdade vibracionais e eletrônicos.

1.3. Relaxação Vibracional em Matrizes

O estudo da relaxação vibracional no estado sólido

do é restrito a investigação em moléculas isoladas em matrizes a baixa temperatura. Este método consiste em borrifar uma mistura da substância de interesse com gás nobre ou nitrogênio sobre uma superfície a baixa temperatura, onde a mistura se condensa formando a matriz.

Usando irradiação com raios X sobre nitrogênio em matriz de gás nobre, Tinti e Robinson (48) demonstraram que o tempo de relaxação vibracional no estado $A^3 \Sigma^+$ era da ordem do seu tempo de vida eletrônica.

Através da excitação do óxido de cobre em matriz de gás nobre, usando um laser de ion argônio, Shirke e Baal (49) observaram que o estado eletrônico não é completamente relaxado durante seu tempo de vida, dando assim uma estimativa do tempo de relaxação vibracional no estado excitado.

O grande desenvolvimento dos lasers na região do infravermelho juntamente com técnicas que permitem acompanhar o processo de relaxação, como medidas de fluorescência e técnica de dupla ressonância, deram um grande impulso no estudo da relaxação vibracional no estado sólido.

Dois aspectos diferenciam os processos de relaxação e transferência de energia no estado sólido daqueles no estado gasoso. Um deles é a presença de modos vibracionais devido a interações entre átomos ou moléculas no sólido. O outro é a ausência de difusão molecular, na escala de tempo dos processos vibracionais no sólido. Quando se usa a técnica de isolamento em matrizes, a razão entre a concentração da matriz e moléculas hóspedes é alta, com pouca interação entre estas últimas.

A energia vibracional de uma molécula isolada nu

ma matriz sólida, pode seguir vários canais para sua desativação. O processo predominante pelo qual uma molécula vibracionalmente excitada se desativará, depende da análise dos vários parâmetros envolvidos.

A molécula pode se desativar por emissão radiativa pura ou trocar energia com os fonons do retículo, quer diretamente ou através de acoplamento com níveis rotacionais ou libacionais. Também é possível a transferência de energia vibracional para outra molécula.

No caso da emissão radiativa é necessário calcular o tempo de vida radiativa, que para os gases pode ser dada através da expressão bem conhecida (50):

$$\frac{1}{\tau_g} = A_{m \rightarrow n} = \frac{64\pi^4}{3h} \nu_m^3 | \langle m | \vec{\mu} | n \rangle |^2$$

Em meios condensados temos que considerar que o campo local no sítio da molécula é diferente do campo no vácuo, devido as propriedades dielétricas do cristal (51).

Isto leva a um decréscimo no tempo de vida radiativa do sólido que é dado por:

$$\tau_s = \frac{2}{n(n^2+2)^2} \tau_g \quad \text{onde:}$$

τ_s e τ_g = tempo de vida da emissão radiativa no sólido e no gás respectivamente

n = índice de refração do meio

Por outro lado a influência das moléculas vizinhas pode causar perturbação na estrutura eletrônica, causando varia

ções no momento de transição e portanto no tempo de relaxação. Este efeito entretanto, não pode ser avaliado por fórmulas.

O outro caminho para a desativação vibracional é o decaimento não radiativo. Neste caso a energia do nível vibracional pode decair diretamente para o banho de fonons através de transição multifonônica ou por intermédio de níveis rotacionais ou libracionais. Além disso em cristais poliatômicos, as vibrações internas de suas moléculas são acopladas em vibrons. Esses vibrons servem como canal adicional de desativação, quando tem frequência igual ou menor que a frequência molecular.

Os fonons constituem o banho térmico para o qual a energia vibracional, exceto a parte radiativa, ultimamente decai. Como no caso da fase gasosa o tempo de vida vibracional é geralmente muito maior que o translacional e rotacional, é esperado tempo de vida para níveis vibracionais internos maior que para fonons e níveis de rotação e libração.

A teoria da relaxação multifonônica tem sido extensivamente estudada. Nitzam e colaboradores (52), usando o hamiltoniano da molécula isolada como oscilador harmônico, o hamiltoniano dos fonons e vibrons na aproximação harmônica e termos de acoplamento entre moléculas e meio, chegaram a uma expressão formal para a velocidade de relaxação. Devido a dificuldade de avaliação dos coeficientes de acoplamento, os mesmos autores (53), as custas de algumas aproximações, chegaram a um hamiltoniano mais realístico para representar as interações entre moléculas e meio:

$$H' = C q e^{-aX}$$

onde: q = coordenada do oscilador molecular
 X = distância instantânea entre a molécula e o átomo mais próximo na matriz

Neste caso assumiu-se que as forças intermoleculares efetivas na relaxação vibracional são repulsivas e agem a pequena distância.

A teoria de relaxação multifonônica fornece uma formulação para a dependência do número de fonons envolvidos no processo e velocidade de relaxação, dando assim uma relação com o intervalo de energia e uma previsão sobre a dependência da temperatura do banho de fonons.

Tem sido realizados trabalhos experimentais, onde se faz medidas ou estimativas do tempo de relaxação, sendo que o número de moléculas simples estudadas tem aumentado muito nos últimos dez anos.

Dressler e colaboradores (54) observaram que os níveis vibracionais do nitrogênio, no estado fundamental, apresentavam um tempo de relaxação grande. Esse tempo diminui com o aumento do número quântico vibracional, sendo este efeito atribuído ao acoplamento direto com fonons, do tipo estudado por Nitzam.

Legay (55), no entanto, sugere que é mais provável que isto seja devido a efeito de impurezas como os átomos de nitrogênio formados durante a excitação por bombeamento de elétrons.

Dubost e colaboradores (56-58) estudando a relaxa

ção vibracional na molécula de monóxido de carbono, isolada em matriz de gás nobre, observaram que o tempo de relaxação é da mesma ordem do tempo de vida radiativa. Verificaram também que o decaimento da fluorescência é independente da temperatura e do estado de excitação numa grande faixa.

Até agora apenas duas moléculas poliatômicas tem sido investigadas, amônia e fluoreto de metila. Abouaf-Marguin e colaboradores (59-61) estudaram a relaxação do modo normal ν_2 da amônia em matrizes de nitrogênio e argônio. Encontraram uma velocidade de relaxação muito maior no caso da matriz de argônio, que da matriz de Nitrogênio.

Os mesmos autores estudando fluoreto de metila e fluoreto de metila- d_3 (60-61), encontraram a mesma velocidade de relaxação em matriz de argônio e de nitrogênio para cada uma das moléculas poliatômicas. Notou-se um tempo de relaxação maior para a forma deuterada em relação à hidrogenada. No intervalo de temperatura, entre 8 e 60 graus Kelvin, não houve variação na velocidade de relaxação.

Por outro lado Brus e Bondybey (62-63) encontraram tempo de relaxação muito curto para os radicais OH, OD, NH e ND no estado eletrônico excitado, apesar do grande espaçamento entre os níveis vibracionais. Notou-se também um aumento no tempo de relaxação das espécies deuteradas em relação as hidrogenadas. Estes últimos fatos não estão de acordo com a teoria de relaxação por processo multifonônico, levando os autores a pensarem numa relaxação através de níveis rotacionais e vibracionais. Assim a excitação vibracional pode ser transferida para modos rotacionais localizados, sendo que a energia rotacio

nal é então rapidamente convertida em fonons por processo eficiente de baixa ordem. Em alguns casos a rotação é o acceptor mais provável para a relaxação, o que explica a independência da temperatura na velocidade de desativação de algumas moléculas.

Uma correlação entre a constante de velocidade de relaxação e o número mínimo de níveis rotacionais necessários para completar o intervalo de energia vibracional, no caso da amônia e fluoreto de metila, pode ser dado por:

$$J_m \cong \sqrt{\frac{\nu_{\text{vib}}}{A}}$$

Esta relação é válida, quando se considera que a rotação perpendicular ao eixo de simetria, em moléculas do tipo pião, são praticamente bloqueadas.

O processo de relaxação vibracional através de níveis rotacionais será mais eficiente que por fonons, quando o número de quanta rotacionais necessários para completar o intervalo de energia vibracional for menor que o número de fonons reticulares.

Além destes processos de relaxação, a energia pode ser transferida de uma molécula a outra.

Quando as moléculas estão perfeitamente isoladas no cristal, a transferência de energia entre os níveis vibracionais só ocorre por processo intramolecular.

A possibilidade de ocorrer transferência intermolecular de energia vibracional surge quando a concentração das moléculas na matriz é grande. Neste caso a transferência é induzida por interações multipolares a longa distância. Esta

sibilidade se torna maior quando o tempo de relaxação direta para fonons se torna comparável ao tempo de transferência.

A análise completa da transferência de energia vibracional requer o estudo de dois tipos de mecanismos: o processo elementar de troca vibracional-vibracional entre duas moléculas individuais e o processo coletivo de migração de energia vibracional através do cristal e evolução de população.

No caso do processo elementar, se a transferência é realizada entre dois níveis vibracionais, em ressonância, a probabilidade de transição pode ser deduzida da regra de Fermi. Aplicando esta regra como para transferência de energia eletrônica e extrapolando para o caso de vibracional, com algumas modificações (56) chega-se a:

$$W_{D \rightarrow A} = \frac{3}{2^9 \pi^6 c n^6 R_{DA}^6} \frac{1}{\tau_D} \frac{1}{\tau_A} \int f_D(\nu) f_A(\nu) d\nu$$

onde:

R_{DA} = distância entre a molécula doadora e aceptora

τ_D e τ_A = tempo de vida radiativo da molécula doadora e aceptora respectivamente

n = índice de refração do meios

$\int f_D(\nu) f_A(\nu) d\nu$ = integral de "overlap".

De acordo com esta teoria, a transferência de energia é proibida quando a integral de "overlap" é nula, mas é possível quando os dois níveis vibracionais não estão em ressonância. Neste caso a transferência ocorre por meio de assistência por fonons ou rotação e libração, que preencherá o intervalo de

energia entre o doador e acceptor (64).

A probabilidade de transição pode então ser deduzida da regra de Fermi na seguinte forma:

$$W_{D \rightarrow A} = \frac{3}{2} \frac{\pi \hbar^7 c^6}{n^6 R_{DA}} \frac{1}{\tau_{Dp}} \frac{1}{\tau_A} \frac{f_{Dp}(E) f_A(E)}{E_A^6} dE + \\ + \frac{1}{\tau_D} \frac{1}{\tau_{Ap}} \int \frac{f_D(E) f_{Ap}(E)}{E_D^6} dE - \epsilon$$

onde:

τ_{Dp} τ_{Ap} = tempo de vida correspondente a banda de fonon do doador e acceptor respectivamente

f_{Dp} e f_{Ap} = fator de forma da banda de fonon do doador e acceptor respectivamente.

Este é o caso da transferência de energia entre isótopos, quando a banda de uma espécie recobre a banda de fonon de outra. Este modelo só é válido no caso de moléculas que não tem grande diferença no elemento de transição e quando se observa a banda de fonon.

A figura 2 mostra os casos onde esta teoria é válida, assim como o esquema de transferência de energia assistida por fonons.

O processo coletivo de migração de energia vibracional através do cristal, pode ser caracterizado pelo coeficiente de difusão D que é relacionado com o deslocamento do vibron por:

$$D = \frac{\bar{z}^2}{2t} \quad \text{onde:}$$

\bar{z}^2 = deslocamento médio quadrado do vibron
 t = tempo.

Se a molécula transfere seu "quantum" vibracional passo a passo e τ é a duração de cada passo de comprimento ξ em tão:

$$D = \frac{\bar{\xi}}{2\tau}$$

Várias teorias (55) de relaxação limitada por di fusão tem sido elaboradas, com fórmulas que dão a evolução de população. Estas teorias, no entanto, não são aplicáveis para os casos em que o tempo de relaxação do acceptor é grande compa rado com o tempo de transferência, além de não representarem a dequadamente os casos onde o coeficiente de difusão tem valor intermediário.

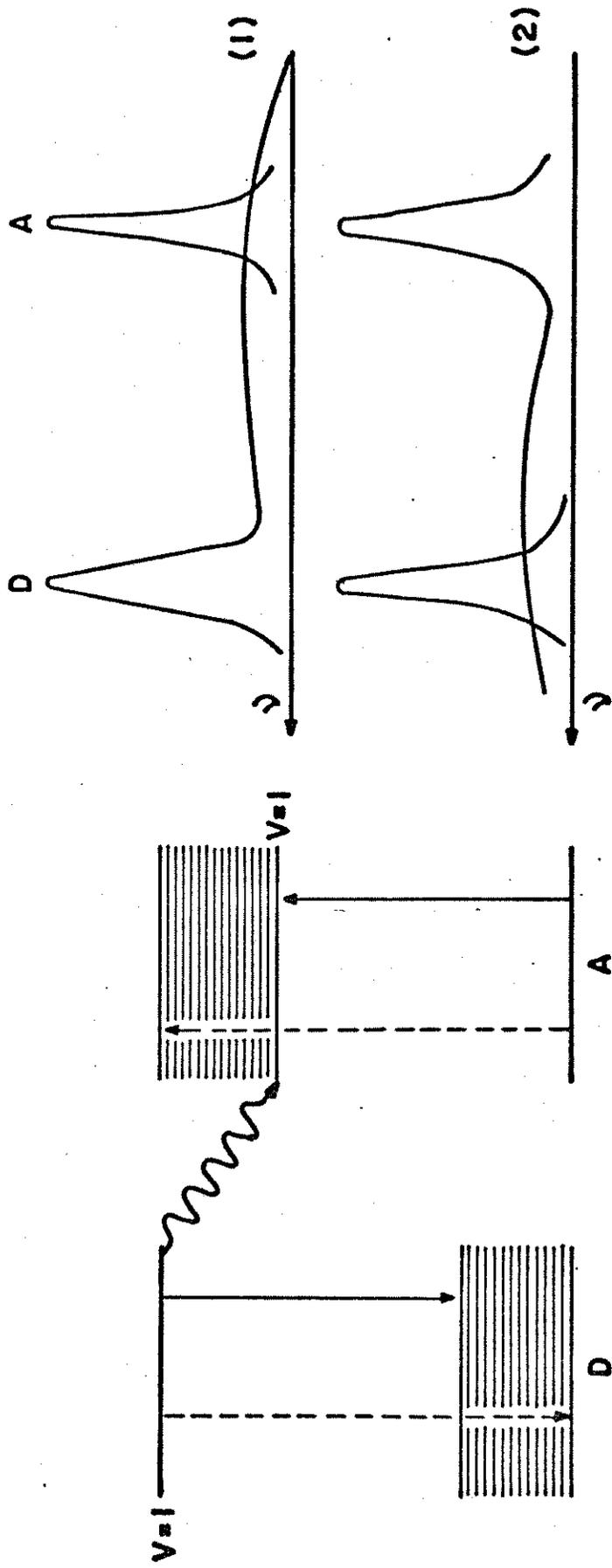
A transferência de energia entre níveis vibracio nais foi observada para os sistemas, onde as moléculas excita das das quais a energia flui são: N_2 , CO, NO, NH e CH_3F (65).

Duley e colaboradores (66), usando bombardeamento de elétrons, observaram um decrêscimo na intensidade de algumas linhas da estrutura vibracional do espectro de emissão da mistu ra $N-N_2$, quando se adicionou 0,1% de monóxido de carbono à ma triz de nitrogênio. Observaram também que a transferência de e nergia do N_2 para o CO, ao invés de ocorrer entre níveis vibra cionais do N_2 quase ressonantes com os do CO, se dava através

Figura 2: Diagrama de energia para transferência de energia assistida por fonons e situações de "overlapping" de bandas em que as transições ocorrem.

D = Doador A = Aceptor

1. Banda com fonon zero do acceptor sobreposta pela banda do doador com cauda devido a fonons na emissão
2. A banda do doador sem participação de fonons sobreposta pela banda do acceptor com cauda devido a fonons na absorção.



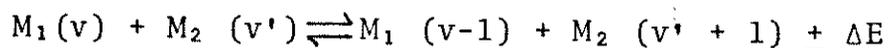
de níveis com diferença de energia um pouco maior.

Este fato foi explicado considerando que a transferência de energia é assistida por fonons e que esta se torna mais efetiva quando a diferença de energia coincide com a frequência, onde a densidade de fonons é alta. Como no sistema em quase ressonância isto não ocorria, a transferência se realizou entre níveis com diferença de energia um pouco maior, porém coincidente com a região de alta densidade de fonons.

O monóxido de carbono é uma molécula muito interessante para se estudar processos de transferência de energia, pois é fácil seguir a evolução de seus níveis vibracionais através de luminescência no infravermelho, Além disto a desativação pela matriz é muito pequena.

Dubost e colaboradores (56-58) excitando o nível $v = 1$ da molécula $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, usando técnicas de fluorescência e enriquecimento isotópico com $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ e $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ chegaram a resultados bastante interessantes. Neste estudo os autores concluíram que havia uma grande tendência da energia vibracional fluir dos níveis vibracionais mais baixos do isótopo de menor frequência para o nível mais alto do isótopo de menor frequência.

O processo de transferência de energia não ressonante pode ocorrer da seguinte forma:



Neste caso ocorre uma transferência de energia assistida por fonons, sendo então necessário acoplamento intermolecular e com o retículo cristalino. A diferença de energia entre as transições vibracionais em cada molécula é devido ao e

feito isotópico, devendo ser suprida ou absorvida pelos fonons.

Quando a transferência de energia é ressonante como: $M(v=1) + M(v=0) \rightleftharpoons M(v=0) + M(v=1)$, não se observa mudança na população vibracional, mas há uma rápida migração de energia entre as moléculas aumentando a faixa de transferência de energia.

Estudos com a molécula de monóxido de nitrogênio, mostraram resultados semelhantes aos do monóxido de carbono, quanto a transferência de energia.

Destes resultados os autores concluíram que de acordo com a relaxação vibracional as moléculas podem ser classificadas em três tipos:

- a) Moléculas com grande frequência vibracional ($1400-2500 \text{ cm}^{-1}$) e baixa constante rotacional ($\beta < 2 \text{ cm}^{-1}$), onde os processos de relaxação vibracional para fonons e níveis rotacionais são ineficientes, sendo que a diminuição na intensidade da emissão se deve a transferência de energia vibracional-vibracional.
- b) Moléculas com grande frequência vibracional e grande constante rotacional, cujo principal canal de relaxação é o rotacional.
- c) Moléculas com pequena frequência vibracional ($< 900 \text{ cm}^{-1}$) e pequena constante rotacional, cuja relaxação ocorre diretamente através dos fonons do retículo.

Desta forma a última classificação de moléculas sofrerá o efeito da temperatura na velocidade de relaxação, enquanto que as moléculas classificadas no item b que possuem maior

liberdade rotacional sofrerão relaxação mais rápida e as moléculas classificadas no ítem a sentirão mais efetivamente efeitos de campo eletromagnético.

1.4. Tratamento de quase equilíbrio para os processos de relaxação e transferência de energia na fase gasosa

A relaxação vibracional, na maioria das moléculas poliatômicas, ocorre em dois estágios: inicialmente há um processo de transferência de energia vibracional - vibracional, resultando numa distribuição não uniforme de população entre os modos vibracionais e posteriormente há a relaxação para os graus de liberdade rotacionais/translacionais.

Visto que o tempo de transferência de energia vibracional-vibracional é menor que o tempo de relaxação rotacional/translacional, forma-se um estado de equilíbrio metaestável, onde a energia não apresenta uma distribuição de Boltzmann, sendo parcialmente localizada em determinados modos vibracionais.

Em moléculas poliatômicas, devido às diferenças de energia entre os modos vibracionais, estabelece-se uma distribuição não uniforme de temperaturas vibracionais, considerando que cada modo pode ser caracterizado por uma temperatura bem definida (67-68).

A relação entre estas temperaturas é função da energia absorvida " E_{in} ", da temperatura ambiente T e do mecanismo de transferência de energia.

Flynn e colaboradores (69) desenvolveram um tra

tamento especialmente útil na caracterização da distribuição de população de uma molécula vibracionalmente excitada, na qual o processo de equilibração vibracional-vibracional é muito mais rápido que a relaxação para os graus de liberdade rotacionais/translacionais.

De acordo com este tratamento, que será resumidamente relatado a seguir, um estado na molécula com números quânticos vibracionais $v_1, v_2, \dots, v_e \equiv \{v_j\}$ pode ser descrito por uma temperatura vibracional $T_{\{v_j\}}$ pela seguinte fórmula:

$$N_{\{v_j\}} = N_0 g_{\{v_j\}} \exp. (-E_{\{v_j\}}/k T_{\{v_j\}})$$

onde:

$N_{\{v_j\}}$ = população no estado $\{v_j\}$

N_0 = população no estado fundamental

$g_{\{v_j\}}$ = degenerescência do estado $\{v_j\}$

$E_{\{v_j\}}$ = energia do estado $\{v_j\}$

Estas temperaturas caracterizam a distribuição de população, numa escala de tempo menor que o tempo de relaxação dos estados vibracionais para rotacionais/translacionais.

Se o processo de transferência de energia é ressonante, dentro de um mesmo modo vibracional de frequência definida, todos os estados deste modo terão a mesma temperatura vibracional.

Para estados de combinação do tipo $v_1 v_1 + v_2 v_2$, em que mais de uma frequência vibracional é excitada e um processo colisional equilibra estes estados como:

$$N((v-1)v_1 + v_2v_2) + N(v_1) \rightleftharpoons N(v_1v_1 + v_2v_2) + N(0)$$

tem-se que:

$$\frac{v_1v_1 + v_2v_2}{T_{v_1v_2}} = v_1 \left(\frac{v_1}{T_1} \right) + v_2 \left(\frac{v_2}{T_2} \right)$$

onde:

T_1 e T_2 são as temperaturas vibracionais para todos os estados nos dois modos respectivamente.

A equação acima pode ser estendida para mais de dois modos vibracionais, seja " ℓ " modos, resultando:

$$\frac{\sum_{j=1}^{\ell} v_j^2}{T_{\{v_j\}}} = \sum_{j=1}^{\ell} v_j \left(\frac{v_j}{T_j} \right)$$

A probabilidade de encontrar uma molécula no estado $\{v_j\}$ que é dada por:

$$P_{\{v_j\}} = \prod_j g_{vj} \frac{\exp(-v_j \epsilon_j / k T_j)}{Q^+}$$

onde:

Q^+ é a função de partição de multitemperatura vibracional que é dada por:

$$Q^+ = \prod_j q_j^+ = \prod_j (1 - \exp(-\epsilon_j / k T_j))^{-g_j}$$

em que:

g_j = degenerescência do modo v_j

q_j = função de partição vibracional esperada para um oscilador harmônico diatômico de frequência v_j à temperatura T_j .

Esta distribuição, $P_{\{v_j\}}$, pode ser usada para de

rivar algumas funções termodinâmicas observáveis, como a energia média de uma molécula vibracionalmente excitada; \bar{E} , dada por:

$$\bar{E} = \sum_j \bar{E}_j = \frac{\sum_j g_j \epsilon_j}{\exp(\epsilon_j/k T_j) - 1}$$

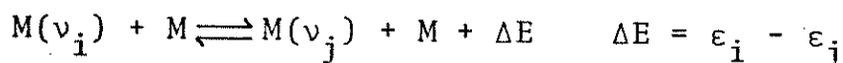
Assim a energia média é a soma das energias dos modos a diferentes temperaturas.

De maneira semelhante a entropia vibracional pode ser dada por:

$$S^{\text{vib}} = -k \sum_{i=1}^{\ell} \sum_{v_i} \frac{g_{vi} \exp(-v_i \epsilon_i/k T_i)}{q_i^+} \ln \left(\frac{g_{vi} \exp(-v_i \epsilon_i/k T_i)}{q_i^+} \right)$$

A relação entre as temperaturas vibracionais dos vários modos é função do mecanismo do processo de transferência de energia vibracional-vibracional (70).

Considerando o caso mais simples de acoplamento colisional não ressonante entre dois modos vibracionais, v_i e v_j , envolvendo apenas seus níveis $v=1$:



A condição de equilíbrio para este evento, num tempo menor que a relaxação vibracional para rotacional/translacional, leva a seguinte relação para as temperaturas:

$$\frac{\epsilon_j}{T_j} = \frac{\epsilon_i}{T_i} + \frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{T'}$$

onde:

- T' = temperatura translacional no estado metaestável
 ϵ_i, ϵ_j = energias dos modos ν_i e ν_j respectivamente
 T_i, T_j = temperaturas vibracionais dos modos ν_i e ν_j respectivamente.

Por esta equação pode-se fixar uma determinada temperatura vibracional de um modo dando a temperatura translacional e a temperatura do segundo modo. Rearranjando a equação acima temos:

$$T_i = \left[\frac{\epsilon_i T_j}{\epsilon_j T' + (\epsilon_i - \epsilon_j) T_j} \right] T' \quad \text{e} \quad T_j = \left[\frac{\epsilon_j T_i}{\epsilon_i T' + (\epsilon_j - \epsilon_i) T_i} \right] T'$$

Na ausência de excitação T_i, T_j e T' são iguais a temperatura ambiente T . Quando o laser promove moléculas do estado fundamental para o estado vibracional excitado, T_i e T_j aumentam acima da Temperatura ambiente e o valor de T' será menor ou maior que T , dependendo do processo ser exotérmico ou endotérmico.

Quando o processo é endotérmico ($\epsilon_j > \epsilon_i$) tem-se que:

$$T_j \cong \left[\frac{\epsilon_j}{(\epsilon_j - \epsilon_i)} \right] T'$$

Neste caso ocorre um grande aumento em T_i .

Por outro lado num processo exotérmico ($\epsilon_i > \epsilon_j$) tem-se

$$T_i \cong \left[\frac{\epsilon_i}{(\epsilon_i - \epsilon_j)} \right] T'$$

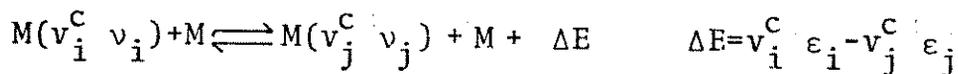
Neste caso ocorre um grande aumento em T_j .

Então, quanto menor a energia de um determinado modo vibracional com relação ao outro, maior será sua temperatura vibracional no estado metaestável. Um grande aumento de temperatura em um dos modos pode ser conseguido, quando a diferença de energia entre os modos vibracionais é maior, levando a uma distribuição não uniforme de energia.

Então para o processo de acoplamento colisional não ressonante entre níveis do estado fundamental dos dois modos vibracionais v_i e v_j , a relação entre a população dos níveis fundamentais dos dois modos é dada por:

$$N_i = N_j \frac{g_i}{g_j} \exp \left[\frac{-(\epsilon_i - \epsilon_j)}{kT'} \right]$$

Por outro lado se o acoplamento entre os modos vibracionais não ocorre através de seus níveis fundamentais, mas através de qualquer estado dos modos como:



a definição de temperatura vibracional será dada por:

$$T_i = \left[\frac{\epsilon_i T_j}{f_{ji} \epsilon_j T' + (\epsilon_i - f_{ji} \epsilon_j) T_j} \right] T' \quad \text{e} \quad T_j = \left[\frac{\epsilon_j T_i}{f_{ji} \epsilon_i T' + (\epsilon_j - f_{ji} \epsilon_i) T_i} \right] T'$$

onde: v_i^c e v_j^c = números quânticos para os estados entre os quais a transferência de energia entre os modos v_i e v_j ocorre.

$$f_{ji} = \frac{v_j^c}{v_i^c} = \text{fator de ajuste de energia}$$

Estas equações mostram mais uma vez que os detalhes do mecanismo da transferência de energia afeta a distribuição de temperaturas.

Da mesma forma como foi explicado para o acoplamento entre estados fundamentais, a distribuição de temperaturas é função da diferença de energia entre os dois modos, incluindo o fator de ajuste de energia. Então o sinal da diferença de energia indicará qual temperatura será aumentada.

Quando dois modos vibracionais ν_i e ν_j não são diretamente acoplados entre si, mas são mutuamente acoplados com um terceiro modo ν_k , a relação entre as temperaturas destes dois modos pode ser dada por:

$$\frac{\epsilon_j}{T_j} = \frac{f_{ik} f_{kj} \epsilon_i}{T_i} + \frac{\epsilon_j - f_{ik} f_{kj} \epsilon_i}{T'}$$

Onde:

$$f_{ik} f_{kj} = f_{ij}$$

Então uma vez que se conhece a temperatura vibracional de um modo de referência, todas as outras temperaturas podem ser dadas como função de T' . Por conveniência o modo de referência é geralmente aquele que foi excitado pelo laser.

Foi demonstrado que a existência de mais de um conjunto de coeficientes de ajuste de energia, ou seja, mais que um canal de transferência de energia, leva a uma relaxação completa, resultando num equilíbrio de todas as temperaturas vibracionais para valores iguais a T' .

Portanto, quando vários mecanismos de transferência de energia são considerados, esta análise requer uma tempe

ratura vibracional comum.

O tratamento para a transferência de energia vibracional-vibracional levando a uma distribuição de população, de maneira seletiva, entre os modos vibracionais no estado metaestável, é descrito em termos de dois parâmetros T_i e T' . Estes parâmetros podem ser relacionados com as condições iniciais mensuráveis, através de condições de contorno.

A primeira restrição se refere à conservação de moléculas excitadas ou dos quanta vibracionais. Se o laser promove "n" moléculas no estado fundamental do modo vibracional v_i e colisões subsequentes redistribuem estas moléculas entre todos os níveis, então cada nível particular apresentará um desvio de população igual a $n_{\{v_j\}}$, a partir da distribuição à temperatura ambiente. Então a equação de conservação do estado estacionário pode ser escrita como:

$$n = \sum_{\{v_j\}} F_{\{v_j\}} n_{\{v_j\}}$$

onde:

$$F_{\{v_j\}} = \sum_j v_j f_{ij} = \text{número de moléculas excitadas requerido para produzir uma molécula no estado } \{v_j\}.$$

O número real de moléculas excitadas, n' , residindo nos níveis excitados do estado estacionário vibracional é dado por:

$$n' = \sum_{\{v_j\}} n_{\{v_j\}} = N_0^0 - N_0 = N \left[\frac{1}{Q} - \frac{1}{Q^+} \right]$$

onde: N_0^0 = população do estado fundamental a temperatura ordinária T.

Q = função de partição para o estado fundamental à temperatura ordinária T .

A energia absorvida pela molécula, " E_{in} ", é dada por:

$$E_{in} = \frac{n \epsilon_i}{N} \quad \epsilon_i = \text{energia do fóton}$$

Então a fração de moléculas excitadas, " f_p ", é dada por:

$$f_p = \frac{n}{N} = \frac{E_{in}}{\epsilon_i} = \sum_j (\Delta \bar{E}_j^{vib} / f_{ji} \epsilon_j)$$

onde:

$\Delta \bar{E}_j^{vib}$ = excitação vibracional média por molécula no modo v_j .

A segunda restrição a ser aplicada é devido à relaxação vibracional para rotacional/translacional durante a transferência de energia vibracional-vibracional.

Se $F_{\{v_j\}}$ quanta do modo ativado v_i são necessários para produzir uma molécula no estado $\{v_j\}$, então a variação de energia translacional durante este processo, $\Delta E_{\{v_j\}}^{T/R}$, é dado por:

$$\Delta E_{\{v_j\}}^{T/R} = \epsilon_i F_{\{v_j\}} - E_{\{v_j\}} = \sum_{j=1}^l v_j (\epsilon_i f_{ij} - \epsilon_j)$$

A variação total de energia translacional/rotacional média por molécula é dada por $\Delta \bar{E}^{T/R}$

$$\Delta \bar{E}^{T/R} = \sum_j \left(\frac{\epsilon_j}{f_{ji} \epsilon_j} - 1 \right) \Delta \bar{E}_j^{vib}$$

A relação de conservação total de energia será:

$$E_{in} = f_p \epsilon_i = \Delta \bar{E}^{T/R} + \Delta \bar{E}^{vib}$$

Quando todos os modos vibracionais são acoplados por processo linear, todos f_{ij} são unitários, a variação da energia translacional/rotacional depende da energia relativa do modo ativado. Quando o modo fundamental mais baixo é ativado, a variação é negativa e quando o modo mais alto é ativado a variação é positiva.

No caso de acoplamento não-linear considera-se as energias ajustadas dos modos vibracionais, sendo que a ativação do modo vibracional, cuja energia ajustada é menor, resulta num processo de transferência de energia endotérmico com conversão de energia translacional/rotacional para vibracional. A ativação dos modos vibracionais com energia ajustada maior, resulta em processo de transferência de energia exotérmico.

Desta forma através deste tratamento, conhecendo-se o mecanismo de transferência de energia, pode-se determinar todas as temperaturas moleculares internas e conseqüentemente, as quantidades termodinâmicas no estado metaestável em função da energia absorvida e da temperatura ambiente.

Esta análise apresenta algumas limitações na aplicação em moléculas reais. Por exemplo, no caso dos níveis vibracionais superiores, o decaimento muito rápido da energia vibracional, para os graus de liberdade translacionais / rotacionais, competirá com a transferência de energia vibracional-vibracional, além de que a grande anarmonicidade reduzirá a diferença de energia entre os vários modos vibracionais diminuindo com is

to a localização de energia.

Assim a distribuição de população vibracional no estado estacionário metaestável, é uma função sensível do mecanismo de transferência de energia.

1.5. Considerações Gerais

A escolha da sacarose para estes estudos foi feita devido ao tamanho da molécula, sua ocorrência no estado sólido, sua estrutura com mais de um tipo de ligação sem ter um grupo ou átomo central e seu espectro de absorção no infravermelho que apresenta bandas ressonantes com linhas de emissão do laser de CO_2 . Além disso a sacarose é uma substância muito disponível no Brasil, produzida em larga escala, com grandes possibilidades como matéria prima para diversos processos industriais.

Para se estudar a possibilidade de reação em ligação específica deve-se considerar a excitação da molécula, a manutenção da seletividade ou especificidade e a dissociação da mesma.

Em primeiro lugar considera-se a absorção multifotônica por uma molécula grande, no estado sólido.

Sabendo que uma molécula com muitos átomos apresenta um grande número de modos normais de vibração, pode-se imaginar um grande número de possíveis combinações entre os referidos modos. De acordo com os modelos apresentados no ítem I.1, quando a densidade de estados é maior, a absorção de muitos fótons de mesma frequência se torna mais efetiva, pois tem

-se maior possibilidade de acoplamento entre os níveis discretos e o quase contínuo de estados. Então as moléculas grandes devem sofrer mais efetivamente absorção multifotônica.

Outro ponto que deve ser enfatizado com respeito à excitação é o fato da molécula em questão não apresentar um átomo ou grupo central, pois quando se tem uma molécula como a do hexafluoreto de enxofre, que possui todas as ligações iguais em torno de um centro, a excitação de um modo normal influencia todas as ligações e a absorção não se realiza seletivamente. Entretanto, no caso de moléculas que não apresentam um átomo central e possuem diferentes ligações, é possível excitar um modo normal associado a uma ligação sem afetar muito as outras.

Para se tratar da manutenção da seletividade ou especificidade da excitação, deve-se considerar os processos de relaxação e transferência de energia.

No caso de espécie no estado gasoso, a dissipação de energia pode ocorrer por acoplamento intramolecular vibracional-vibracional, por transferência de energia de modo vibracional para os graus de liberdade translacionais/rotacionais e através de colisões.

No caso dos sólidos, a dissipação de energia pode ocorrer por acoplamento entre modos vibracionais com diferentes energias, assistida por fonons e por transferência de energia vibracional para o banho de fonons.

Então em moléculas grandes, como a densidade de estados é alta, é de se esperar que a equilibração de energia entre os modos vibracionais seja muito rápida, outrossim a alta densidade de fonons, à temperatura ambiente, deve facilitar a

relaxação nos sólidos.

Entretanto em sólidos, defeitos no cristal levam a distorções nas ligações moleculares, em determinados sítios, que podem causar um abaixamento preferencial da energia de um determinado modo vibracional, criando uma barreira de energia entre este modo e a banda de fonons, impedindo a dissipação de energia.

A diminuição da temperatura diminui a densidade de fonons. Conforme foi apresentado na seção I.3, uma baixa densidade destes dificulta a transferência de energia vibracional para o retículo, assim como a equilibração entre os modos vibracionais de energias diferentes que é assistida por fonons.

Desta forma, para se conseguir a reação química em ligação específica, é necessário que a velocidade de excitação seja maior que a velocidade global dos processos de dissipação de energia. Para se alcançar esta condição, pode-se, utilizando um laser com pulsos de duração muito curta, aumentar a velocidade de excitação e ou diminuir a velocidade de dissipação de energia, conforme considerações feitas anteriormente.

1.6. Objetivos

O propósito deste trabalho é estudar a excitação molecular da sacarose, no estado sólido, com os seguintes objetivos:

- 1º) Através da excitação da sacarose pura, por laser de CO_2 , e comparação dos resultados obtidos usando outras fontes de

energia, verificar se ocorre ou não absorção multifotônica.

- 2º) Estudar o efeito da adição de um gás, que absorve na região de emissão do laser, na excitação da sacarose. Para isto se se rão escolhidas linhas de emissão do laser em frequências di ferentes.
- 3º) Verificar a possibilidade de se realizar reações em liga ções específicas da sacarose, comparando os resultados da dissociação desta com aqueles obtidos excitando uma outra substância que possua um grupo funcional semelhante.
- 4º) Através dos resultados obtidos da dissociação da sacarose por outras fontes de excitação e comparação destes com os obtidos por excitação com laser, verificar se existe ou não especificidade na reação.
- 5º) Pesquisar as condições nas quais a especificidade da reação é maior, caso esta ocorra.

II. EXPERIMENTAL

11.1. Sistema de vácuo

Para a montagem dos sistemas de reação e manipulação dos reagentes e produtos gasosos utilizou-se uma linha de vácuo, cujo diagrama com sistema de "trap" pode ser visto na figura 3.

Esta linha foi construída com vidro "pyrex", tendo subdivisões simétricas para facilitar a mistura e transferência de gases. Estas subdivisões assim como suas conexões com o meio externo, foram isoladas através de torneiras de teflon para alto vácuo, do tipo agulha, da "Kontes Glass Co".

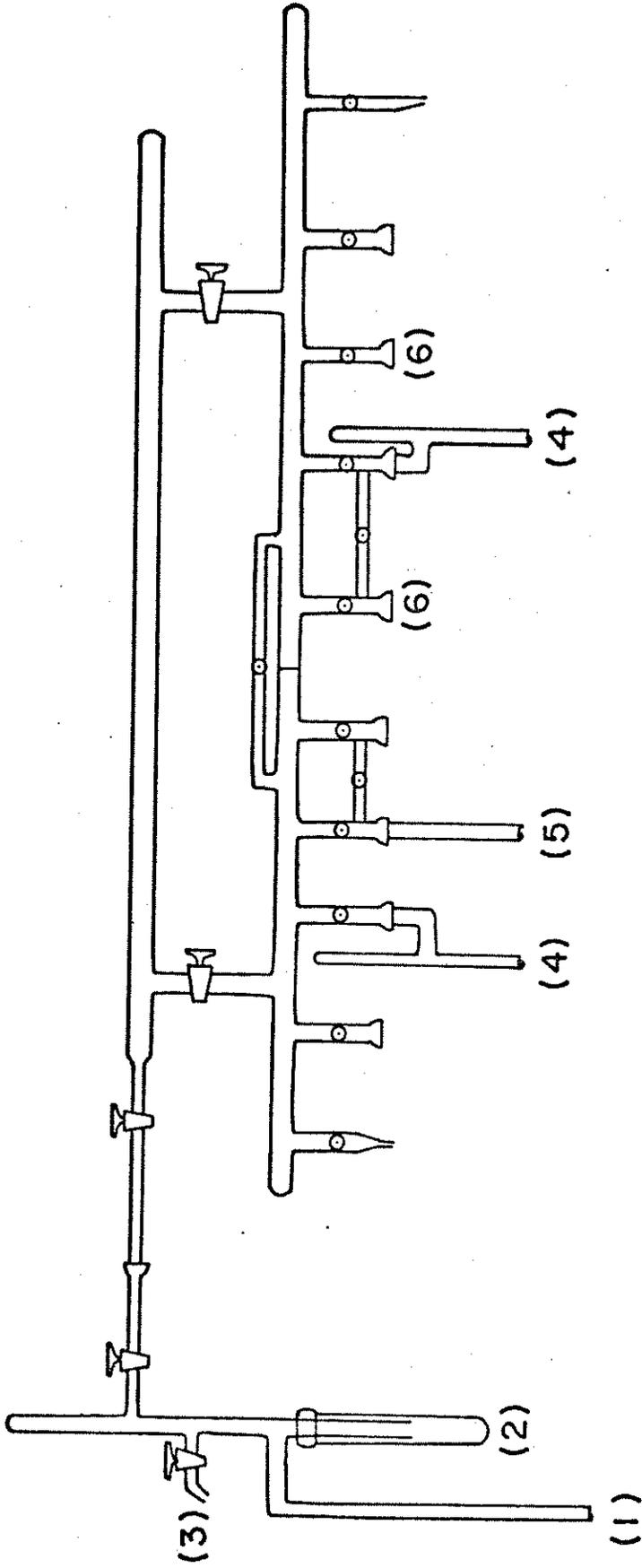
As conexões com o meio externo foram feitas por intermédio de juntas esféricas esmerilhadas do tipo "macho-fêmea", tamanho 18/9, lubrificadas com silicone e presas uma a outra por presilhas de rosca para garantir melhor vedação.

A medida das pressões dos gases utilizados foi feita através de dois manômetros de mercúrio, que podem ser acoplados, através de juntas esféricas, em qualquer uma das conexões da linha de vácuo.

Para as medidas de alto vácuo, foi usado um detector termopar acoplado a um registrador (Termocouple gauge control) modelo TG-7-1 de fabricação da "Veeco Instruments Inc",

Figura 3. Diagrama da linha de vácuo

- (1) bomba de vácuo
- (2) sistema de "trap" para condensação do material bombeado
- (3) entrada de ar
- (4) manômetros de mercúrio
- (5) medidor de pressão termopar
- (6) saídas para as celas.



com escala de $1 \text{ a } 10^{-3}$ torricelli. Este detector foi colado numa junta esférica, através da qual pode ser acoplado a qualquer das conexões da linha.

A linha de vácuo foi conectada a um sistema de "Trap", que foi isolado por meio de uma torneira de vidro e mergulhado em nitrogênio líquido, a fim de condensar os materiais bombeados.

O bombeamento da linha, atingindo uma pressão mínima de 10^{-3} torr, foi feito por uma bomba mecânica para vácuo, modelo "Duo Seal" 1405 da "Sargent Welch Scientific Co", movida por um motor elétrico da "General Electric", modelo 5KH3RGH 0059 com 1725 rotações por minutos e potência de 1/3 HP.

11.2. Celas para irradiação e espectros no infravermelho

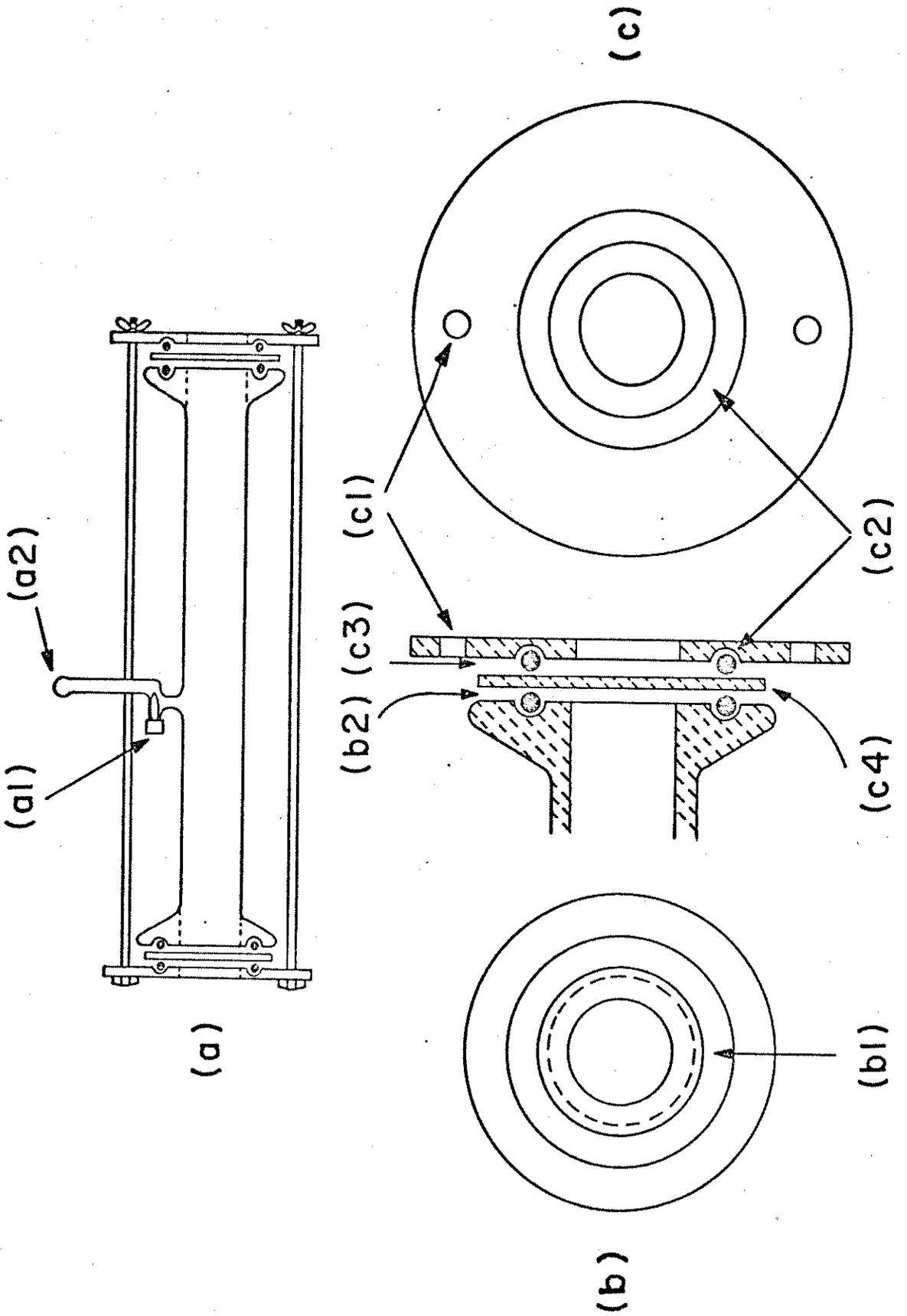
A cela usada inicialmente, que será denominada cela reta, está esquematizada na figura 4.

Esta cela constitui-se de um tubo de vidro "pyrex" em cujas extremidades foram soldadas duas juntas planas com 20 milímetros de diâmetro interno, resultando num comprimento total de aproximadamente 120 milímetros. A conexão com a linha de vácuo foi feita através de uma junta esférica ligada ao corpo da cela e isolada por torneira de teflon.

A vedação desta cela foi feita com janelas de cloreto de sódio circulares, com 5 mm de espessura e 60 mm de diâmetro, usando anéis de borracha do tipo "O" nas juntas planas e prendendo as janelas com suportes metálicos; também circulares,

Figura 4. Cella reta para irradiação e espectro no infravermelho

- a) cela reta em vidro "pyrex" pronta para uso; (a.1) torneira de teflon; (a.2) junta esférica adaptável à linha de vácuo
- b) junta plana das extremidades da cela; (b.1) orifício da junta plana para adaptação do anel de borracha tipo "O". (b.2) anel de borracha tipo "O" que serve de suporte e vedação para as janelas, adaptado a junta plana.
- c) suporte metálico para fixar as janelas; (c.1) orifícios para os parafusos fixadores; (c.2) fenda no metal, onde é adaptado o anel de borracha; (c.3) anel de borracha adaptado ao suporte metálico; (c.4) janela de NaCl.



através de parafusos.

Nos experimentos com sacarose, o sólido foi colocado na cela, dentro de um pequeno suporte de cobre em forma de dedal, de maneira que ficasse exposto a ação do feixe do laser. Este suporte foi montado dentro da cela antes de sua vedação.

Neste caso, foi necessário utilizar uma outra cela semelhante, sem o suporte de cobre, para a análise dos produtos de reação no estado gasoso, pois o suporte obstruía o caminho ótico. O gás ou mistura gasosa foi transferida da cela de reação para uma cela semelhante previamente evacuada, através da linha de vácuo.

A fim de se evitar a transferência dos gases para serem analisados depois da irradiação, foi projetada uma outra cela, que será denominada cela "T", com possibilidade de sofrer adaptações para ser utilizada em casos de ativação por outras fontes de energia.

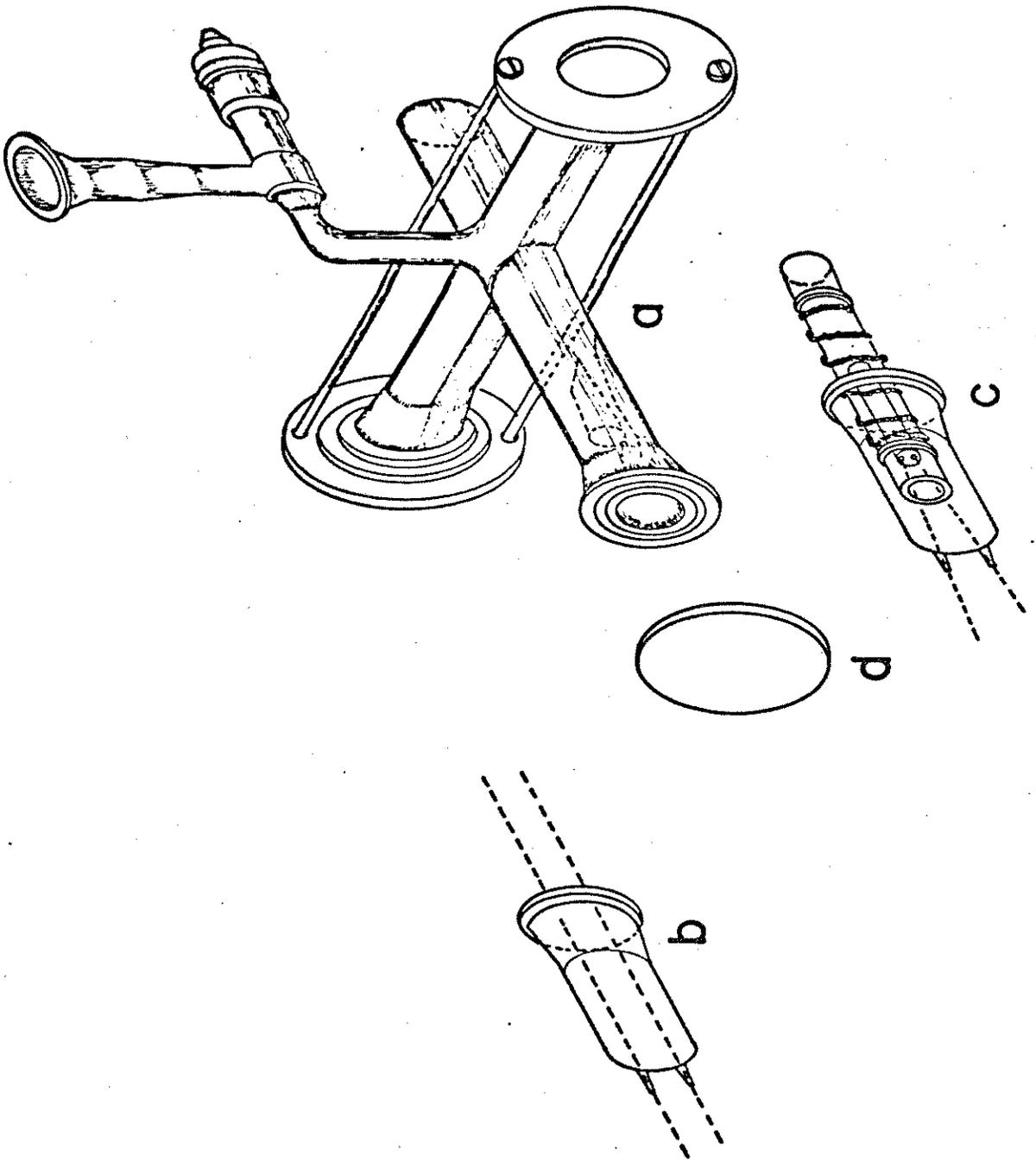
A cela "T", assim como os sistemas de vedação para cada tipo de fonte de ativação estão esquematizados na figura 5.

Esta cela foi construída com dois tubos de vidro, soldados perpendicularmente em forma de "T", de maneira que resultasse três saídas, terminadas em juntas planas de 20 mm de diâmetro interno. A conexão desta com a linha de vácuo foi feita por uma junta esférica soldada ao corpo da cela, no ponto de encontro dos dois tubos, isolada por uma torneira de teflon.

As duas saídas com juntas planas na mesma direção, serviam como caminho ótico para registrar espectros no infravermelho e foram vedadas com janelas de cloreto de sódio, usando

Figura 5. Cella "T" para irradiação e espectro no infravermelho

- a) corpo da cela de vidro
- b) vedação da cela para descarga elétrica
- c) vedação da cela para ativação térmica
- d) vedação para irradiação com laser.



anéis de borracha do tipo "0" e fixando-as por meio de suportes de metal presos por parafusos.

A terceira abertura, perpendicular, servia como entrada da energia de ativação e em seu ramo foi colocado o suporte de cobre com sacarose, sem obstruir o caminho ótico resultante no outro ramo. A vedação desta abertura foi feita de acordo com o tipo de fonte de energia empregada.

Nos casos de excitação por laser de CO_2 , esta vedação foi feita por uma terceira janela de cloreto de sódio, como as outras duas, visto que este laser emite radiação na região do infravermelho.

Para os casos de ativação térmica ou por descarga elétrica foi construída, com uma junta plana de mesmo diâmetro, uma pequena campânula na qual se soldou dois eletrodos de tungstênio de maneira que não houvesse vazamentos. Esta campânula se conectou perfeitamente à terceira abertura, usando anéis de borracha entre as juntas planas, de maneira que os eletrodos tivessem extremidades dentro e fora da cela.

Quando se empregou descarga elétrica, as extremidades externas destes dois eletrodos foram ligadas aos polos de uma fonte de descarga de alta voltagem, enquanto que uma das extremidades internas foi ligada ao suporte de cobre e a outra ficou a uma distância de aproximadamente 5 mm do centro da abertura do dedal.

Nos experimentos com ativação térmica, as duas extremidades internas dos eletrodos foram conectadas a uma resistência, para produzir calor, que foi introduzida na cela.

11.3. Fontes de ativação:

11.3.1. Laser de CO_2

Utilizou-se um laser de CO_2 Molelectron T-250 pulsado e de frequência variável, que emite na região do infravermelho entre comprimentos de onda de 9,2 a 10,6 micrometros.

Este laser possui duas bandas principais de emisão: uma devido a transição $00^01 \rightarrow 10^00$ e outra devido a transição $00^01 \rightarrow 02^00$.

A inversão de população para o nível 00^01 , necessária à produção da emissão laser, é alcançada graças ao fato do tempo de vida deste estado ser muito grande comparado com o dos outros. A excitação da molécula de CO_2 ao estado 00^01 é realizada através da transferência ressonante de energia vibracional do estado $v=1$ da molécula de N_2 , no estado eletrônico fundamental, para a molécula de CO_2 . Essa transferência de energia é muito efetiva, pois a desativação da molécula de N_2 do estado $v=1$ para $v=0$ é proibida por dipolo elétrico.

A figura 6 mostra o diagrama dos níveis de energia da molécula de CO_2 e a excitação de seu estado 00^01 através da transferência de energia do N_2 , assim como as transições que levam à emissão laser.

O diagrama de blocos dos componentes para o funcionamento do laser e arranjo experimental usado nas irradiações é mostrado na figura 7.

Figura 6. Diagrama dos níveis de energia envolvidos na emissão laser e transferência de energia do estado $v=2$ na molécula de N_2 para o estado 00^0_1 da molécula CO_2 .

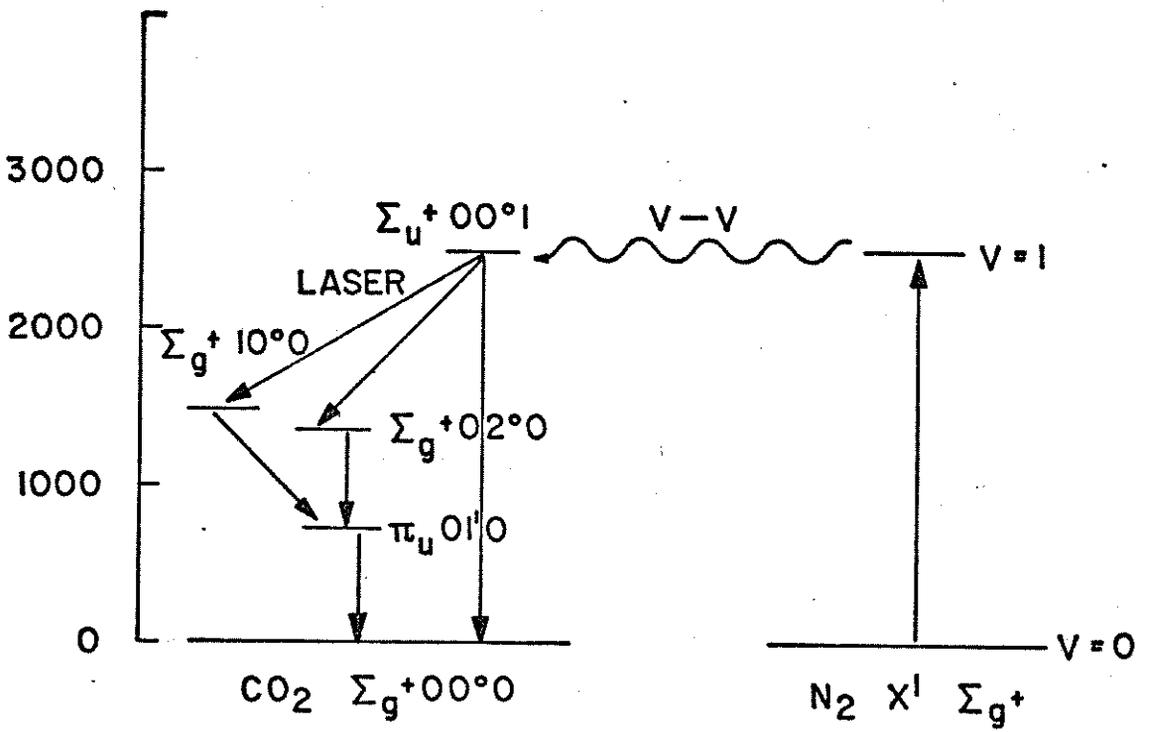
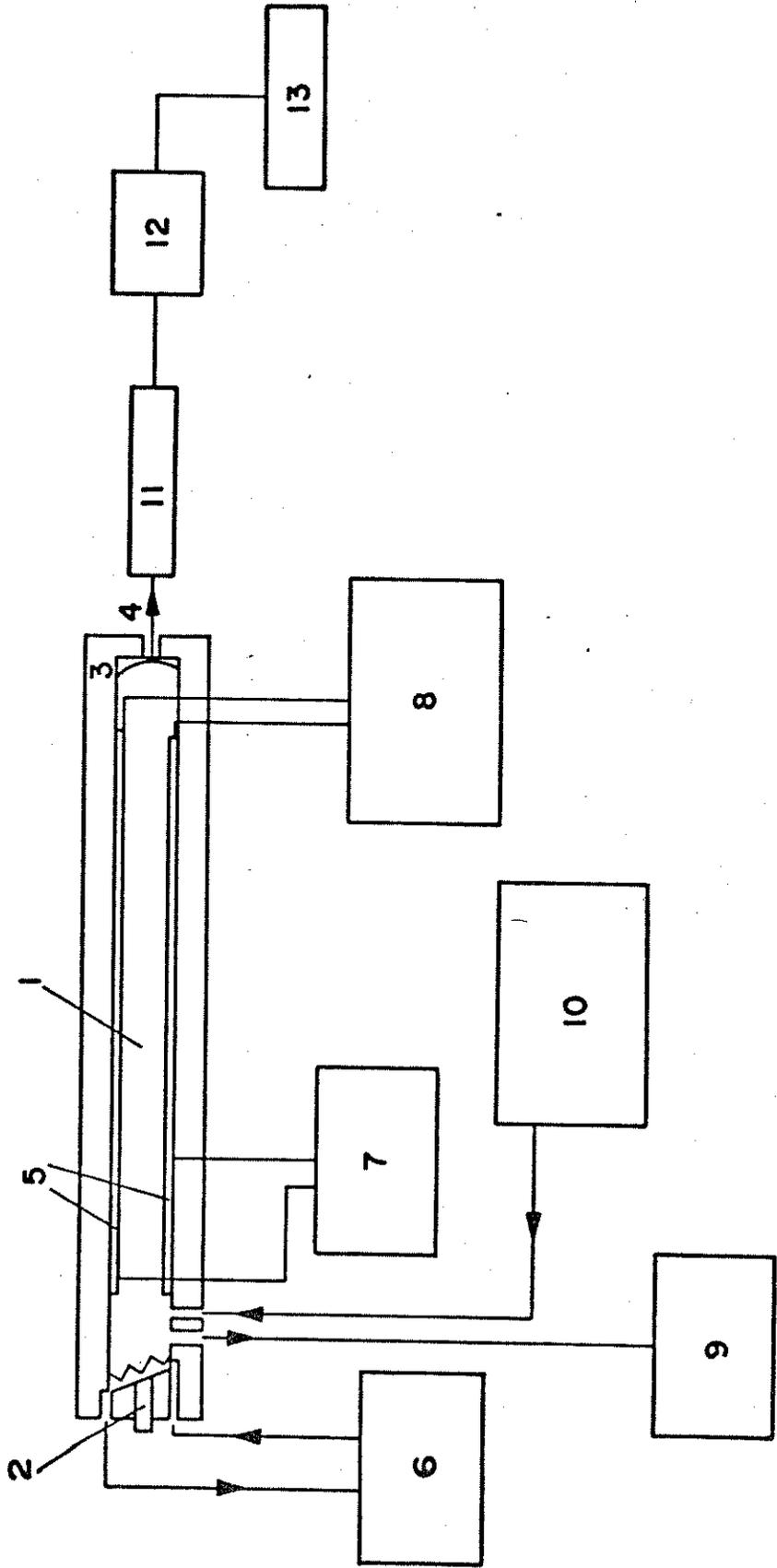


Figura 7. Diagrama de blocos do arranjo experimental para o funcionamento do laser de CO_2 .

(1) cavidade do laser; (2) grade e respectivo seletor de comprimentos de onda; (3) espelho de reflexão parcial; (4) saída do feixe do laser; (5) eletrodos paralelos; (6) sistema de água para refrigeração da grade; (7) fonte de alimentação de até 30 KV; (8) gerador de pulsos; (9) bomba de vácuo; (10) cilindros de gases; (11) cela de irradiação; (12) detector de pulso; (13) medidor de potência.



O laser de CO_2 Molectron T-250 possui uma cavidade ótica formada por um tubo de acrílico de 2,5 metros de comprimento. Numa das extremidades deste tubo, na posterior, localiza-se uma grade SD-20, que serve como espelho de reflexão total e para a seleção das frequências através de um seletor externo. Na extremidade anterior da cavidade ótica, existe um espelho côncavo de germânio com transmissão parcial e raio de 10 metros.

Dentro da cavidade ótica, estão os dois eletrodos paralelos, por onde se dá a descarga elétrica proveniente de uma fonte de alimentação, "Molectron Corporation", modelo PPS-TUV de 30 KV dc em operação pulsada. Um fio de pré-ionização é conectado as duas extremidades do anodo, para garantir uma descarga elétrica uniforme. Devido a esta posição dos eletrodos este tipo de laser recebe o nome TEA (Transverseley Excitation Atmosphere).

Os pulsos do laser são obtidos por um gerador de pulsos, modelo TG-10 também da "Molectron Corporation", com controle do número de pulsos por unidade de tempo. Seu funcionamento se baseia no armazenamento da energia fornecida pela fonte de alimentação até um limite, que é determinado pelo seletor de quantidade de pulsos por segundo. Quando este limite é alcançado, ocorre a descarga sobre os eletrodos e o gás na cavidade é excitado. Esta descarga descarrega o capacitor do gerador de pulso, que armazena novamente a mesma quantidade de energia, gerando uma nova descarga e assim por diante.

A potência média de saída dos pulsos pode ser medida através de um medidor de potência acoplado a um registra

dor.

Este laser funciona com uma mistura dos gases: He: CO₂: N₂: H₂ que é introduzida na cavidade ótica a pressões parciais de 150:100:90:10 mm de Hg, sendo que a pressão total é mantida constante através de válvulas de controle de fluxo. O fluxo dos gases na cavidade é mantido por uma bomba de vácuo com capacidade de 500 litros por minuto, "duo-seal" modelo 1397 da "Sargent Welch Co".

As linhas usadas para excitação pertencem a banda da transição 00⁰1 → 10⁰0 e estão na região de 10,6 μm.

II.3.2. Fonte de descarga elétrica de alta voltagem

Para a obtenção de descargas elétricas, utilizou-se uma fonte de alta tensão, obtida da adaptação de um alimentador de cinescópio de televisor.

Os eletrodos desta fonte foram conectados aos fios de tungstênio do sistema de vedação adaptado a cela de reação, que foi descrito anteriormente.

Um esquema em diagrama de blocos da fonte de alta tensão é mostrado na figura 8. Esta consiste basicamente de três partes: um oscilador que fornece uma frequência de pulsos de 15 quilohertz; um amplificador para transformar a diferença de potencial de 110 para 10.000 volts aproximadamente e um retificador que converte a corrente alternada em corrente contínua.

Portanto esta fonte gera uma diferença de potencial de 10.000 volts entre os eletrodos, com uma frequência de

Figura 8. Esquema em diagrama de blocos da fonte de descarga elétrica pulsada.

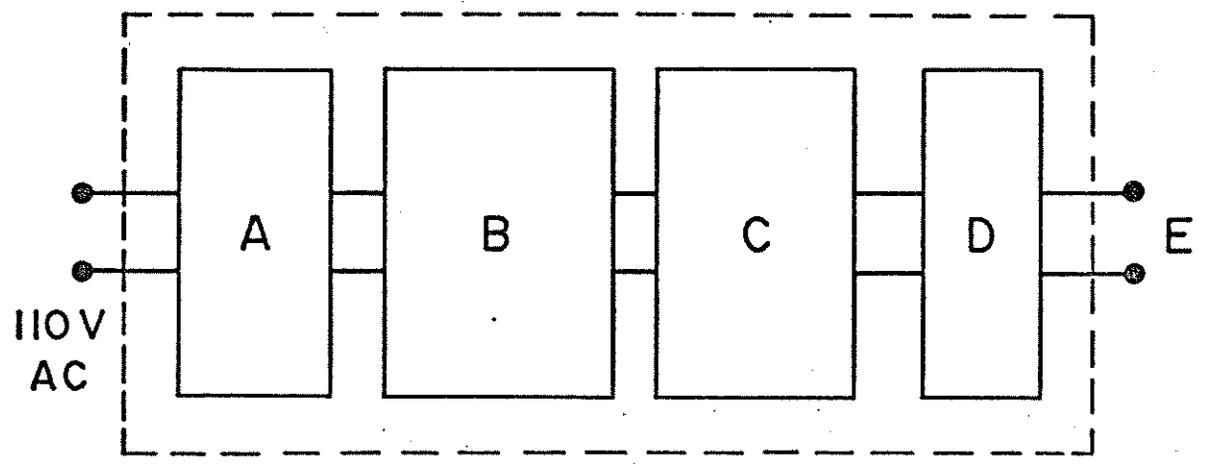
(A) Oscilador de alta frequência

(B) Amplificador de tensão

(C) Retificador

(D) Transformador de saída

(E) Conectores para a cela de reação.



15.000 pulsos por segundo, sendo que cada pulso tem uma potência de 50 watts.

Um interruptor manual foi adaptado a este sistema, podendo ser operado com intervalos de tempo desejado, obedecendo as limitações da operação manual.

Descargas elétricas com intervalos de 1 segundo podem ser obtidas com este interruptor, mas o controle rigoroso do tempo de duração de cada tiro não foi possível com este sistema.

11.3.3. Fonte de Calor

Para a ativação térmica, construiu-se uma resistência envolta num corpo de vidro, acoplado ao sistema de vedação da cela conforme a figura 5.

Esta resistência foi ligada a um variador de voltagem tipo K-1510 da Keldian, com entrada de 110 volts e saída variável entre 1 e 135 volts.

Calibrou-se a resistência ligada ao variador de voltagem, usando-se um detector de temperatura do tipo termopar, ligado a um registrador. Com a calibração constatou-se que com uma voltagem de 18,5 volts, a resistência atingia uma temperatura de aproximadamente 450°C durante o tempo de 5 minutos depois do qual o sistema entrava em equilíbrio térmico.

II.4. Reagentes

A sacarose utilizada, "DIFCO Laboratories", foi pulverizada e submetida a temperatura de 60°C em vácuo, sendo colocada no dedal de cobre dentro da cela em ambiente seco.

A amônia, "Matheson Gas Products", foi retirada diretamente de um cilindro para gases, munido de válvulas para a linha de vácuo, sem purificação prévia.

O metanol utilizado foi o tipo Uvasol da "Merck", para espectroscopia, que foi deixado em peneira molecular de 5 Å durante 2 dias.

Para se conseguir vapor de metanol puro, colocou-se uma amostra líquida do mesmo em uma ampola de vidro, munida de torneira de teflon e com conexão para a linha de vácuo. Eliminou-se o ar da ampola, congelando o metanol e fazendo vácuo na mesma.

Com a linha e ampola evacuadas, deixou-se o metanol entrar em equilíbrio líquido-vapor à temperatura ambiente e mediu-se a pressão, alcançada pelo vapor, através do manômetro de mercúrio. O acerto da pressão para valores menores pode ser então feito, usando os recursos da linha de vácuo.

II.5. Detecção dos produtos de Reação

Na detecção dos produtos de reação, tanto na fase

sólida como na gasosa, usou-se espectroscopia na região do infravermelho como principal método de identificação e quando possível usou-se espectrometria de massa.

Os espectros no infravermelho foram obtidos através de um espectrômetro modelo 180, "Perkin Elmer", na região entre 4.000 a 600 cm^{-1} .

Este aparelho apresenta recursos como expansão de ordenada e abcissa, assim como vários controles, que bem utilizados melhoram muito a resolução e identificação das bandas.

Os produtos na fase gasosa foram analisados usando as celas descritas anteriormente, já que as mesmas foram construídas em dimensões adequadas para o compartimento do aparelho.

A parte sólida foi analisada em emulsão de nujol e pastilhas de KBr, sendo que este último método se mostrou mais adequado.

Os espectros de massa foram tirados em um espectrômetro "Finningan" modelo 1015 S/L, acoplado a um computador também "Finningan" 6100 MS.

No caso de amostras gasosas, a injeção das mesmas no espectrômetro foi feita por um sistema com válvula para alto vácuo e controle de fluxo, construído em aço inoxidável. Este sistema foi acoplado à cela através de juntas planas adaptadas à junta esférica.

Tentou-se ainda o uso de cromatografia gasosa na análise dos produtos, mas devido à dificuldade de injeção da a mostra gasosa a baixas pressões não se obteve resultados satisfatórios.

III. RESULTADOS

III.1. Sacarose pura em vácuo

Os experimentos com sacarose pura em vácuo foram realizados usando três tipos de fontes de ativação: laser de CO_2 , descarga elétrica e calor.

A cela usada nos três casos foi aquela em forma de "T", sendo a vedação e acessórios modificados de acordo com o tipo de fonte de ativação empregada, conforme descrito no capítulo anterior.

III.1.1. Excitação por laser de CO_2

A cela foi montada de maneira própria para reação com laser, sendo colocada a sacarose no dedal antes da montagem da mesma.

A cela assim montada foi conectada à linha de vácuo e bombeada durante uma hora, sendo testado o vazamento da mesma que apresentou uma elevação de pressão inferior a 0,2 mm de Hg por hora.

Para esta excitação foi escolhida a linha P(24) do laser de CO_2 , que emite na frequência de $940,56 \text{ cm}^{-1}$, em res

sonância com um dos picos de absorção da sacarose como pode ser visto pelo seu espectro no infravermelho mostrado na figura 9.

A potência média dos pulsos do laser foi medida antes da irradiação, sendo igual a 0,75 Watts sem focalização, com uma frequência de três pulsos por segundo.

A irradiação foi realizada com focalização do feixe do laser, usando para isto uma lente de GaAs ($f=5$ cm), determinando a distância focal experimentalmente. A cela foi localizada em frente ao feixe do laser de modo que o ponto focal coincidissem com a superfície de sacarose.

Assim o sistema foi submetido à irradiação durante 20 minutos, notando-se uma luminescência violeta e um pequeno aquecimento da cela de reação.

Depois da irradiação foi registrado o espectro no infravermelho, usando as outras duas saídas da cela, no qual se detectou bandas dos produtos formados na fase gasosa. A figura 10 mostra o espectro da mistura gasosa formada e suas bandas principais foram identificadas através de espectros padrões, obtidos experimentalmente ou da literatura.

As bandas em $3.320 - 3.280 \text{ cm}^{-1}$ e 729 cm^{-1} foram atribuídas ao acetileno, de acordo com Herzberg (71) e com o espectro padrão obtido experimentalmente no laboratório.

A estrutura triplete com o ramo "Q" a 3.020 cm^{-1} e a banda em 1.300 cm^{-1} foram atribuídas ao metano de acordo com a literatura (71).

As bandas em 2.350 e 665 cm^{-1} foram atribuídas ao dióxido de carbono, que se formou em quantidade muito pequena.

O dublete em $2.160-2.120 \text{ cm}^{-1}$ foi seguramente a

Figura 9. Espectro padrão da sacarose pura no estado sólido
(1) banda de absorção em ressonância com a linha P(24)
do laser de CO_2 .

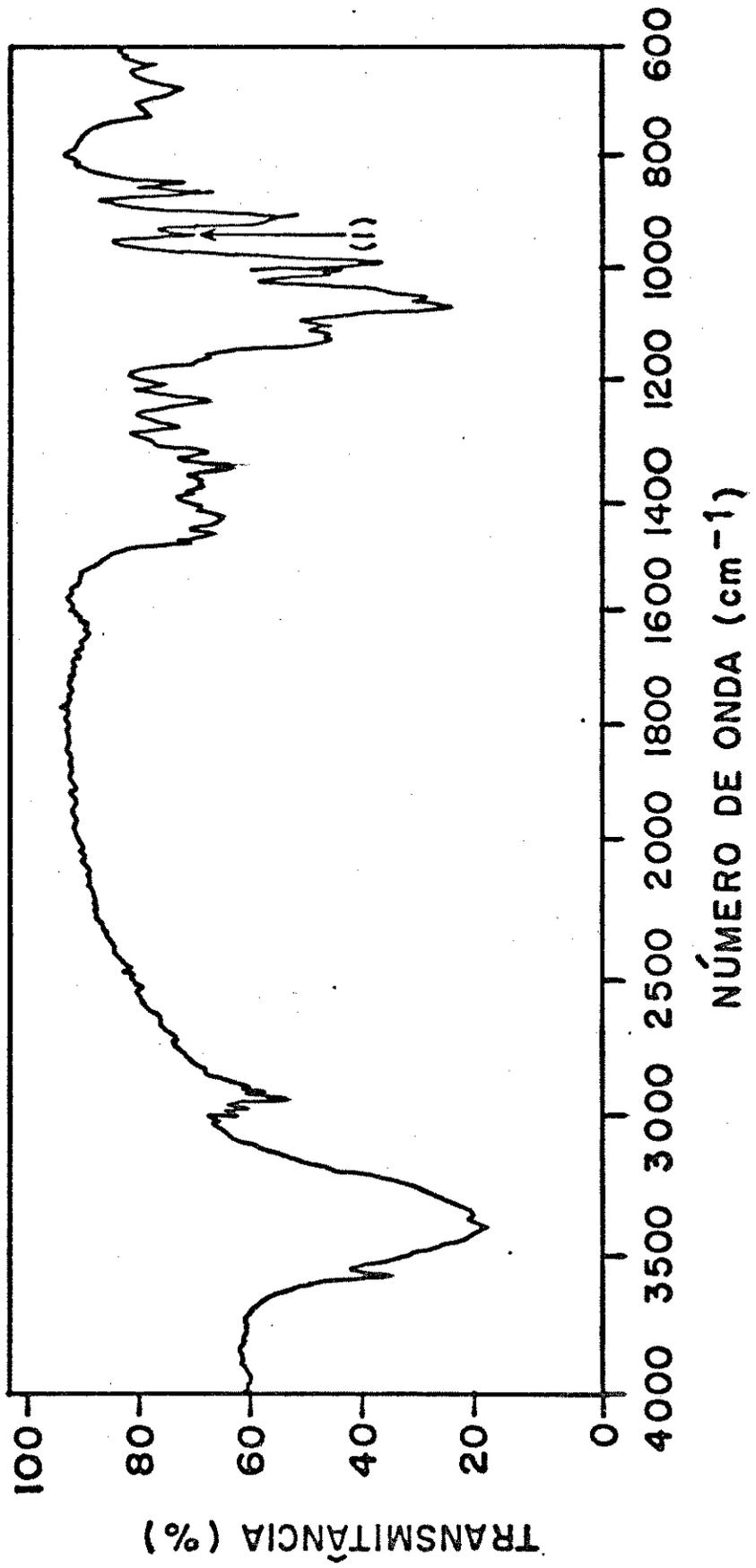
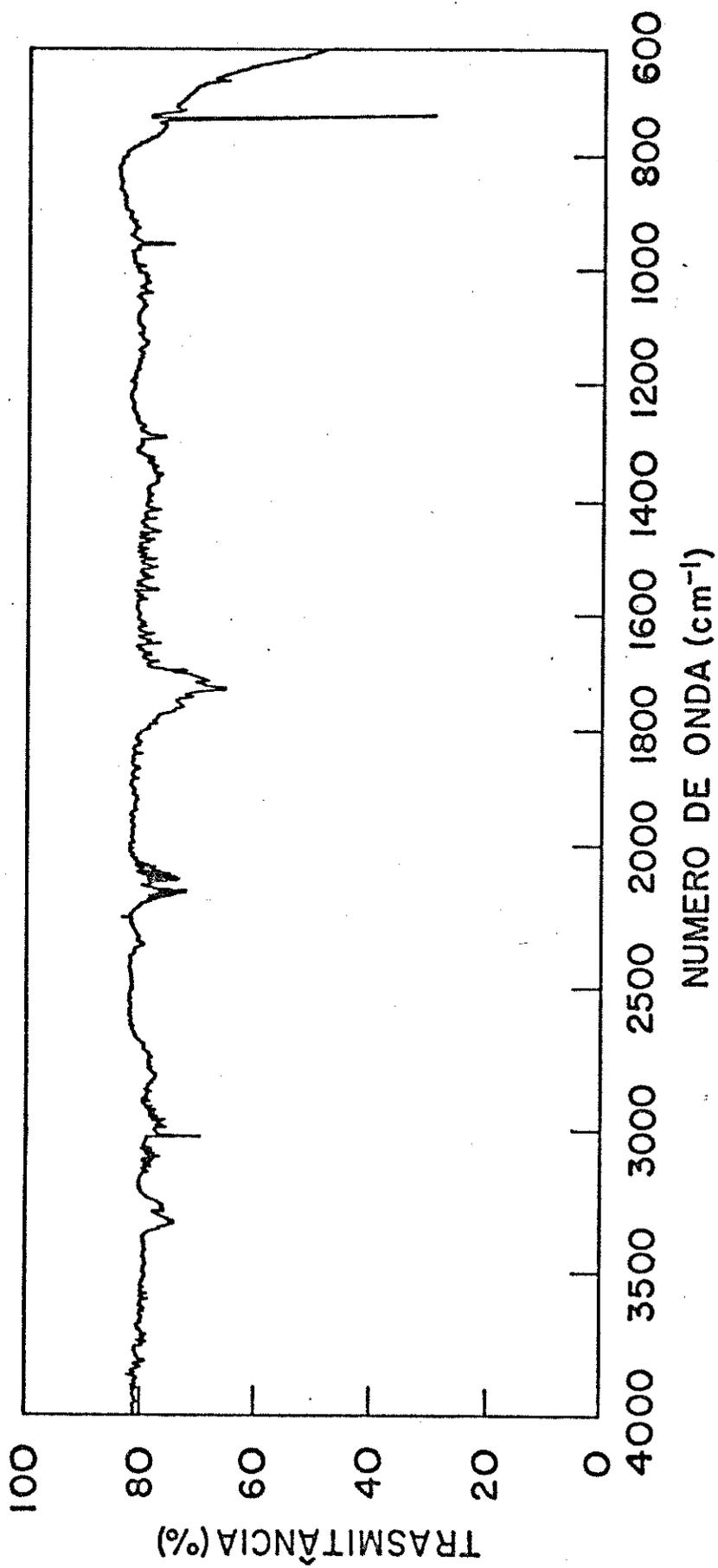


Figura 10. Espectro no infravermelho dos produtos gasosos formados da irradiação da sacarose pura com laser de CO_2 , linha P(24).



tribuido ao monóxido de carbono, de acordo com Herzberg (71) e comprovado experimentalmente através do espectro padrão da substância pura.

A banda larga centrada em 1.740 cm^{-1} provavelmente foi devida à presença de formaldeído, mas não foi comprovada porque a outra banda intensa desta substância localizada em torno de 3.000 cm^{-1} , por estar sobreposta à banda do metano, não foi identificada.

Na frequência de 945 cm^{-1} apareceu uma banda fraca atribuída ao etileno, visto que este composto apresenta sua banda de absorção mais intensa nesta região (71). As outras bandas do etileno não apareceram no espectro devido a sua baixa concentração.

Antes de desmontar a cela, foi tirado um espectro de massa do gás, mas como se tratava de uma mistura de gases este espectro não apresentou conclusões objetivas, servindo apenas para confirmar a presença dos produtos já identificados por espectroscopia na região do infravermelho.

Depois de desmontar a cela foi registrado um espectro infravermelho do sólido remanescente, que não apresentou nenhuma diferença do espectro padrão da sacarose, indicando que não se formou produtos no estado sólido.

III.1.2. Excitação por descarga elétrica pulsada

Neste caso o sistema foi montado de maneira semelhante ao anterior, com exceção da vedação da saída perpendicular

lar, que foi feita conforme foi descrito no capítulo anterior para descarga elétrica.

O sistema assim montado foi evacuado durante uma hora, através da linha de vácuo, testando o vazamento que não ultrapassou o aumento de pressão de 0,2 mm de Hg por hora.

Com a cela evacuada e fechada, submeteu-se a sacarose à descarga elétrica durante 15 minutos compulsos em intervalos de 1 segundo, notando um certo aquecimento na cela e grande luminescência azul.

Depois da descarga elétrica foi registrado o espectro no infravermelho dos produtos formados na fase gasosa, que é mostrado na figura 11.

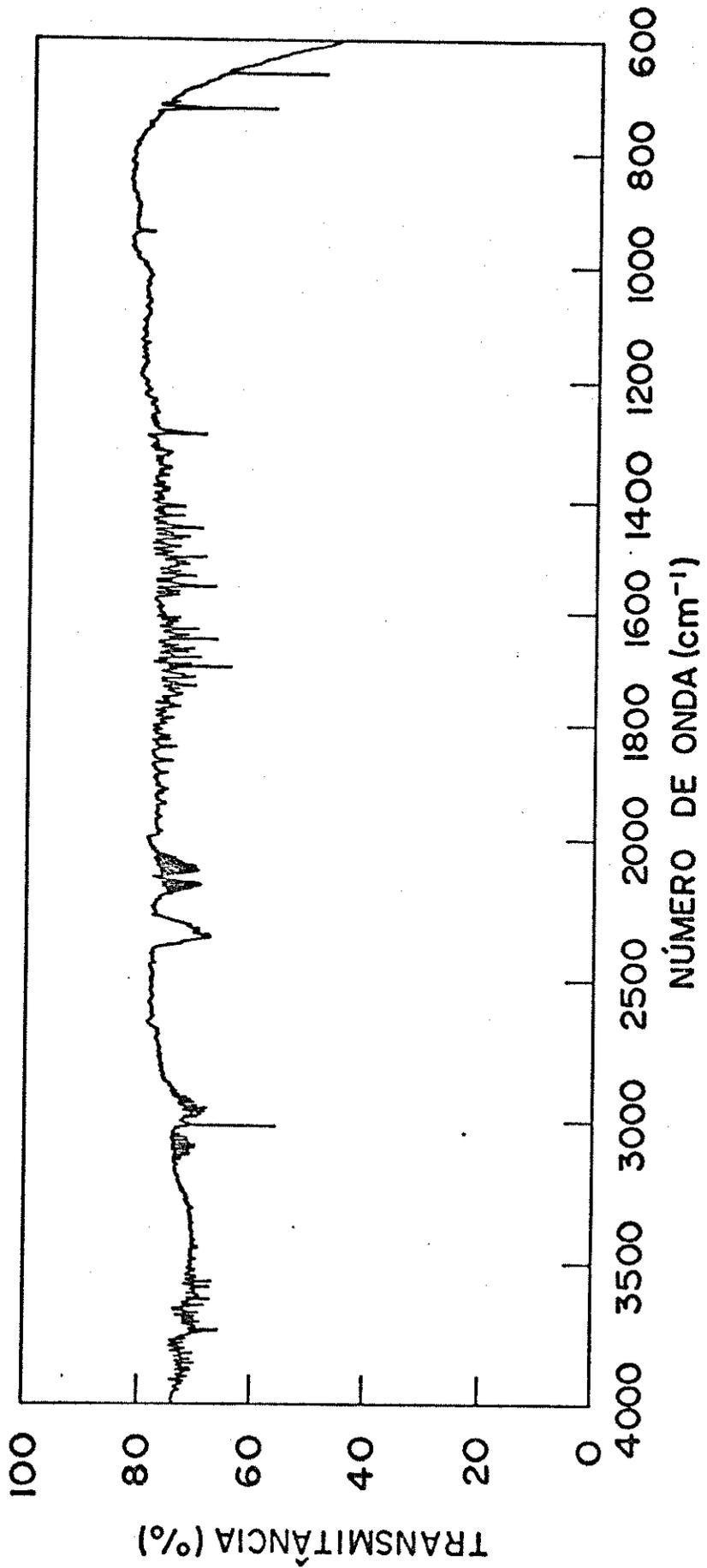
Os produtos identificados neste espectro foram qualitativamente parecidos com aqueles obtidos por excitação com laser, mas em proporções diferentes. Além disso pode-se notar que as bandas largas centradas em 1.740 cm^{-1} , 2.740 cm^{-1} e 2.820 cm^{-1} não apareceram neste caso.

O sólido remanescente na cela se tornou parcialmente polimerizado, mas o espectro no infravermelho deste não apresentou nenhuma banda de produtos.

III.1.3. Ativação Térmica

Os experimentos com aquecimento foram realizados inicialmente, colocando-se a sacarose numa ampola de vidro, fazendo-se vácuo na mesma, aquecendo-a até aproximadamente 500°C durante 5 minutos e registrando o espectro no infravermelho dos

Figura 11. Espectro no infravermelho dos produtos gasosos formados por descarga elétrica em sacarose pura.



gases formados, usando uma cela reta.

A reação térmica foi também realizada usando a cela "T" com as modificações na vedação da terceira saída para aquecimento, como descrito no capítulo anterior.

Neste caso, colocou-se a sacarose no dedal de cobre dentro do corpo de vidro da resistência, fez-se vácuo na cela durante uma hora testando o vazamento.

Com a cela evacuada ligou-se os terminais da resistência aos de um variador de voltagem e aplicou-se 18,5 volts durante 10 minutos, resultando numa temperatura de 450°C.

Depois do aquecimento foi registrado o espectro no infravermelho dos gases produzidos, sendo este igual ao obtido por aquecimento na ampola de vidro. A figura 12 mostra este espectro.

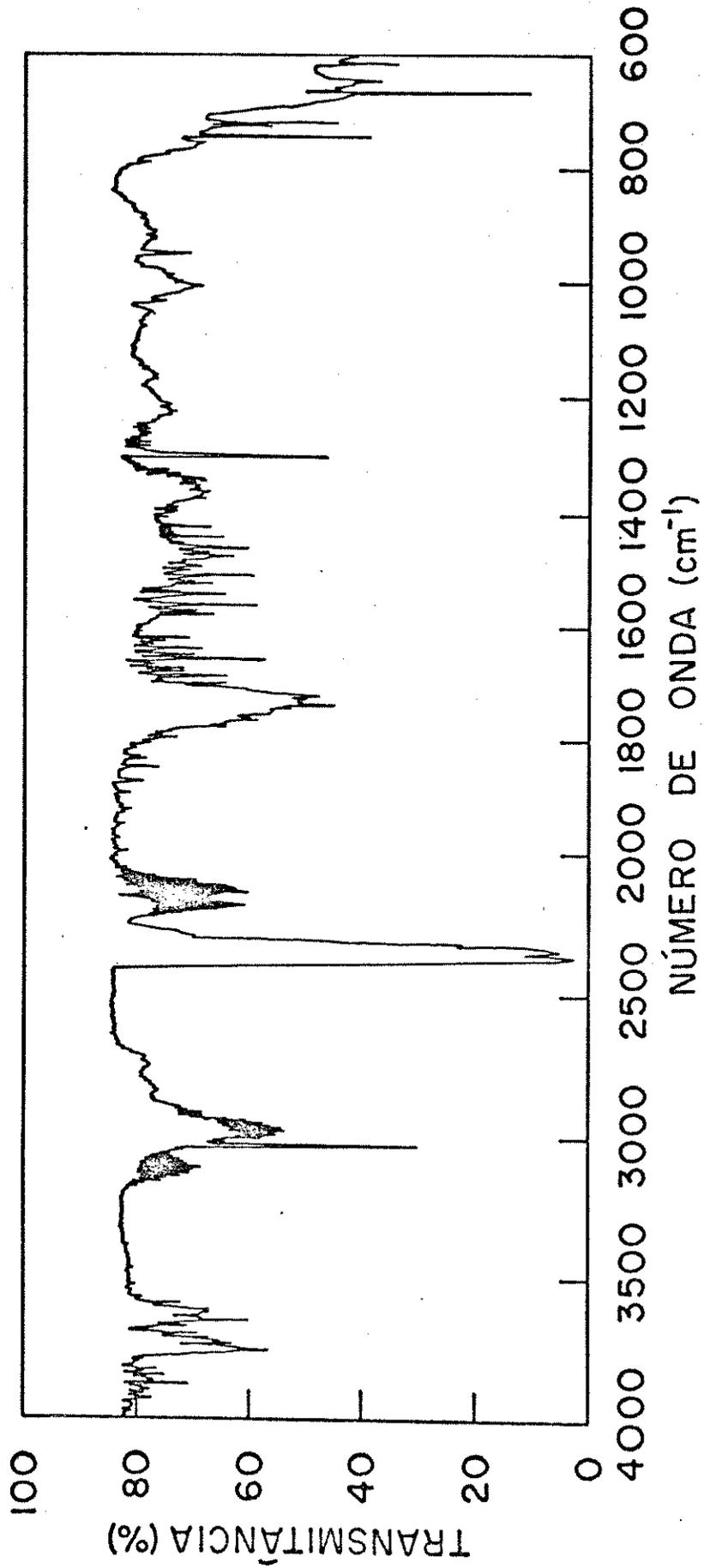
Pode-se notar a banda centrada em 1.740 cm^{-1} , conforme no caso de excitação por laser, além do aparecimento de duas bandas novas em 1.000 cm^{-1} e 740 cm^{-1} que não foram identificadas.

Neste espectro não apareceram as bandas em 3.320 - 3.280 e 729 cm^{-1} devidas ao acetileno. Também foi notável a grande produção de dióxido de carbono.

A intensidade relativa dos picos de cada gás foi bem diferente dos outros dois casos e este fato será discutido posteriormente.

O sólido na cela se carbonizou completamente e não foi analisado.

Figura 12. Espectro no infravermelho dos produtos gasosos formados por aquecimento da sacarose.



III.2. Sacarose com Amônia

Com este sistema também foram realizados experimentos com os três tipos de fonte de ativação, como no caso da sacarose pura.

No caso de excitação por laser foram usadas três linhas de emissão diferentes, cujos resultados serão relatados a seguir,

III.2.1. Excitação por laser de CO_2 - linha P(24)

Neste caso, usou-se a cela reta com duas janelas de cloreto de sódio, na qual foi colocada a sacarose em dedal de cobre conforme descrito no capítulo anterior.

Depois da cela montada e evacuada durante uma hora, introduziu-se amônia usando a linha de vácuo.

A pressão de amônia igual a 100 mmHg foi medida no manômetro depois do equilíbrio entre a cela e a linha de vácuo, em seguida fechou-se a torneira da cela para submetê-la a irradiação.

Escolheu-se a linha P(24) que é coincidente com um pico de absorção da sacarose a $940,56 \text{ cm}^{-1}$, onde não aparece pico de absorção da amônia.

A potência média dos pulsos, medida antes da irra

diação, foi de 0,75 Watts a uma repetição de 3 pulsos por segundo sem focalização.

A amostra foi irradiada durante 20 minutos, com o feixe do laser focalizado, sendo o ponto focal situado na superfície da sacarose.

Depois da irradiação o gás foi transferido para outra cela semelhante, sem o dedal de cobre, para registrar o espectro no infravermelho que é mostrado na figura 13.

Neste espectro a pequena intensidade das bandas foi devida à diminuição de pressão, causada pela transferência dos gases de uma cela para outra. Notou-se ainda a presença de amônia, que dificultou muito a identificação dos produtos formados, devido a sobreposição de bandas.

Conseguiu-se identificar neste espectro as bandas atribuídas ao metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono e a banda larga em 1.740 cm^{-1} .

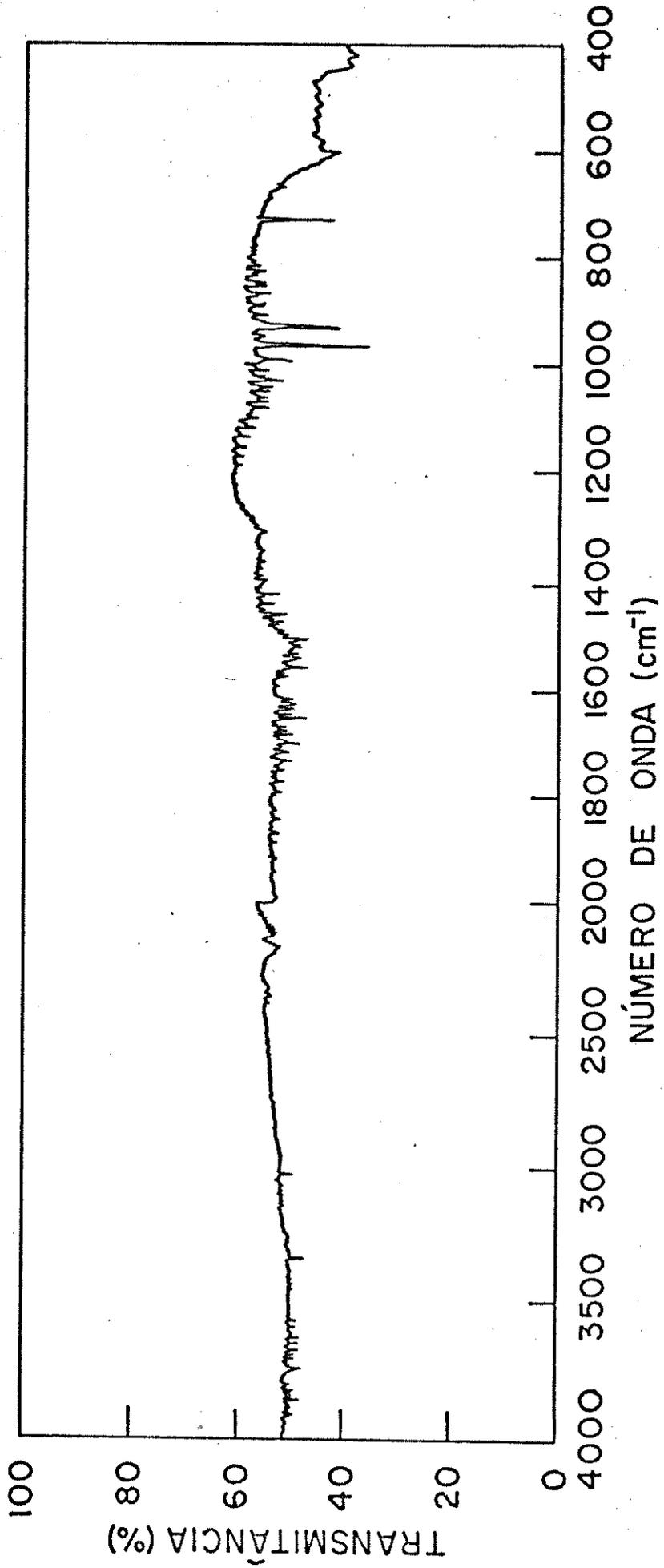
A intensidade relativa das bandas dos produtos será discutida posteriormente e comparada com os resultados obtidos por descarga elétrica e aquecimento no mesmo sistema.

III.2.2. Excitação por laser de CO_2 - linha P(28)

A montagem do sistema neste caso foi feita de maneira análoga a anterior, usando no entanto uma pressão de 150 mm de Hg de amônia.

Foi escolhida a linha P(28) emitindo na frequência de $933,83 \text{ cm}^{-1}$, sendo ao mesmo tempo quase ressonante com

Figura 13. Espectro no infravermelho obtido depois da irradiação de sacarose com amônia pela linha P(24) do laser de CO₂.



picos de absorção da amônia e da sacarose.

A medida da potência média dos pulsos foi realizada da mesma maneira descrita anteriormente, apresentando um valor de 0,65 Watts.

A irradiação foi realizada durante 20 minutos, com focalização, sendo o ponto focal coincidente com a superfície da sacarose.

Da mesma maneira que no item anterior, registrou-se o espectro no infravermelho da fase gasosa depois da irradiação, que é mostrado na figura 14.

Por este espectro pode-se notar que restou grande quantidade de amônia, tornando difícil a identificação das bandas do metano que apareceram muito fracas em 3.020 e 1.300 cm^{-1} . A única banda do acetileno identificada foi aquela em 729 cm^{-1} , com intensidade muito baixa.

A banda larga em 1.740 cm^{-1} e a do etileno em 945 cm^{-1} , apareceram mascaradas pelos picos da amônia.

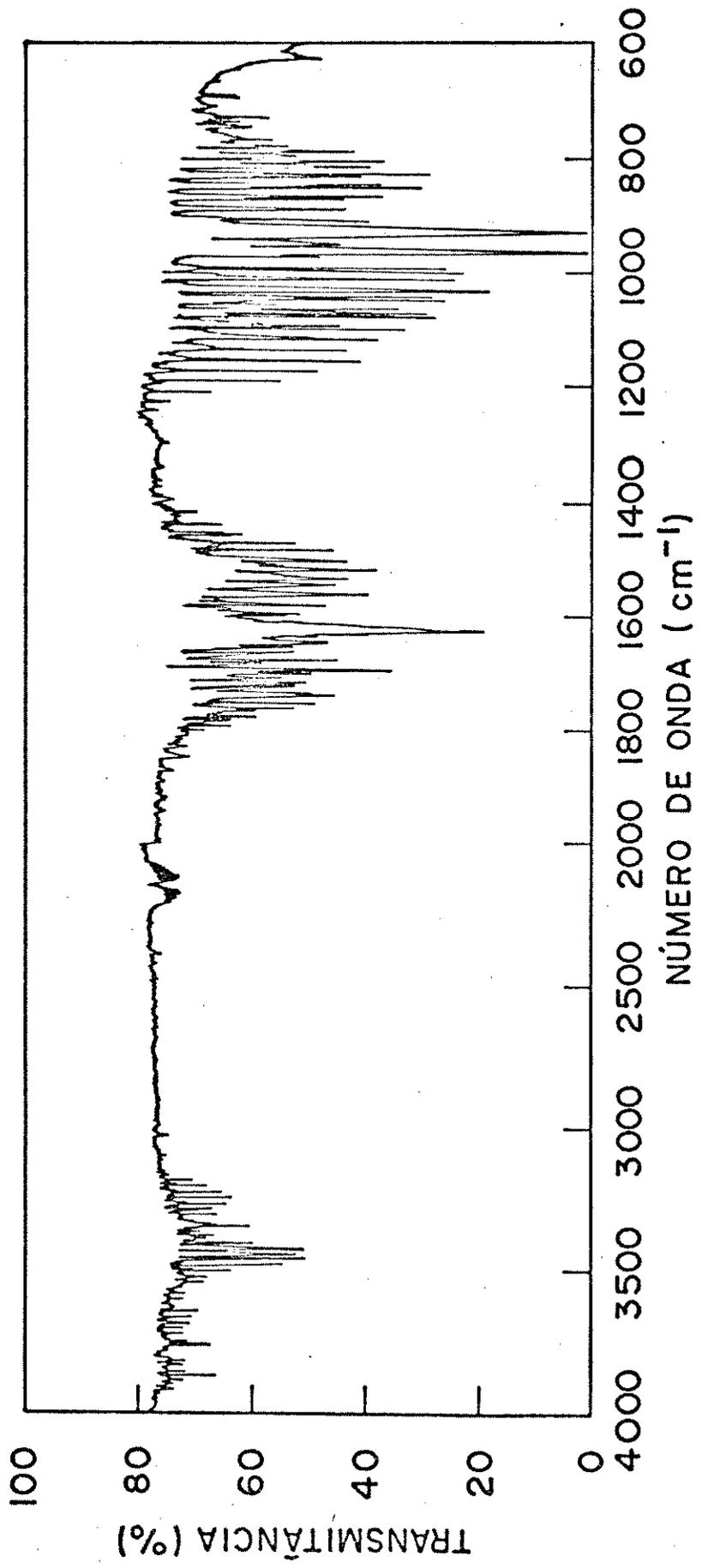
Neste espectro não existiu as bandas do dióxido de carbono, mas o dublete devido ao monóxido de carbono em 2.160 - 2.120 cm^{-1} foi facilmente identificado.

O espectro do sólido restante não apresentou diferença com relação ao espectro padrão da sacarose, indicando que não se formou produtos no estado sólido.

III.2.3. Excitação por laser de CO_2 - linha P(32)

O sistema foi montado de maneira análoga ao item

Figura 14. Espectro no infravermelho da mistura gasosa obtido depois da irradiação da sacarose com amônia pela linha P(28) do laser de CO₂.



anterior, usando uma pressão de amônia igual a 100 mm de Hg.

A linha P(32) na frequência de 933 cm^{-1} está em ressonância com um pico de absorção muito intensa da amônia e fora de ressonância com bandas de absorção da sacarose.

A potência média dos pulsos foi igual a 0,65 Watts, medida sem focalização, com repetição de três pulsos por segundo.

A irradiação foi efetuada durante 20 minutos, com o feixe do laser focalizado, fazendo coincidir o ponto focal com a superfície da sacarose.

Neste caso, não restou amônia em quantidade detectável pelo espectro no infravermelho, registrado depois da irradiação, que é mostrado na figura 15.

Este espectro mostrou as bandas devidas ao dióxido de carbono e aquela em 1.740 cm^{-1} com grande intensidade.

Pode-se observar também as bandas devidas ao acetileno, metano, monóxido de carbono, etileno, além de uma banda em torno de 1.025 cm^{-1} que não foi atribuída.

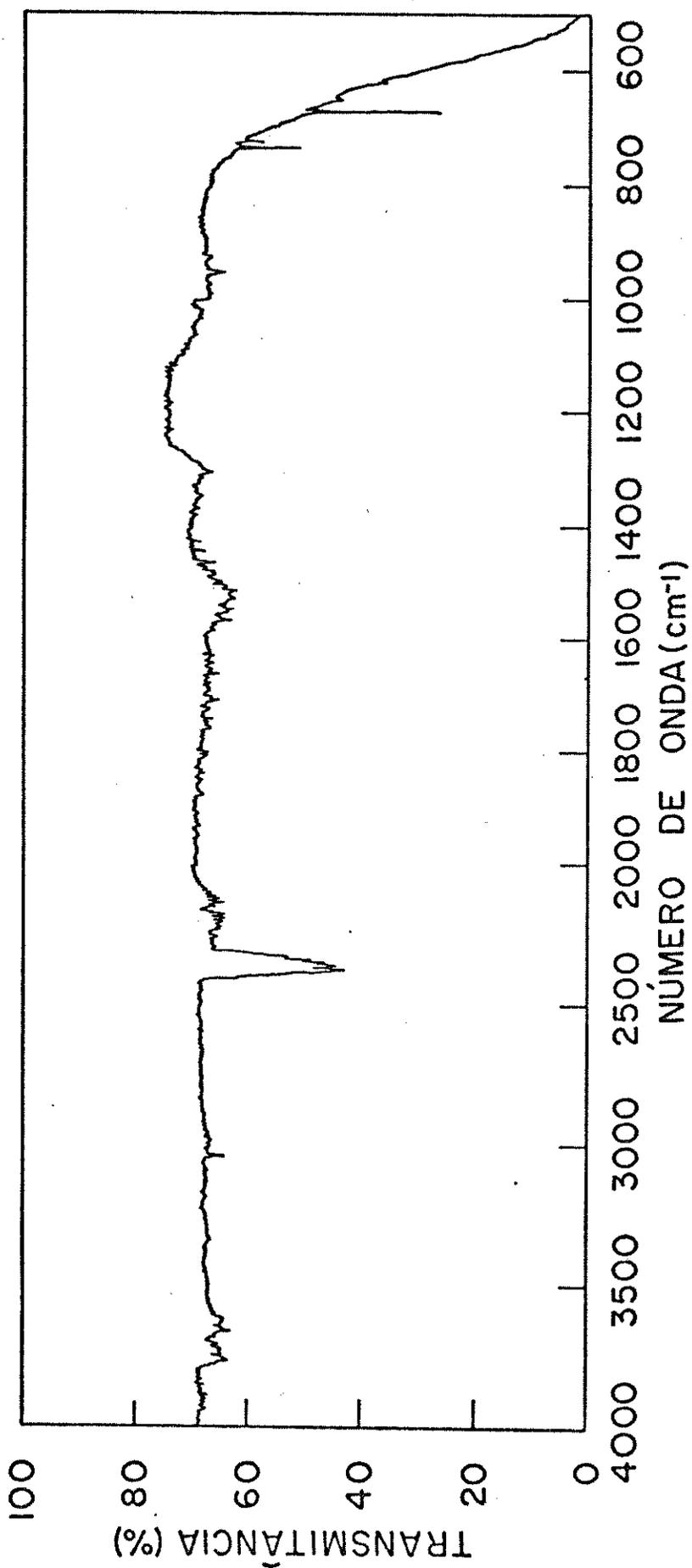
Também neste caso não houve modificação do espectro no infravermelho do sólido restante depois da irradiação, com relação ao espectro padrão da sacarose.

III.2.4. *Excitação por descarga elétrica pulsada*

A cela usada neste caso foi a cela "T", montada com os eletrodos da maneira que foi descrita no capítulo anterior.

Com a cela assim montada, foi feito vácuo durante

Figura 15. Espectro no infravermelho da mistura gasosa obtido depois da irradiação da sacarose com amônia pela linha P(32) do laser de CO₂.



uma hora introduzindo-se então nesta amônia a uma pressão igual a 100 mm de Hg.

Este sistema foi submetido a descarga elétrica, com pulsos em intervalos de um segundo, durante 15 minutos. No tou-se uma luminescência azul e aquecimento da cela.

Depois disto foi registrado o espectro no infra vermelho da fase gasosa, que é mostrado na figura 16.

Neste espectro pode-se notar um consumo parcial da amônia e uma grande produção de água com relação aos outros experimentos.

Os produtos como acetileno, metano, etileno, dióxido de carbono e monóxido de carbono puderam ser facilmente identificados. As bandas devido ao acetileno apareceram com in tensidade bastante alta.

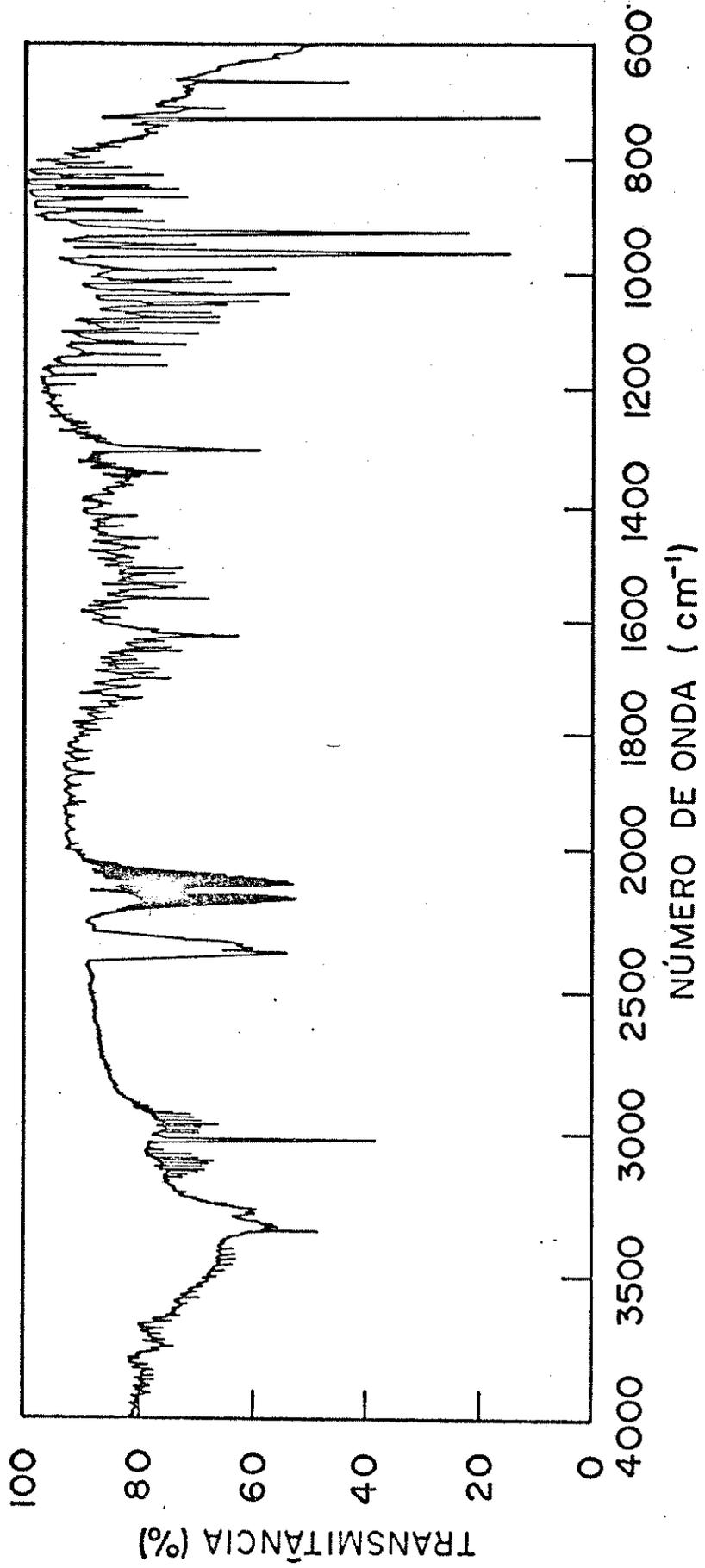
Neste caso a banda larga centrada em 1.740 cm^{-1} não foi observada, como no caso da reação por descarga elétrica em sacarose pura.

O sólido restante apresentou-se parcialmente po limerizado, mas o seu espectro no infravermelho não mostrou ne nhuma diferença do espectro padrão da sacarose.

III.2.5. Ativação térmica

Como no caso do aquecimento da sacarose pura, no sistema sacarose com amônia a reação térmica foi realizada pre viamente em ampola de vidro e posteriormente na cela "T" com a adaptação da resistência. Entretanto neste caso, como se tem a presença de amônia, a reação foi efetuada com a ampola ou a ce

Figura 16. Espectro no infravermelho da mistura gasosa, obtido depois da descarga elétrica em sacarose com amônia.



la conectada à linha de vácuo, a fim de se evitar acidentes causados por super pressão durante o aquecimento. Assim o aumento de pressão pode ser acompanhado verificando os manômetros de mercúrio.

Foi feito aquecimento na cela com sacarose e amônia, através da resistência, usando uma voltagem de 18,5 volts no variador de voltagem. Esta voltagem fornece uma temperatura de aproximadamente 450°C e foi aplicada durante 10 minutos.

Depois dos 10 minutos de aquecimento, com uma pressão igual a 53 mm de Hg dentro da cela, foi registrado o espectro no infravermelho da fase gasosa. Este espectro pode ser visto na figura 17.

Neste espectro notou-se uma grande proporção de amônia sem reagir.

As bandas do acetileno não apareceram neste espectro, no entanto as correspondentes ao dióxido de carbono foram muito intensas.

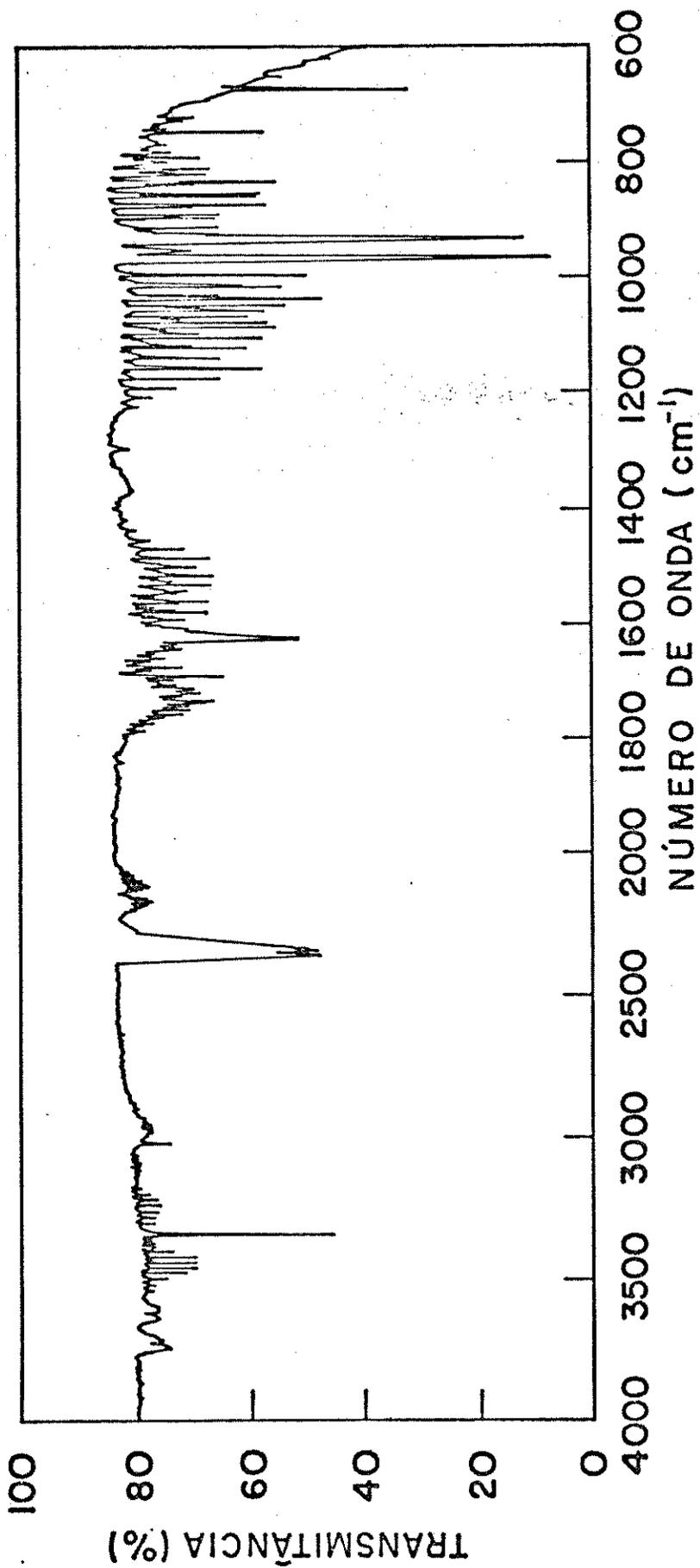
A banda larga centrada em 1.740 cm^{-1} pode ser vista, apesar de estar sobreposta a uma banda da amônia.

Os outros produtos como metano e monóxido de carbono também puderam ser identificados, mas a identificação do etileno se tornou difícil devido a sobreposição com as bandas de amônia.

A banda em 740 cm^{-1} também foi notada neste espectro, como no caso do aquecimento da sacarose pura.

O espectro no infravermelho do sólido restante não foi registrado, pois houve carbonização total.

Figura 17. Espectro no infravermelho da mistura gasosa, obtido depois do aquecimento do sistema sacarose e amônia.



III.3. Metanol com Amônia

O metanol foi escolhido para substituir a sacarose, porque ambos apresentam em suas moléculas o grupo funcional hidroxila ligado ao átomo de carbono.

Um outro fator que contribuiu para esta substituição foi a possibilidade de se trabalhar com o metanol no estado gasoso.

III.3.1. Excitação por laser de CO_2 - linha P(24)

Neste caso, foi utilizada a cela reta montada com duas janelas de cloreto de sódio, como foi descrito no capítulo anterior, com exceção do suporte de cobre.

A mistura gasosa foi feita medindo uma pressão igual a 100 mm de Hg de amônia em uma das duas divisões simétricas da linha de vácuo e a mesma pressão de vapor de metanol na outra. As duas divisões foram então interligadas permitindo que os gases se misturassem por difusão durante uma hora.

A mistura assim obtida foi transferida para dentro da cela evacuada, resultando numa pressão total igual a 85 mm de Hg. Foi registrado o espectro no infravermelho desta amostra antes da irradiação, observando-se que não houve nenhuma reação à temperatura ambiente.

A irradiação foi realizada escolhendo a linha P(24), emitindo na frequência de $940,56 \text{ cm}^{-1}$ e portanto fora de ressonância com as bandas de absorção dos reagentes.

A potência média dos pulsos foi igual a 0,65 Watts, medida sem focalização, com repetição de três pulsos por segundo.

A irradiação foi realizada com focalização do feixe do laser, durante 20 minutos e não se observou nenhuma luminescência e nem aquecimento na cela.

Os espectros registrados antes e depois da irradiação são mostrados na figura 18.

Através da comparação destes dois espectros, pode-se notar que não houve nenhuma modificação depois da irradiação. Portanto não houve reação neste caso.

III.3.2. Excitação por laser de CO_2 - linha P(28)

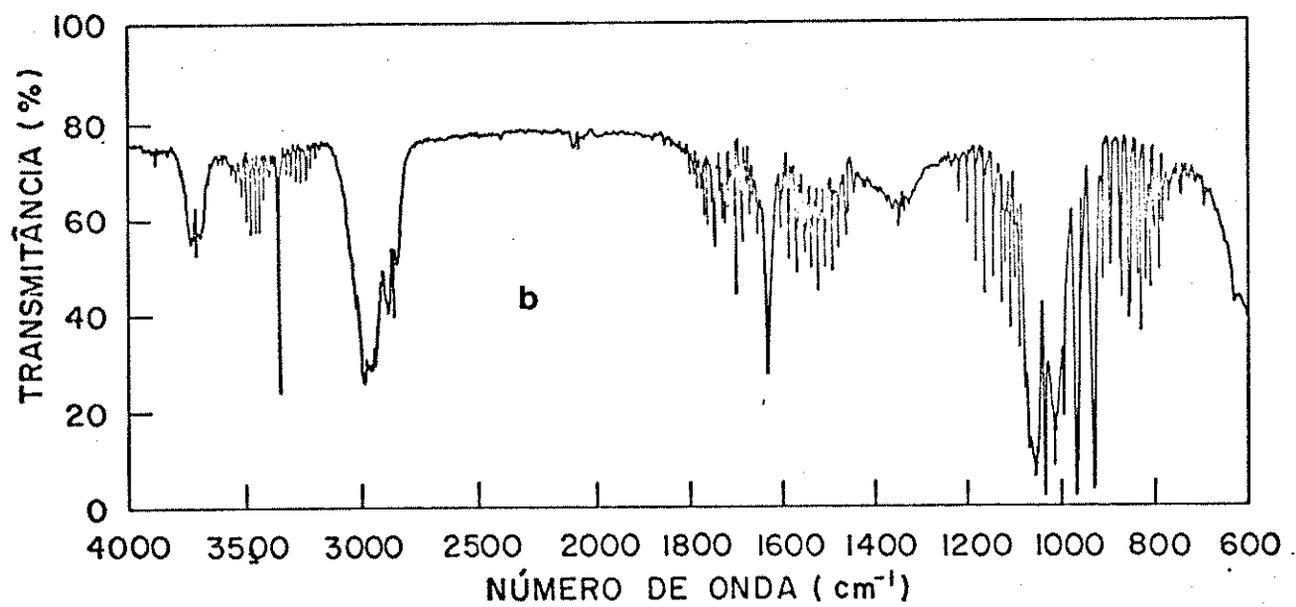
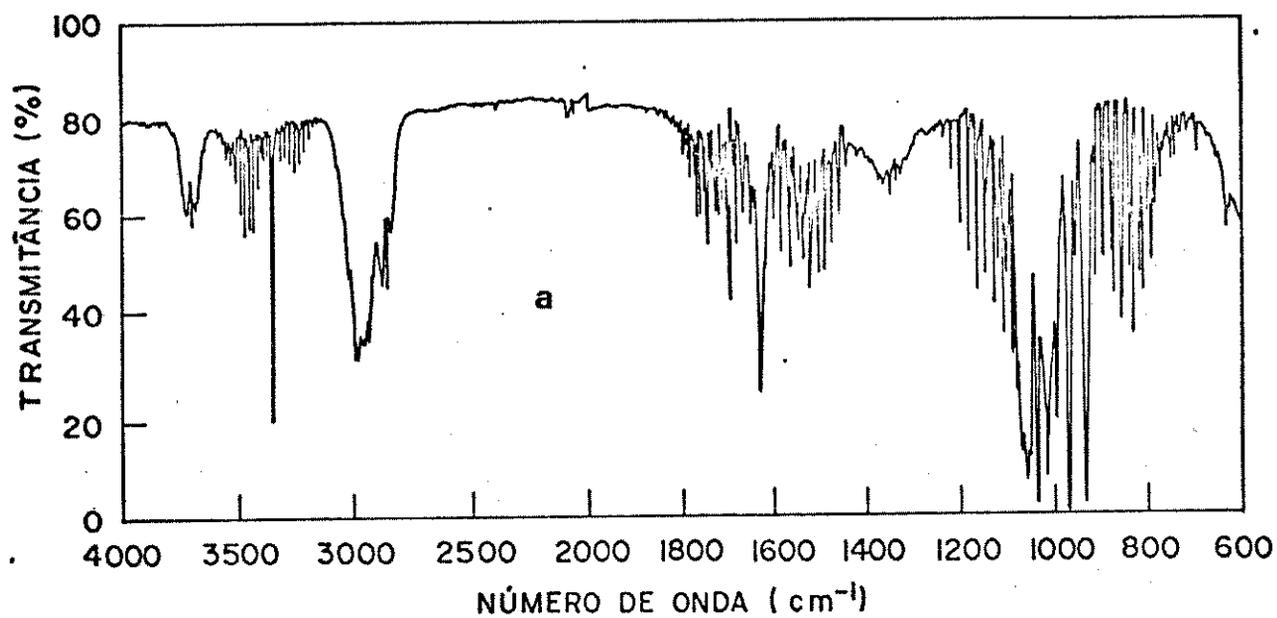
A montagem do sistema neste caso foi semelhante a do item anterior, usando no entanto uma pressão total de 100 mm de Hg.

A linha P(28), na frequência de $933,83 \text{ cm}^{-1}$, está em quase ressonância com um pico de absorção da amônia e fora de ressonância com as frequências de absorção do metanol.

A potência média dos pulsos do laser foi igual a 0,40 Watts, medida sem focalização, com a repetição de 3 pulsos por segundo.

A irradiação foi efetuada, com focalização do fei

Figura 18. Espectros no infravermelho da mistura gasosa de me
tanol com amônia na proporção 1:1
a) antes da irradiação
b) depois da irradiação pela linha P(24) do laser de
CO₂.



xe do laser, durante 20 minutos e não se observou luminescência, nem aquecimento na cela.

Foram registrados os espectros no infravermelho da mistura gasosa antes e depois da irradiação que são mostrados na figura 19.

Comparando estes dois espectros, notou-se que houve muito pouco consumo dos reagentes, dificultando a identificação completa dos produtos.

Os únicos produtos que puderam ser identificados foram o monóxido de carbono, por seu dublete em $2.120-2.160\text{cm}^{-1}$ e o acetileno por sua banda a 729cm^{-1} .

III.3.3. Excitação por laser de CO_2 - linha P(32)

O sistema foi montado neste caso, de maneira semelhante ao anterior.

A linha P(32), na frequência de 933cm^{-1} , está em perfeita ressonância com um pico de absorção intensa da amônia e fora de ressonância com frequências de absorção do metanol.

A potência média dos pulsos do laser foi igual a 0,60 Watts, medida sem focalização, com repetição de três pulsos por segundo.

A irradiação foi efetuada, com focalização do feixe do laser, durante 20 minutos e não se observou luminescência, nem aquecimento na cela.

Os espectros no infravermelho da mistura gasosa, antes e depois da irradiação, podem ser vistos na figura 20.

Figura 19. Espectros no infravermelho da mistura gasosa de metanol com amônia na proporção 1:1

a) antes da irradiação

b) depois da irradiação pela linha P(28) do laser de CO_2 .

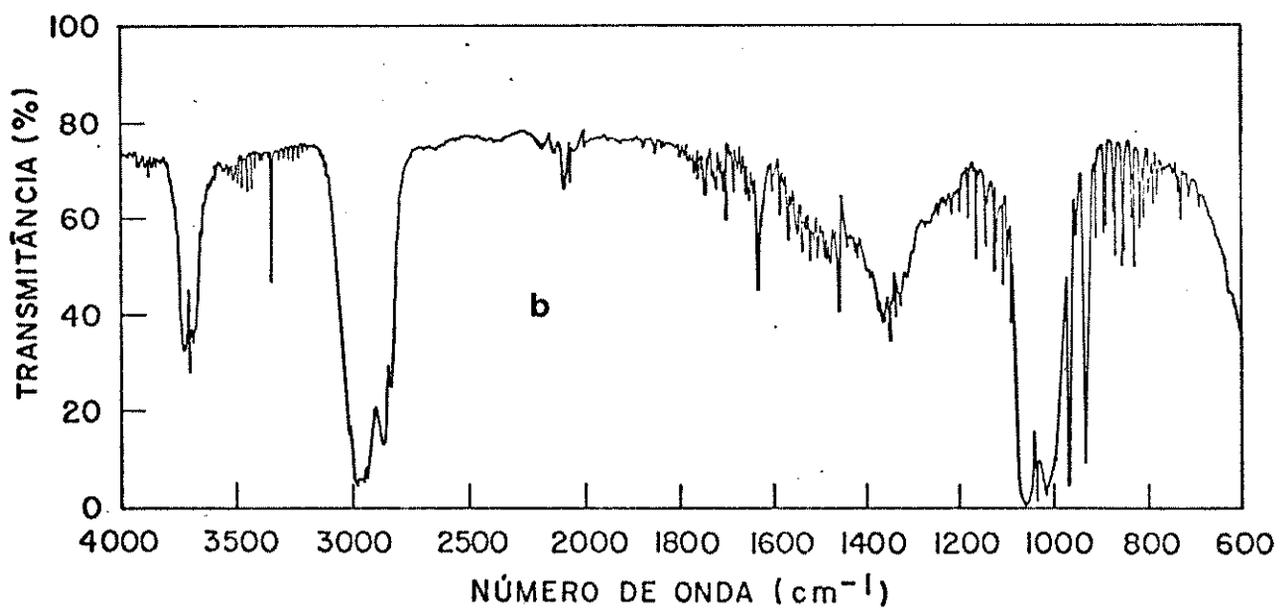
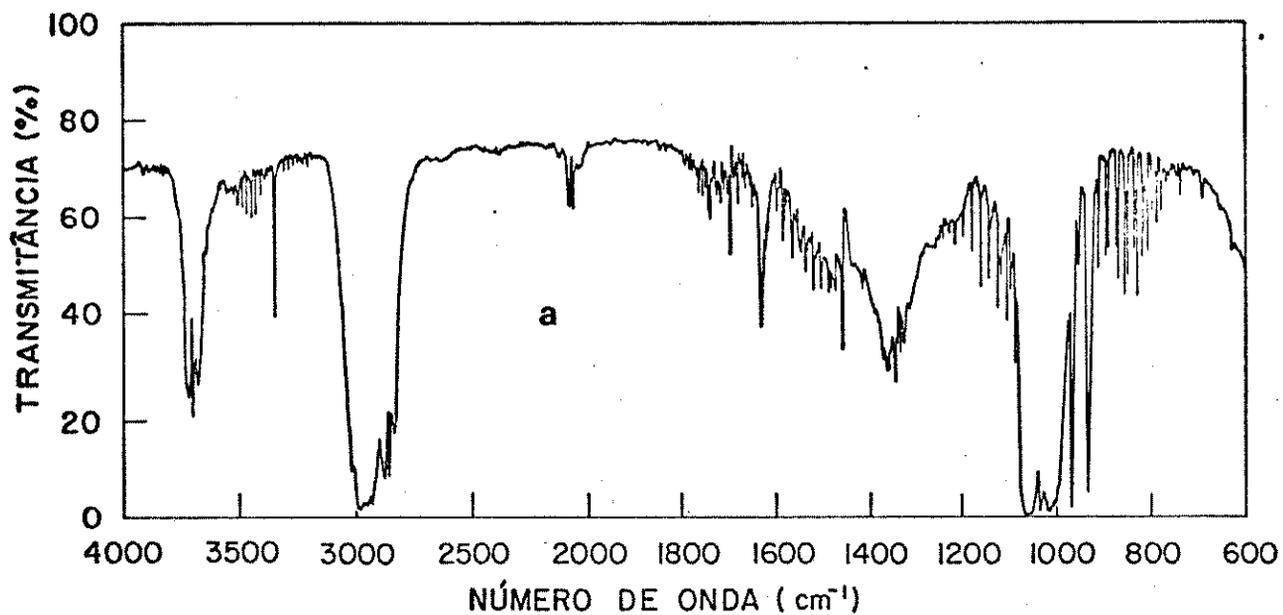
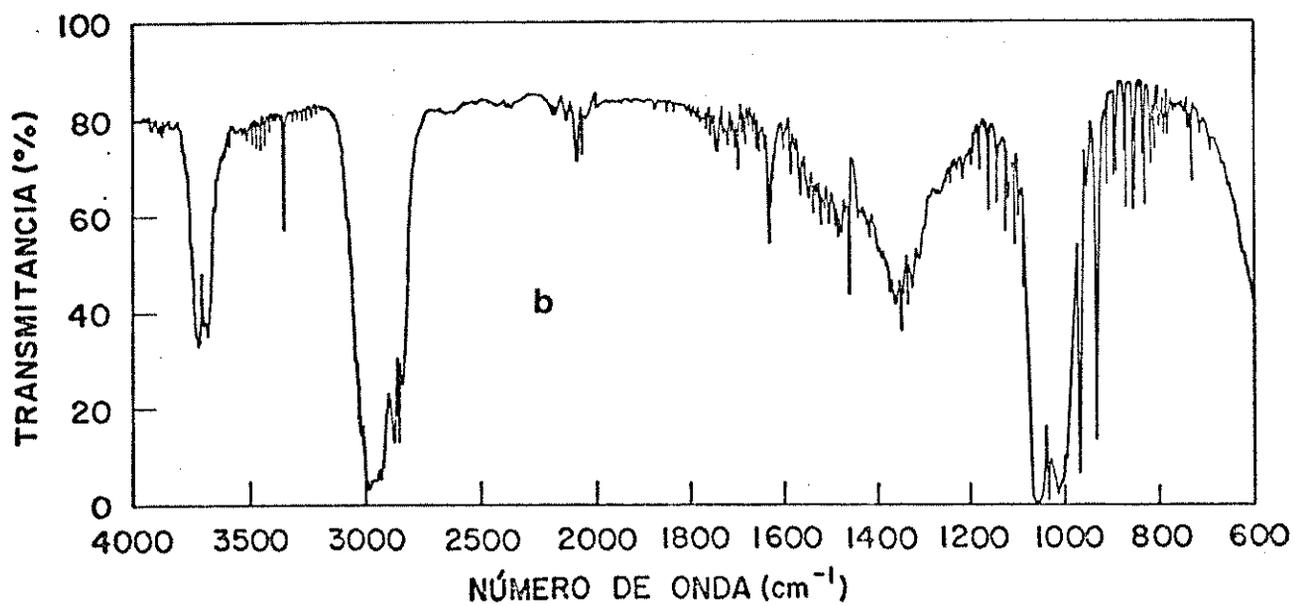
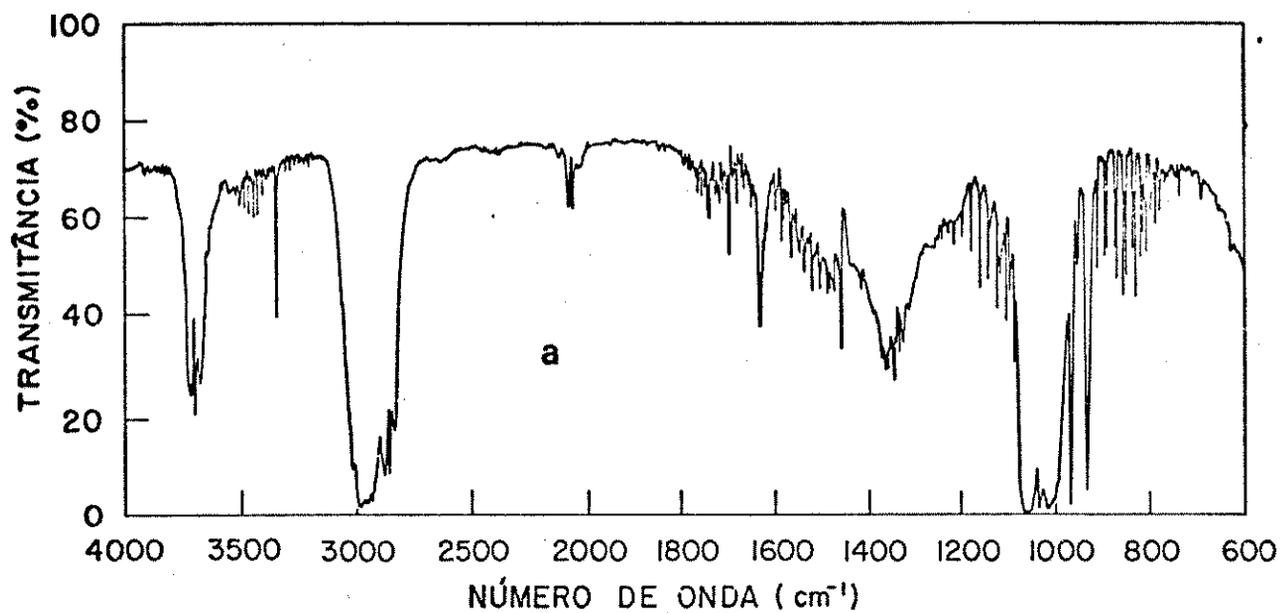


Figura 20. Espectros no infravermelho da mistura gasosa de metanol com amônia na proporção 1:1

- a) antes da irradiação
- b) depois da irradiação pela linha P(32) do laser de CO_2 .



Os resultados obtidos neste caso foram idênticos aos obtidos da excitação pela linha P(28) neste sistema.

III.3.4. *Excitação por descarga elétrica pulsada*

Neste caso, foi utilizada a cela "T" montada com os dois eletrodos, distantes 1 cm um do outro, sem o dedal de cobre dentro da cela.

A mistura de metanol com amônia na proporção 1:1 foi feita da maneira já descrita anteriormente, resultando numa pressão total igual a 80 mm de Hg dentro da cela.

Submeteu-se o sistema a descarga elétrica, aplicando pulsos em intervalos de 1 segundo durante 10 minutos, conforme nos experimentos anteriores. A cela apresentou um grande aquecimento e luminescência azul.

A figura 21 mostra os espectros no infravermelho da mistura gasosa antes e depois da descarga elétrica.

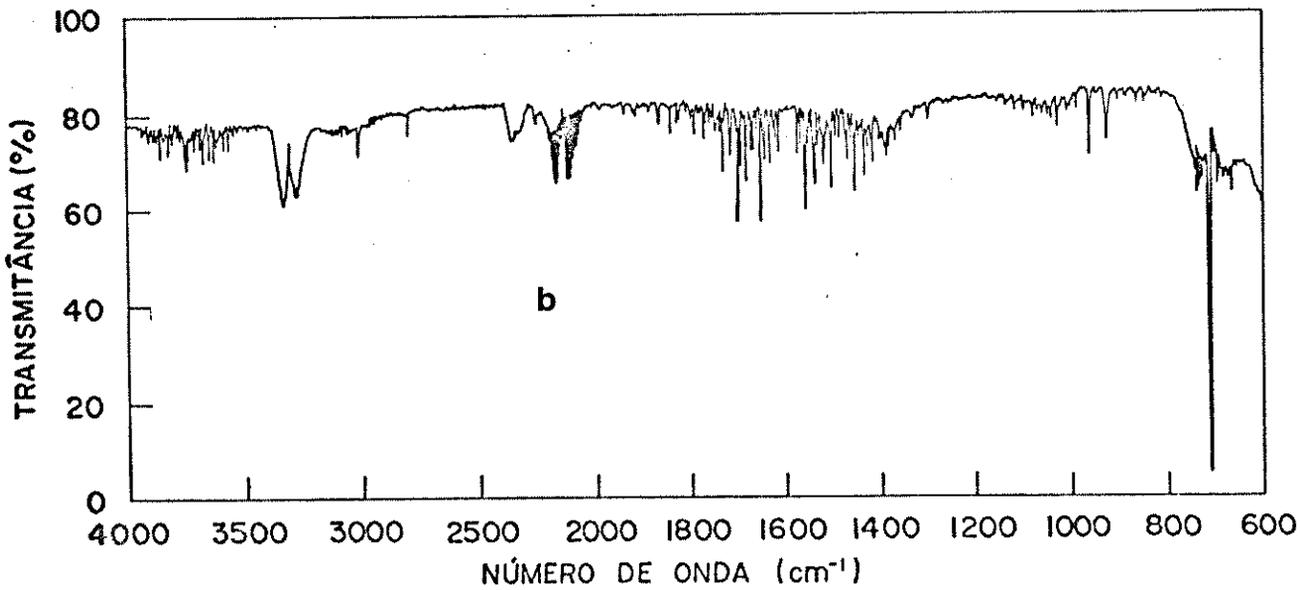
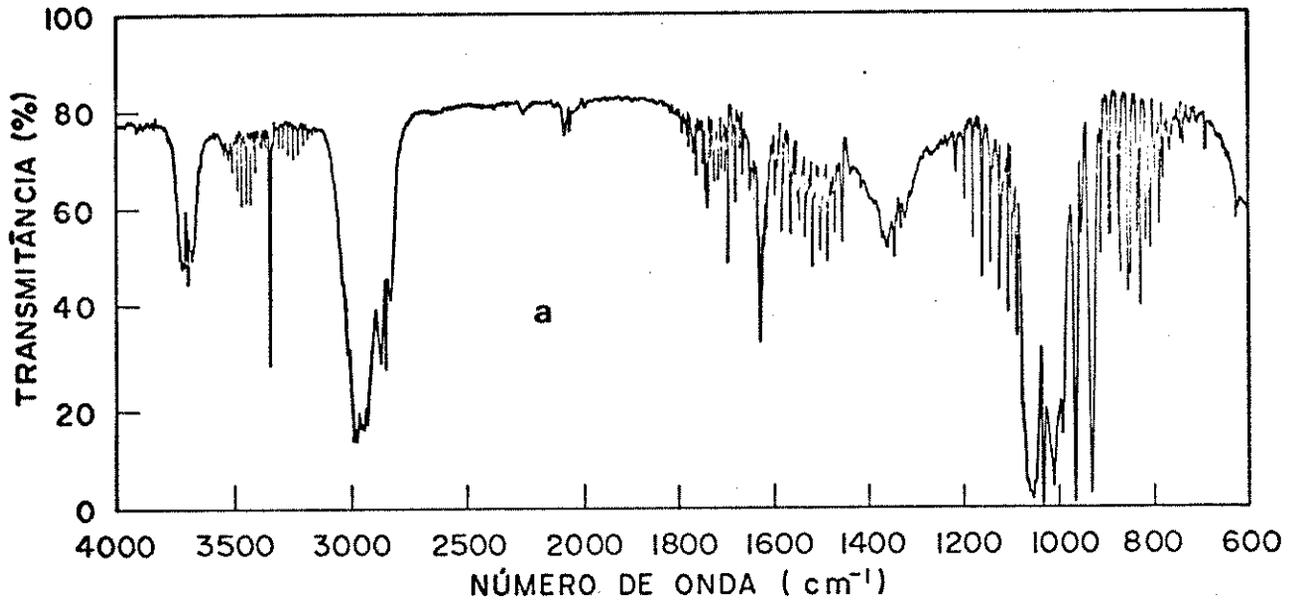
Comparando estes espectros, pode-se notar as bandas de acetileno e monóxido de carbono com grande intensidade, enquanto que as bandas de metano e dióxido de carbono apresentaram intensidade baixa. Neste caso não se verificou a banda em 945 cm^{-1} devido ao etileno.

O consumo de metanol e amônia foi muito grande, conforme pode ser visto pelos espectros.

Também foi efetuada descarga elétrica numa mistura de metanol com amônia na proporção de 1:2, com uma pressão total igual a 155 mm de Hg.

Figura 21. Espectros no infravermelho da mistura gasosa de metanol com amônia na proporção de 1:1

- a) antes da descarga elétrica
- b) depois da descarga elétrica.



A figura 22 mostra os espectros no infravermelho desta mistura antes e depois da descarga elétrica.

Neste caso, os produtos foram os mesmos obtidos com a proporção 1:1, mas as concentrações relativas de metano e dióxido de carbono foram menores.

III.3.5. Ativação térmica

O procedimento para o aquecimento da mistura de metanol com amônia foi idêntico àquele seguido no aquecimento da sacarose com amônia.

O aquecimento na cela foi feito da maneira já descrita, durante 10 minutos.

Não se observou nenhuma banda de produtos como pode ser visto na figura 23, por comparação dos espectros no infravermelho antes e depois do aquecimento.

III.4. Metanol Puro

III.4.1. Excitação por descarga elétrica pulsada

Usou-se a cela "T" com os eletrodos, na qual se introduziu vapor de metanol puro a uma pressão igual a 100 mm de Hg.

Foi aplicada descarga elétrica, com pulsos em intervalos de 1 segundo, durante 10 minutos, como nos experimentos anteriores.

Figura 22. Espectros no infravermelho da mistura gasosa de metanol com amônia na proporção 1:2

- a) antes da descarga elétrica
- b) depois da descarga elétrica.

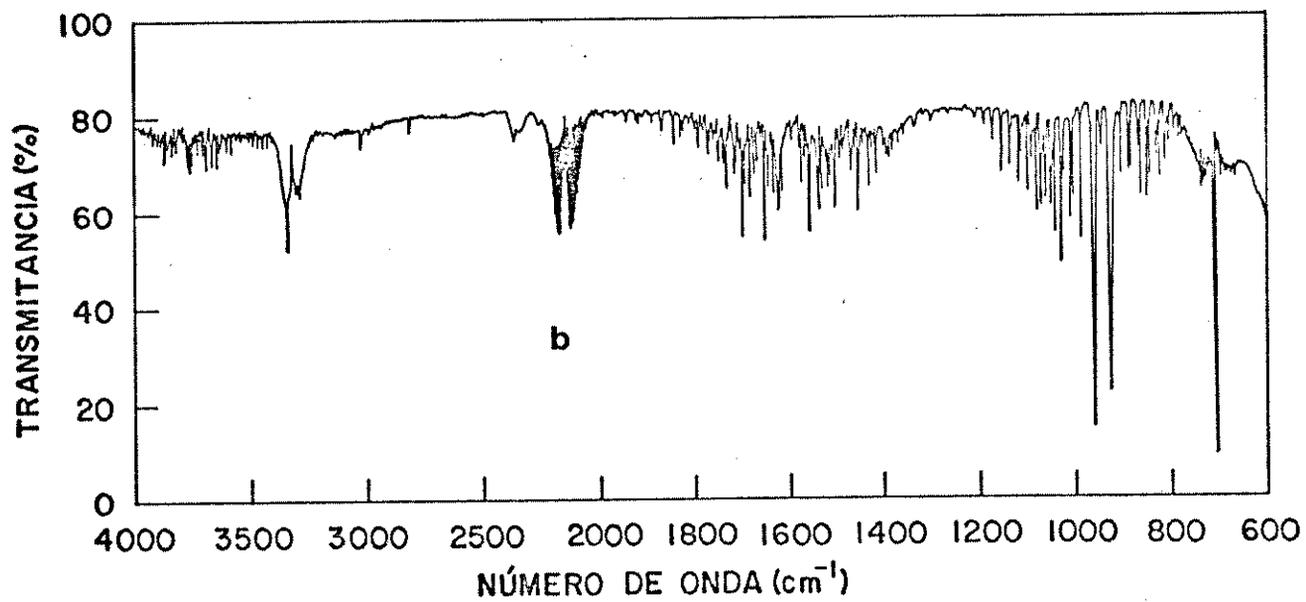
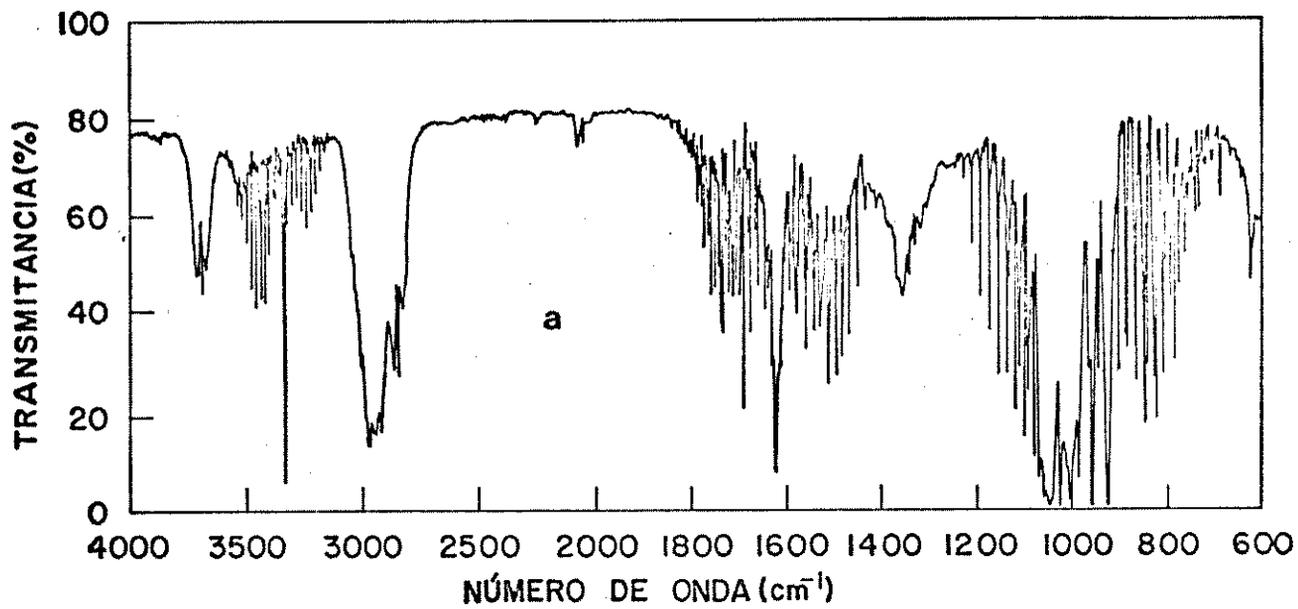
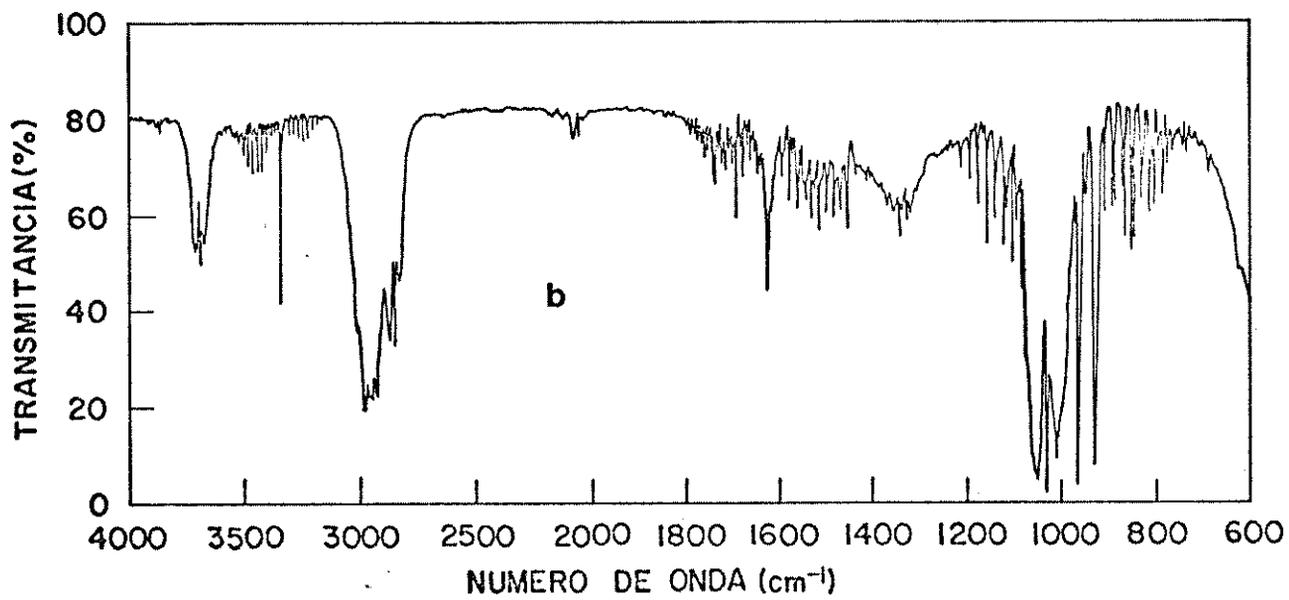
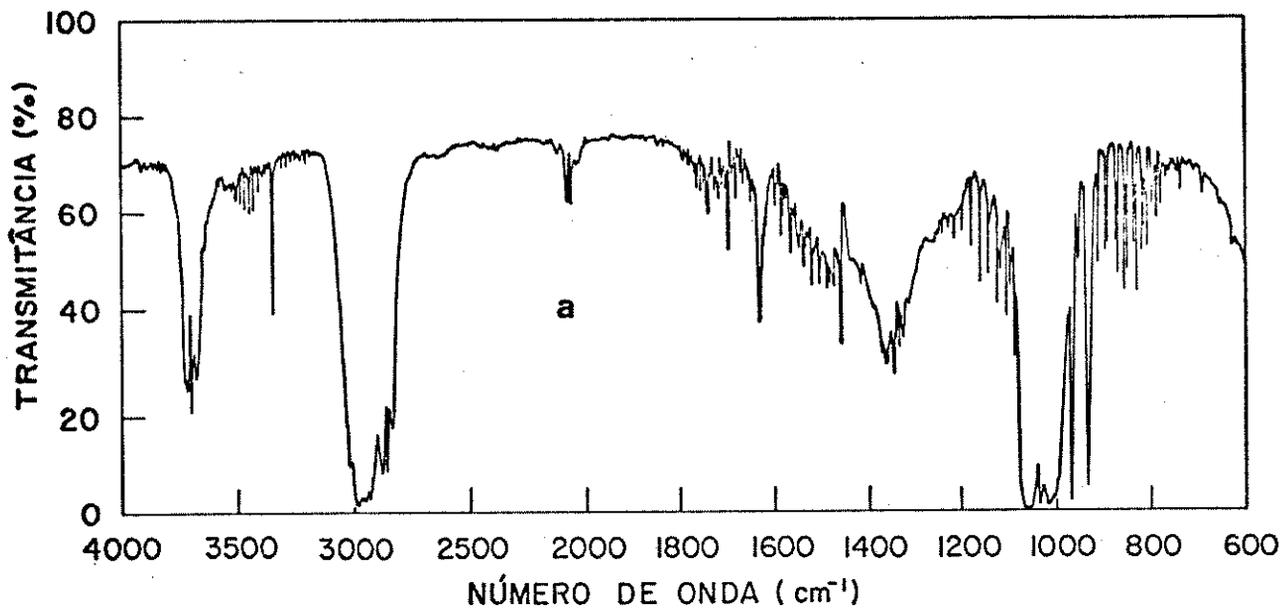


Figura 23. Espectros no infravermelho da mistura gasosa de metanol com amônia, na proporção de 1:1

- a) sem aquecimento
- b) com aquecimento.



A figura 24 mostra os espectros no infravermelho antes e depois da descarga elétrica.

Os produtos identificados neste caso foram: acetileno, etileno, metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono.

Pode-se verificar por estes espectros, que houve grande consumo de metanol.

III.4.2. Ativação térmica

A ativação térmica do vapor de metanol puro a uma pressão de 100 mmHg foi realizada como descrito anteriormente para os outros sistemas, não apresentando nenhuma modificação com relação ao seu espectro padrão.

III.5. Amônia Pura

III.5.1. Excitação por descarga elétrica pulsada

Utilizando-se a cela "T", vedada com os eletrodos, com uma pressão de amônia pura igual a 100 mm de Hg, submeteu-se a mesma à descarga elétrica durante 10 minutos, com pulsos em intervalos de um segundo.

Os espectros no infravermelho antes e depois da descarga são mostrados na figura 25. Neste pode-se notar uma sensível diminuição na intensidade das bandas de absorção da amônia, mas não se verificou o aparecimento de bandas novas.

Figura 24. Espectro do metanol Puro na fase gasosa

a) antes da descarga elétrica

b) depois da descarga elétrica.

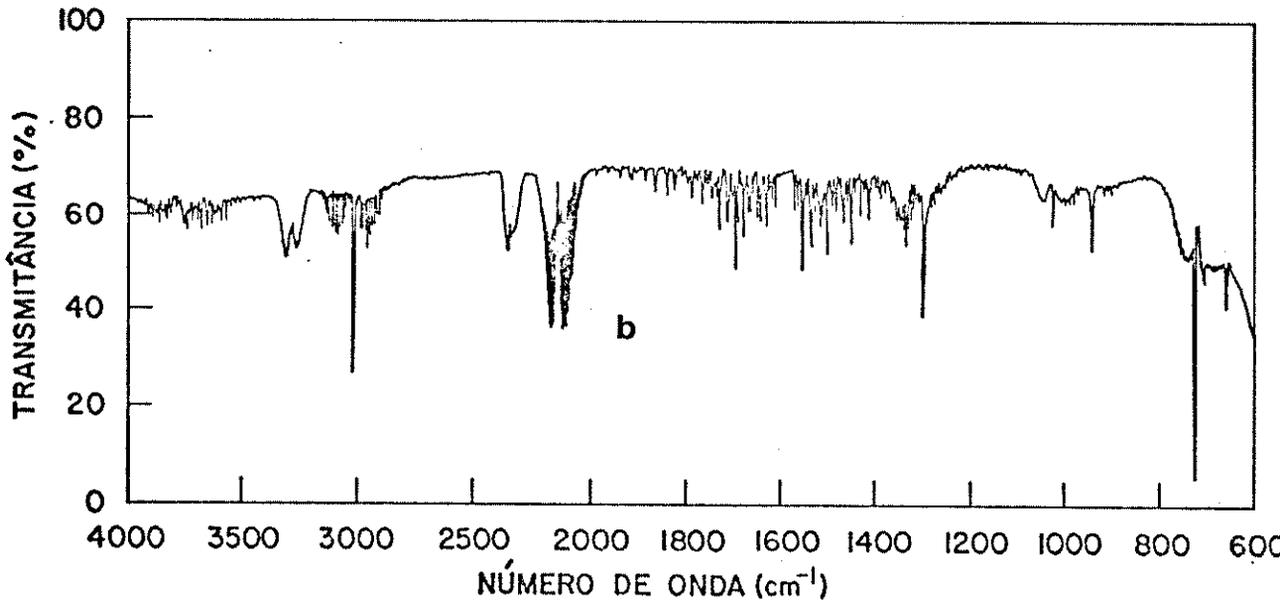
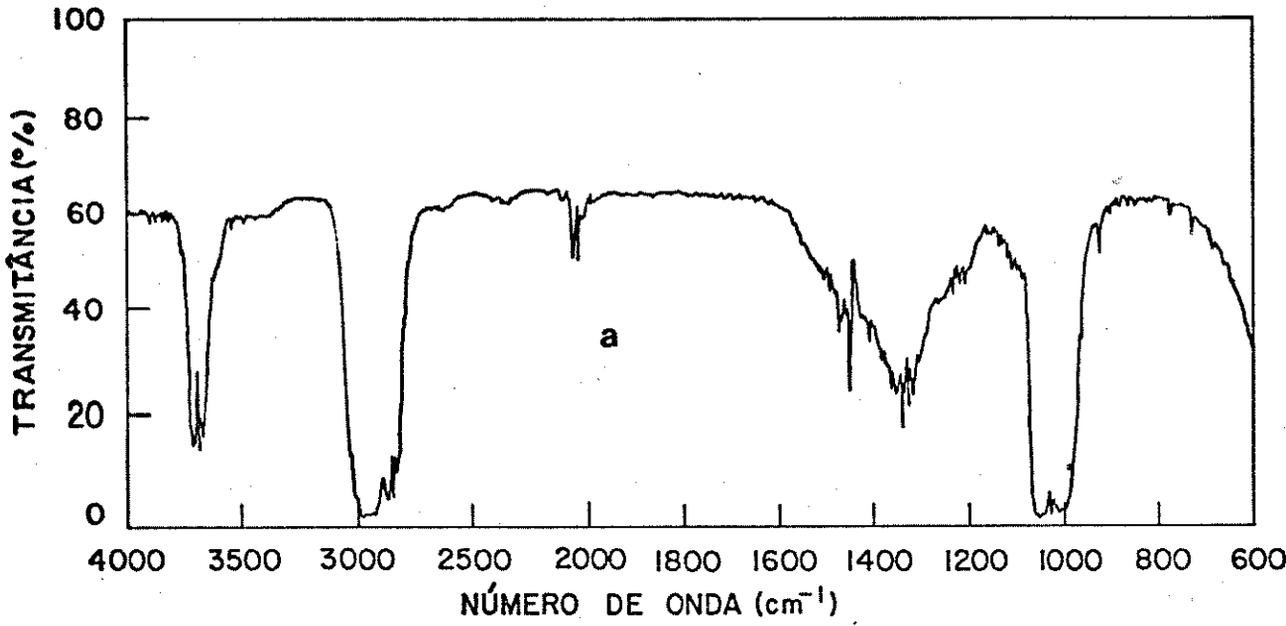
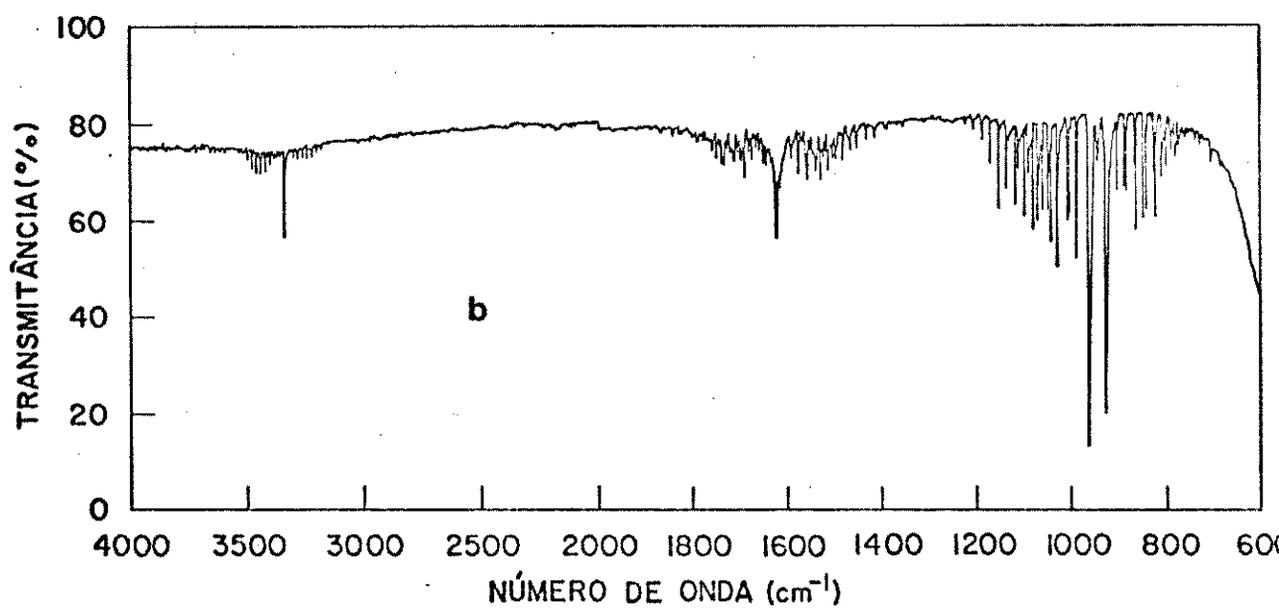
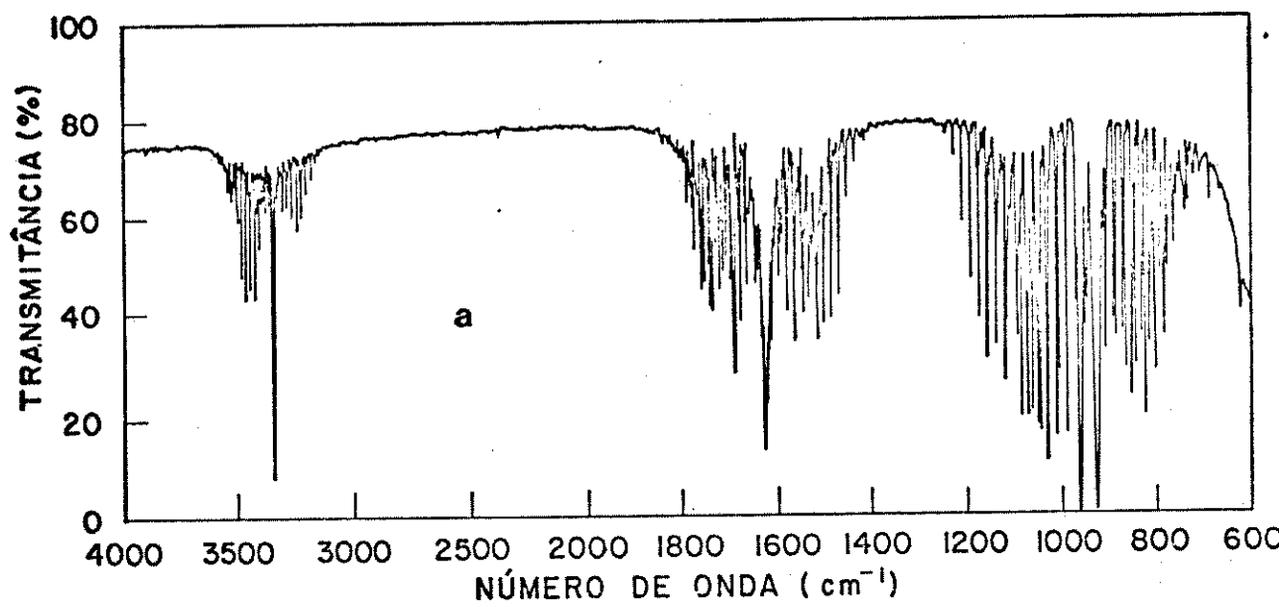


Figura 25. Espectro no infravermelho da amônia pura

a) antes da descarga elétrica

b) depois da descarga elétrica.



Como o vazamento da cela foi testado previamente e houve consumo da amônia sem aparecimento de bandas novas, pode-se concluir que houve formação de produtos inativos no infravermelho como N_2 e H_2 .

III.5.2. Ativação Térmica

O aquecimento da amônia pura, realizado de maneira análoga ao aquecimento dos outros sistemas, não apresentou nenhuma modificação com relação ao espectro padrão.

IV. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Antes de se iniciar a discussão é necessário que sejam considerados certos aspectos com respeito a molécula de sacarose, como as energias das ligações envolvidas em sua estrutura e as bandas de absorção da mesma, principalmente na região entre 1000 e 800 cm^{-1} .

Os valores de energias de ligação são dependentes das vizinhanças e mesmo considerando a mesma molécula pode-se encontrar valores diferentes para as mesmas ligações, dependendo do autor. No entanto, para esta discussão não será necessário se conhecer os valores exatos destas energias, mas apenas uma estimativa aproximada destas. Considerar-se-á para efeito da discussão as energias médias, que foram medidas através de outras moléculas e portanto representam um valor aproximado para o caso da molécula em questão.

A molécula de sacarose apresenta em sua estrutura um anel piranosídico ligado a um furanosídico que são formados por ligações C-O, C-C, C-H e O-H.

De acordo com Sanderson (72) a energia média da ligação C-O é igual a 83 kcal/mol , a da ligação C-C é igual a 84 kcal/mol , a da ligação C-H é igual a 99 kcal/mol e a da ligação O-H é igual a 111 kcal/mol .

O espectro de absorção no infravermelho da sacaroo

se, mostrado na figura 9, pode ser dividido em três regiões. A primeira região entre 3.600 e 2.800 cm^{-1} que apresenta bandas de absorção devido ao estiramento O-H polimérico no sólido e estiramento CH_2 , de acordo com Nakanishi (73). A segunda região, entre 1.500 e 1.000 cm^{-1} , apresenta bandas devidas a estiramentos nas ligações C-C e C-O-C, além de deformações O-H e CH_2 . A terceira região, neste caso a de maior interesse, entre 1.000 e 800 cm^{-1} apresenta bandas devido aos movimentos nos anéis.

De acordo com Verstraeten (74), pode-se atribuir, no espectro da sacarose, a banda em 865 cm^{-1} a presença do anel furanosídico e a banda em 845 cm^{-1} devido a ligação deste anel com o piranosídico. As bandas em 913 cm^{-1} e em 940 cm^{-1} provavelmente são devidas ao esticamento simétrico do anel, conforme estudos de Barker e colaboradores (75-78).

IV. 1. Absorção multifotônica pela sacarose

A excitação da sacarose pura, por laser de CO_2 , foi efetuada através da linha P(24) que emite fótons na frequência de $940,56 \text{ cm}^{-1}$, portanto em ressonância com a absorção em 940 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico dos anéis da sacarose.

A energia de um fóton, na frequência de $940,56 \text{ cm}^{-1}$, corresponde a 27 kcal/mol . Portanto é evidente que a energia de um único fóton não é suficiente para dissociar qualquer uma das ligações da sacarose, visto que a menor energia de ligação é de aproximadamente 83 kcal/mol .

Entretanto, na presença de um campo eletromagnético muito intenso, como ocorre quando o laser emite a uma densidade de potência da ordem de gigawatts/cm^2 , uma molécula poliatômica como a sacarose pode absorver mais que um fóton de mesma frequência, de acordo com os modelos para absorção multifotônica apresentados no primeiro capítulo deste trabalho.

Portanto as energias necessárias para se dissociar as ligações C-O e C-C são equivalentes a absorção de 30 fótons com energia correspondente a 27 kcal/mol, enquanto que para a dissociação da ligação O-H necessitará absorver uma energia equivalente a 40 fótons de mesma energia.

De acordo com os modelos apresentados no primeiro capítulo, a absorção multifotônica, na primeira região do diagrama de níveis de energia, ocorre por acoplamento quase ressonante dos níveis discretos com a radiação laser. Portanto para se alcançar a dissociação, será necessário que haja a absorção, em ressonância, de poucos fótons até atingir a região do quase contínuo de estados, visto que a molécula com muitos átomos apresentará uma grande densidade de estados na segunda região onde não há necessidade de absorção ressonante.

Os resultados mostram que houve dissociação da molécula de sacarose e portanto houve absorção multifotônica pela mesma.

A emissão de luminescência visível, durante a excitação, reforça o argumento de que a molécula de sacarose é excitada por absorção multifotônica, pois em muitos trabalhos em que foi observada a produção de luminescência visível, por absorção na região do infravermelho, esta foi atribuída a produ

ção de espécies eletronicamente excitadas por processo multifótonico (23-41-45).

IV.2. Especificidade na dissociação da sacarose

Através da comparação dos resultados obtidos por ativação da sacarose pura em vácuo com as três fontes de energia utilizadas, pode-se verificar se houve ou não seletividade no caso da excitação por laser.

Para a discussão destes resultados, foi feita uma avaliação das intensidades relativas das bandas dos principais produtos obtidos por cada fonte de energia.

Nesta avaliação foi utilizado o seguinte critério: considerou-se a soma das áreas das bandas dos produtos principais como sendo 100%, avaliou-se as áreas das bandas separadamente e calculou-se a porcentagem relativa de cada uma em função da área total. Foram consideradas as mesmas bandas nos três casos e usou-se o mesmo método no cálculo de suas áreas.

A relação das intensidades relativas das bandas dos produtos, obtidos por ativação da sacarose pura com as três fontes de energia, assim como as identificações feitas são mostradas na tabela 1.

Comparando os resultados obtidos com excitação por laser com os obtidos por ativação térmica, pode-se constatar que o acetileno não foi produzido no último caso. Por outro lado, algumas bandas, ainda não identificadas, foram notadas no caso de ativação térmica e não apareceram no caso da excitação por

Tabela 1. Relação das intensidades relativas das bandas dos produtos, obtidos por ativação da sacarose pura com três fontes de energia

Frequência (cm^{-1})	Identificação	Intensidades Relativas (%)		
		Laser de CO_2 linha P(24)	Descarga eleétrica	Calor
3.740 3.620	-	5,23	9,74	10,88
3.320 3.260	C_2H_2	8,73	2,25	0,00
3.080 3.020 2.960	CH_4	8,03	11,98	7,95
2.360 2.340	CO_2	2,44	12,73	24,45
2.160 2.120	CO	19,89	20,22	9,80
1.740	-	25,83	0,00	14,66
1.700 até 1.400	H_2O (vapor)	10,47	33,71	15,43
1.360	-	4,54	0,00	4,01
1.300	CH_4	1,74	2,62	1,77
1.260	-	0,00	0,00	1,85
1.000	-	0,00	0,00	3,00
945	C_2H_4	2,09	1,12	0,38
729	C_2H_2	10,47	2,62	0,00
665	CO_2	0,52	2,99	5,79

laser.

A produção de acetileno já foi relatada por Steinfeld e colaboradores (12) na dissociação do cloreto de vinila por absorção multifotônica. Também Guillory e colaboradores (44) já observaram a produção de acetileno, quando excitaram a molécula de ciclopropano com um laser de CO_2 .

Através dos resultados da tabela 1, pode-se estimar a razão entre as quantidades relativas dos produtos identificados para cada tipo de ativação.

A razão entre as quantidades de CO/CO_2 é igual a 6,7 no caso da excitação por laser, 1,3 no caso de descarga elétrica e no caso de ativação térmica esta mesma razão é igual a 0,32. A razão entre $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CH}_4$ também apresenta uma grande diferença quando se usa fontes de energia diferentes, sendo muito maior no caso da excitação por laser e chegando a zero para a ativação térmica.

Todas estas diferenças nos produtos de reação, sugerem que por excitação da sacarose com laser a reação se processa por um mecanismo distinto daqueles resultantes pelas duas outras fontes. Entretanto isto não exclui a possibilidade de ocorrer paralelamente os outros processos.

De acordo com o tratamento desenvolvido por Flynn e colaboradores (67-69), relatado no item I.4, para que ocorra seletividade na excitação dos modos vibracionais, é necessário que a diferença de energia entre estes seja grande e que a desativação da molécula vibracionalmente excitada para os graus de liberdade translacionais seja pequena.

Se em lugar de se considerar os modos vibracionais

separadamente, for considerado conjuntos de modos com energias semelhantes, pode se atribuir a cada um destes conjuntos, que são separados por um grande intervalo de energia, uma temperatura vibracional. Esta temperatura vibracional única, para um conjunto de modos de energia semelhantes, resulta de uma distribuição muito rápida de energia entre os modos deste conjunto. No entanto a transferência de energia de um conjunto para outro em região de energia diferente será mais difícil.

Desta forma considerando que a desativação para o retículo ou graus de liberdade translacionais é mais lenta que a transferência vibracional-vibracional, a excitação de um determinado modo resultará numa temperatura vibracional única para o conjunto com energias semelhantes. No entanto esta temperatura deverá ser diferente das resultantes em outros conjuntos de modos, separados por uma grande diferença de energia.

A preferência na produção de determinados produtos, quando se excitou a sacarose com laser, pode ser explicada com base nos tratamentos já citados e de acordo com as considerações acima.

A sacarose possui vários modos de vibração, que podem ser agrupados em três faixas distintas de energia, sendo um conjunto de modos com absorções em torno de 3.000 cm^{-1} , um outro conjunto em torno de 1.400 cm^{-1} e o terceiro em torno de 900 cm^{-1} .

Se o acoplamento entre os modos vibracionais dos diferentes conjuntos for pequeno, a molécula excitada poderá apresentar até três temperaturas vibracionais diferentes. De acordo com o tratamento de Flynn, o conjunto de modos com energia

mais baixa será o que apresentará maior temperatura vibracional no estado metaestável. Portanto com a velocidade de excitação bastante rápida, pode-se aumentar preferencialmente a temperatura vibracional do conjunto de modos que foi excitado, pois este foi o de menor energia, levando a formação de maior quantidade de determinados produtos.

Em publicação recente Kaldor e colaboradores (79) verificaram a possibilidade da dissociação unimolecular, de uma molécula grande induzida por laser de CO_2 , ser realizada de maneira específica. Neste caso foi observada uma dissociação preferencial da ligação de menor energia.

A excitação de estiramentos das ligações são mais eficientes para produzir a dissociação. No caso da excitação da molécula de sacarose, através da linha P(24), o estiramento dos anéis provoca perturbações nas ligações C-O-C e C-C, que são as que possuem menor energia de ligação. A maior produção de acetileno, etileno e monóxido de carbono por excitação com laser está de acordo com estas considerações.

Os resultados mostraram portanto, que na excitação da sacarose por laser deve ter havido uma competição entre o processo fotoquímico e o processo térmico.

IV.3. Efeito da adição de amônia

O efeito da adição de um gás junto com a sacarose, no caso a amônia, foi verificado pelos resultados da excitação de sacarose com amônia por linhas de emissão do laser em

frequências diferentes.

A excitação pela linha P(24), que está fora de ressonância com picos de absorção da amônia e ressonante com a banda de absorção da sacarose, foi a que produziu maior quantidade de acetileno. Enquanto que os resultados obtidos com a excitação pela linha P(32), ressonante com um pico de absorção da amônia e fora de ressonância com bandas da sacarose, mostraram uma grande produção de CO_2 , semelhante ao ocorrido por ativação térmica.

No caso da excitação pela linha P(28), que é simultaneamente quase ressonante com absorções da amônia e da sacarose, houve uma grande produção de CO enquanto que o CO_2 não foi produzido em quantidade apreciável.

Como a amônia pode também sofrer absorção multifotônica (32-33), por absorção de radiação laser, os resultados sugerem que no caso da excitação do sistema sacarose e amônia pela linha P(32), a amônia absorveu a energia do laser e a transferiu para a sacarose em forma de energia cinética. Como esta transferência de energia não pode ocorrer de maneira seletiva, as quantidades dos produtos obtidos foram muito semelhantes às aquelas devido a ativação térmica.

Os resultados obtidos da excitação pela linha P(28) e P(24) foram bem parecidos, pois a linha P(28) é quase ressonante com uma banda de absorção da sacarose e como o feixe incidiu sobre o sólido, não houve muita influência da amônia na absorção direta de radiação laser pela sacarose.

A não observação de produtos nitrogenados, nas reações em que se usou amônia, é uma indicação de que a reação en

tre sacarose e amônia ou entre radicais amino não foi efetiva. Isto pode ser explicado considerando que o tempo de vida destes radicais é muito pequeno e caso eles se formem, serão logo desativados.

IV.4. Verificação da absorção seletiva

O metanol não apresenta bandas de absorção em ressonância com as linhas de emissão do laser utilizado e portanto não deveria absorver radiação diretamente do laser.

Os resultados obtidos por excitação de metanol com amônia, mostraram que quando o laser foi sintonizado fora de ressonância com as bandas de absorção da amônia, não se observou produtos de reação. Quando a excitação foi realizada através da linha P(32) ou através da linha P(28) houve a formação de pequena quantidade de produtos.

Como já foi visto, as emissões das linhas P(32) e P(28) são respectivamente ressonante e quase ressonante com picos de absorção da amônia. Como os resultados obtidos por estas duas linhas são muito semelhantes, supõe-se que a amônia absorveu energia do laser e transferiu esta energia para o metanol na forma de energia térmica. Entretanto, como restou grande quantidade dos reagentes, não foi possível se fazer uma avaliação das quantidades dos produtos e compará-los com os resultados obtidos por excitação da sacarose.

Apesar disto estes resultados sugerem que a absorção da radiação laser ocorre de maneira seletiva, excitando a

espécie que absorve em maior ressonância com a emissão do laser.

IV.5. Conclusões

Através dos resultados e discussões, pode-se concluir que a sacarose no estado sólido sofreu absorção multifotônica, induzida pela radiação laser, quando se usou linhas emitindo em frequências ressonantes ou quase ressonante com bandas de absorção da sacarose.

A seletividade da reação por excitação com laser foi pequena, não se observando a reação apenas em uma ligação química. No entanto a preferência na produção de determinados produtos é uma indicação da possibilidade de se realizar reações específicas, induzidas por laser, em moléculas poliatômicas no estado sólido.

A pequena seletividade na dissociação da molécula de sacarose, induzida por laser de CO_2 , foi devida a presença de ligações com energias semelhantes em sua estrutura, visto que a maior seletividade pode ser alcançada em moléculas que apresentam ligações com energias bem diferentes.

Neste trabalho foi confirmado que a absorção ocorre de maneira seletiva, por excitação com laser de CO_2 , apesar de que os processos de transferência de energia quebram esta seletividade induzindo uma dissociação pouco seletiva.

Conclui-se ainda que otimizando as condições de reação, pode-se chegar a uma reação química em ligação específica.

V. ESTUDOS FUTUROS

Com o objetivo de se obter mais informações úteis para o estudo da possibilidade de realização de reações químicas em ligações específicas, assim como investigar as condições nas quais a aplicabilidade deste tipo de reação ocorrerá, foram planejados alguns estudos que poderão ser realizados no futuro.

V.1. Excitação de moléculas com estrutura apropriada

De acordo com Kaldor e colaboradores (79) a estrutura da molécula, que é excitada, desempenha um papel muito importante na possibilidade de se realizar a dissociação em ligação química específica.

Para se conseguir dissociar uma ligação ou provocar uma reação em um determinado sítio da molécula, sem afetar o restante da mesma, é necessário que este sítio ou ligação tenha uma interação muito pequena com a parte que deve permanecer intacta. Se a molécula apresentar em sua estrutura duas ligações com energias bem diferentes, separadas por uma grande distância, a excitação de uma destas ligações não deve resultar em transferência de energia para a outra. Desta forma, pode-se verificar se a absorção seletiva de radiação provoca uma dissociação

também seletiva.

Por outro lado as ligações da molécula, ideal para este tipo de estudo, devem apresentar várias absorções na região de emissão do laser, com ligações que podem ser quebradas com diferentes quantidades de energia.

No caso da sacarose, foi excitado o conjunto de modos vibracionais de menor energia. Para se tirar conclusões mais claras a respeito da especificidade da reação seria necessário excitar um conjunto de modos de energia mais alta e verificar como ocorre a dissociação.

Para este estudo complementar, as moléculas que apresentam estrutura apropriada são aquelas que possuem em sua estrutura duas ligações separadas uma da outra por grupos que apresentam uma grande barreira para a transferência de energia.

Substâncias do tipo dos bifenilos substituídos em anéis diferentes apresentam estruturas que permitem, através de excitação seletiva com laser, conservar a energia absorvida, durante um tempo maior, no sítio que foi excitado. Se por exemplo foi excitado um modo de vibração relacionado com o substituinte de um dos anéis, o outro substituinte no outro anel terá pouca probabilidade de receber energia, visto que não absorve na frequência de excitação e que a transferência de energia é dificultada pelo grupo bifenilo.

Pode-se escolher portanto bifenilos, com substituintes diferentes em cada anel benzênico, que absorvam energia do laser em frequências diferentes e possuam energias de ligação diferentes. Então pode-se verificar o efeito da excitação na ligação de maior energia e vice-versa.

Os resultados obtidos deste tipo de estudo servirão para comprovar ou não a obtenção de especificidade na reação, além de fornecer informações para a elucidação do mecanismo de excitação multifotônica no estado sólido, induzida por laser na região do infravermelho.

V.2. *Excitação com laser a baixas temperaturas*

Conforme foi discutido no capítulo anterior, na excitação da molécula de sacarose, por laser CO_2 , ocorre uma competição entre o processo fotoquímico e o processo térmico.

Como a vibração dos fonons do retículo cristalino diminui com o decréscimo de temperatura e a transferência de energia vibracional para o retículo é o canal mais importante para a desativação de moléculas no estado sólido, a irradiação deste a baixas temperaturas deverá diminuir a desativação e portanto a competição do processo térmico.

A reação fotoquímica induzida por laser no infravermelho foi estudada por Poliakoff, isolando ferropentacarbonila em matrizes a baixas temperaturas (80).

Pretende-se realizar a irradiação da sacarose a baixas temperaturas, sem isolamento em matrizes, para se observar o efeito da temperatura na relaxação para fonons e a possibilidade de se dissociar a molécula de maneira seletiva.

Para a irradiação a baixas temperaturas, está sendo construída uma adaptação na cela "T", de modo que seja possível circular nitrogênio líquido em volta do corpo da mesma. A

amostra do sólido colocada em contacto com as paredes internas da cela será então mantida a temperatura muito baixa, diminuindo a vibração dos fonons.

Uma outra vantagem de se utilizar a cela desta forma é que os gases inicialmente produzidos, que tiverem temperatura de condensação acima da temperatura aplicada, serão condensados nas paredes da cela, evitando a ação do laser sobre eles. Assim pode-se averiguar se na irradiação à temperatura normal ocorre reações secundárias, por excitação posterior dos produtos inicialmente formados.

A irradiação a baixas temperaturas poderá da mesma forma ser realizada com as substâncias de estrutura mais apropriada.

V.3. Estudos de luminescência

Um método de análise muito útil na elucidação dos processos fotofísicos e fotoquímicos e que tem sido muito desenvolvido nos últimos tempos é o estudo da luminescência emitida por moléculas excitadas.

Através deste tipo de estudo, pode-se obter dados valiosos a respeito dos parâmetros e processos fotofísicos como o tempo de relaxação, a vida média dos radicais ou espécies no estado excitado, etc...

Por outro lado o registro do espectro da luminescência produzida por excitação, através de monocromadores e registradores de sinal, e sua interpretação fornecem dados impor

tantes na elucidação do mecanismo da reação fotoquímica (41). Por exemplo a análise do tipo de radicais ou espécies formadas no estado excitado e a proporção entre os mesmos ajudam muito na previsão do mecanismo de reação.

Para a realização destes estudos, além do sistema ótico para registrar o espectro de emissão da luminescência, é necessário se utilizar celas apropriadas, que permitem a análise da luminescência durante o período de excitação. A maneira mais prática consiste em medir a luminescência em uma direção diferente da emissão da fonte de excitação.

Para os casos de emissão de luminescência na região do visível, a cela deve conter uma janela de vidro em ângulo de 90° com a direção do feixe do laser. O monocromador e sistema ótico para focalização da luminescência para dentro do mesmo devem ser colocados em frente esta janela. Deve-se ainda evitar qualquer interferência no registro da luminescência e este problema pode ser resolvido pela medida do ruído produzido pela emissão do laser.

V.4. *Elaboração de um modelo para a reação em ligação específica*

Caso seja confirmada a possibilidade de se realizar reações em ligações químicas específicas, pretende-se elaborar um modelo que explique, além do processo de absorção multifotônica em sólidos, também o mecanismo pelo qual se pode excitar seletivamente uma determinada parte da molécula e provocar rea

ção química de maneira que apenas esta parte seja afetada.

Este modelo será elaborado com bases nos resultados obtidos dos estudos propostos nos itens anteriores e nos modelos já existentes para absorção multifotônica. Dados termoquímicos também serão muito valiosos na elaboração deste modelo, pois através deles pode-se fazer uma avaliação das energias envolvidas na reação e controlar as condições para que ocorra a seletividade da mesma.

Na elaboração deste modelo será ainda necessário realizar alguns estudos teóricos sobre fotoquímica e espectroscopia e alguns cálculos de parâmetros fotofísicos envolvidos.

Estudos cinéticos também servirão para uma estimativa da dinâmica entre excitação e desativação, cujo conhecimento será empregado na proposição do modelo.

VI. SUMÁRIO

"ABSTRACTS"

Sumário

O mecanismo da absorção multifotônica, induzida por laser na região do infravermelho, tem sido muito estudado nos últimos tempos. Em todos os estudos que foram realizados até agora, utilizaram-se moléculas de pequeno e médio porte no estado gasoso.

Neste trabalho, foi realizada a excitação, por laser de CO_2 , da sacarose no estado sólido. A molécula de sacarose possui 45 átomos, resultando num total de 129 modos, normais de vibração, sendo portanto a maior molécula até agora submetida a irradiação por laser.

A excitação da sacarose teve como objetivos principais verificar, pela primeira vez, a ocorrência de absorção no estado sólido e estudar a possibilidade de se realizar a dissociação em ligação química específica em moléculas grandes, induzida por laser de CO_2 .

A ativação da sacarose foi realizada por excitação com laser de CO_2 , por descarga elétrica de alta voltagem e por aquecimento térmico. Na identificação dos produtos de reação foi utilizada a técnica de espectroscopia na região do infravermelho, entre 4000 e 600 cm^{-1} .

Uma estimativa das quantidades dos produtos forma

mados, em cada caso, foi realizada com base na medida das intensidades relativas de suas bandas. Através desta estimativa, verificou-se que as razões entre os produtos C_2H_2 e CH_4 e entre CO e CO_2 apresentaram grande diferença, dependendo da fonte de ativação utilizada. Foi observado que o acetileno não foi produzido por ativação térmica, enquanto que por excitação com laser sua produção foi muito acentuada.

Para testar a influência da adição de um gás à cela de irradiação foi utilizada a amônia, que pode absorver muitos fótons de mesma energia por excitação com laser de CO_2 de alta densidade de potência. Foi observado que quando a amônia absorve a radiação, em ressonância, a reação da sacarose se processa de maneira análoga à reação por ativação térmica.

Além disto foi verificada a seletividade na absorção do laser, excitando o metanol com amônia. O metanol não absorve na região da operação do laser de CO_2 , enquanto que a amônia possui picos de absorção ressonantes com linhas de emissão do laser.

Através dos resultados obtidos e análise dos mesmos, concluiu-se que a sacarose pode sofrer absorção multifotônica na região do infravermelho, por excitação com laser de CO_2 de alta densidade de potência.

Comparando os resultados obtidos por ativação com cada fonte de energia, concluiu-se que na excitação por laser ocorre uma competição entre o processo fotoquímico e o térmico. Entretanto a formação preferencial de determinados produtos, no caso de excitação por laser, sugere que é possível realizar a dissociação em moléculas grandes, de maneira que atinja ligações

específicas.

Os resultados e conclusões obtidos indicam que a reação química em ligação específica, induzida por laser de CO_2 , pode ser realizada melhorando as condições nas quais ocorre a excitação. Estudos sobre excitação de moléculas com estrutura apropriada e a baixas temperaturas serão realizados no futuro, na tentativa de otimizar estas condições.

Abstracts

Laser induced multiphoton absorption in the infrared region has been the subject of much study in the past few years. All research done until now has dealt with small to medium sized molecules in the gaseous phase.

This work reports CO₂ laser excitation of sucrose in the solid phase. The sucrose molécule has 45 atoms and 129 normal modes of vibration, thus being the largest molecule ever submitted to laser irradiation.

The main goals were to detect for the first time the occurrence of multiphoton absorption in the solid state and to assess the possibility of laser inducing specific bond dissociation in a large molecule.

Sucrose activation was achieved by means of three distinct process: CO₂ laser excitation, high voltage electric discharge and thermal heating. Reaction products were identified by infrared spectrometer in the 4.000-600 cm⁻¹ region.

Reaction yields were estimated from the relative infrared absorption band intensity measurements of reaction products. It was verified that C₂H₂/CH₄ and CO/CO₂ ratios were highly sensitive to the activation source. Thermal activation

did not yield acetylene whereas acetylene production by laser excitation was quite large.

Since laser excited, ammonia is able to undergo multiphoton absorption and for this reason it was employed to test the influence of a buffer gas for the dissociation of sucrose molecule. When ammonia absorption occurred in resonance with some laser line, the reaction products of sucrose were similar to the ones obtained from thermal heating.

Also, by exciting methanol with ammonia, selectivity in laser absorption was verified. As opposed to ammonia, methanol has no absorption band in the CO_2 laser range.

An analysis of the results leads to the conclusion that sucrose is able to undergo infrared multiphoton absorption, when excited by CO_2 laser with power density of GW/cm^2 order.

Comparison of the results from the three different energy sources suggests that laser excitation involves a competition between photochemical and thermal process. However the observed preferential production of some species by laser excitation indicates that specific bond breaking may be attainable in large molecules, once excitation conditions are properly adjusted. In the search for optimum conditions, low temperature excitation studies of molecules with adequate structures are to be made in the future.

VII. BIBLIOGRAFIA

1. S.MUKAMEL e J.JORTNER, J.Chem.Phys. 65, 5024 (1976).
2. S.MUKAMEL e J.JORTNER, Chem.Phys.Lett. 40, 150 (1976).
3. N.BLOEMBERGEN, Opt.Comm. 15, 416 (1975).
4. N.BLOEMBERGEN, Phys.Today 31, 23 (1978).
5. P.J.ROBINSON e K.A.HOLBROOK, "Unimolecular Reactions", Wiley New York (1972).
6. J.T.KNUDTSON e E.M.EYRING, Annu.Rev.Phys.Chem. 25, 255 (1974).
7. D.DENVER e E.GRUNWALD, J.Am.Chem.Soc. 98, 5055 (1976).
8. K.R.CHIEN e S.H.BAUER, J.Phys.Chem. 80, 1405 (1976).
9. W.BAUN e W.TSANG, Chem.Phys.Lett. 44, 354 (1976).
10. S.T.LIN e A.M.RONN, Chem.Phys.Lett. 49, 255 (1977).
11. J.M.PRESES et al., Chem.Phys.Lett. 46, 69 (1977).
12. F.M.LUSSIER e J.I.STEINFELD, Chem.Phys.Lett. 50, 175 (1977).
13. D.S.KING e J.C.STEPHENSON, Chem.Phys.Lett. 51, 48 (1977).
14. T.H.RICHARDSON e D.W.SETZER, J.Phys.Chem. 81, 2302 (1977).
15. A.J.COLUSSI et al., Chem.Phys.Lett. 52, 349 (1977).

16. C.R.QUICK e C.WITTING, J.Chem.Phys. 69, 4201 (1978).
17. C.R.QUICK et al, Chem.Phys.Lett. 62, 435 (1979).
18. K.NAGAI et al., Chem.Phys.Lett. 62, 499 (1979).
19. I.HERMAN e J.B.MARLING, Chem.Phys.Lett. 64, 75 (1979).
20. R.V.AMBARTZUMIAN et al, Sov.Phys. JETP. 42, 933 (1976).
21. J.L.LYMAN e S.D.ROCKWOOD, Appl.Phys.Lett. 47, 595 (1976).
22. R.V.AMBARTZUMIAN e V.S.LETOKOV, Acc.Chem.Res. 10,61 (1977).
23. J.M.PRESES et al., Chem.Phys.Lett. 48, 425 (1977).
24. M.J.COCCIOLA et al., Phys.Rev.Lett. 38, 17 (1977).
25. E.R.GRANT et al., Chem.Phys.Lett. 52, 595 (1977).
26. Z.ZARNY et al., Chem.Phys. 37, 15 (1979).
27. K.V.REDDY e M.J.BERRY, Chem.Phys.Lett. 52, 111 (1977).
28. M.L.LESIECKI e W.A.GUILLORY, J.Chem.Phys. 66, 4220 (1977).
29. M.L.LESIECKI e W.A.GUILLORY, Chem.Phys.Lett. 49, 92 (1977).
30. M.L.LESIECKI e W.A.GUILLORY, J.Chem.Phys. 69, 4572 (1978).
31. M.L.LESIECKI e W.A.GUILLORY, J.Phys.Chem. 83, 1936 (1979).
32. J.D.CAMPBELL et al., Opt.Commun. 17, 38 (1976).
33. J.D.CAMPBELL et al., Chem.Phys.Lett. 44, 404 (1976).
34. S.V.FILSETH et al., Chem.Phys.Lett. 63, 615 (1979).

35. I. GLATT e A. YOGEV, J. Am. Chem. Soc. 98, 7087 (1976).
36. A. YOGEV e R. M. J. BENMAIR, Chem. Phys. Lett. 46, 290 (1977).
37. K. NAGAI e M. KATAYAMA, Chem. Phys. Lett. 51, 329 (1977).
38. J. L. BUECHELE et. al., J. Am. Chem. Soc. 101, 3700 (1979).
39. W. C. DANEN et. al., J. Am. Chem. Soc. 99, 6961 (1977).
40. W. C. DANEN et. al., J. Am. Chem. Soc. 101, 4281 (1979).
41. Y. HAAS e G. YAKAW, Chem. Phys. Lett. 48, 63 (1977).
42. R. N. ROSENFELD et. al., J. Am. Chem. Soc. 99, 8063 (1977).
43. D. M. BRENNER, Chem. Phys. Lett. 57, 357 (1978).
44. M. L. LESIECKI e W. A. GUILLORY, J. Chem. Phys. 66, 4317 (1977).
45. M. L. LESIECKI e W. A. GUILLORY, J. Chem. Phys. 69, 2274 (1978).
46. R. N. ROSENFELD et. al., J. Am. Chem. Soc. 101, 3999 (1979).
47. R. N. ROSENFELD et. al., J. Chem. Phys. 71, 1030 (1979).
48. D. S. TINTI e G. W. ROBINSON, J. Chem. Phys. 49, 3229 (1968).
49. J. S. SHIRK e A. M. BAAS, J. Chem. Phys. 52, 1894 (1970).
50. S. S. PENNER, "Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities"- Addison-Wesley (1959).
51. R. L. FULTON, J. Chem. Phys. 61, 4141 (1974).
52. A. NITZAN e R. J. SILBEY, J. Chem. Phys. 60, 4070 (1974).

53. A.NITZAN et.al., J.Chem.Phys. 63, 200 (1975).
54. K.DRESSLER et.al., Phys.Rev.Lett. 34, 1364 (1975).
55. F.LEGAY, "Chemical and Biochemical Applications of Lasers" vol. 2, (C.B.Moore), p.43, Academic Press, N.Y.43 (1977).
56. H.DUBOST et. al., Phys.Rev.Lett. 29, 145 (1972).
57. H.DUBOST e R.CHARNEAU, Chem.Phys.12, 407 (1976).
58. H.DUBOST, Ber.Bunsenges Phys.Chem. 82, 112 (1978).
59. L.ABOUAF-MARGUIN, Chem.Phys.Lett. 22, 603 (1973).
60. L.ABOUAF-MARGUIN, Chem.Phys. 23, 443 (1977).
61. L.ABOUAF-MARGUIN, Ber.Bunsenges Phys.Chem. 82, 125 (1978).
62. L.E.BRUS e V.E.BONDYBEY, J.Chem.Phys. 63, 786 (1975).
63. V.E.BONDYBEY e L.E.BRUS, J.Chem.Phys. 63, 794 (1975).
64. R.ORBACH, "Optical Properties of Ions in Crystals" (H. M. Crosswhite e H.W.Moos Eds.) p.445, Wiley and Sons, N. Y. (1967).
65. J.GOODMAN e L.E.BRUS, J.Chem.Phys. 65, 1156 (1976).
66. W.W.DUBEY et.al., Chem.Phys.Lett. 31, 115 (1975)
67. R.K.HUDDLESTON e E.WEITZ, J.Chem.Phys. 66,1740 (1977).
68. D.R.SIEBERT e G.W.FLYNN, J.Chem.Phys. 62, 1212 (1975).
69. I.SHAMAH e G.W.FLYNN, J.Chem.Phys. 69, 2474 (1978).

70. A.BEN-SHAUL e K.L.KOMPA, Chem.Phys.Lett. 55, 560 (1978).
71. G.HERZBERG, "Infrared and Raman Spectrum of Polyatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold CO, N.Y. (1945).
72. R.T.SANDERSON, "Chemical Bonds and Bond Energy", Academic Press, Inc. - N.Y. (1976).
73. K.NAKANISHI et.al., "Infrared Absorption Spectroscopy", Holden Day Inc., (1977).
74. L.M.J.VERSTRAETEN, Anal.Chem. 36, 1040 (1964).
75. S.A.BARKER et.al., J.Chem.Soc., 171 (1954).
76. S.A.BARKER et.al., J.Chem.Soc., 3468 (1954).
77. S.A.BARKER et.al., J.Chem.Soc., 4211 (1954).
78. S.A.BARKER et.al., J.Chem.Soc., 4550 (1954).
79. A.KALDOR et.al., J.Am.Chem.Soc. 101, 4465 (1979).
80. M.POLIAKOFF et.al., Chem.Phys.Lett. 56, 474 (1978).