

EFEITOS EM MISTURAS GASOSAS DE TRICLORETO DE BORO
E ETILENO OCASIONADOS POR:

- 1) RADIAÇÃO INFRAVERMELHA DE UM LASER CO_2 PULSADO
- 2) DESCARGAS ELÉTRICAS
- 3) AQUECIMENTO

P439e

3342/BC

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

EFEITOS EM MISTURAS GASOSAS DE TRICLORETO DE BORO
E ETILENO OCASIONADOS POR:

- 1) RADIAÇÃO INFRAVERMELHA DE UM LASER CO_2 PULSADO
- 2) DESCARGAS ELÉTRICAS
- 3) AQUECIMENTO

FRANCISCO B. T. PESSINE

Tese de Doutorado

ORIENTADOR

Prof. Dr. Chhiu-Tsu Lin

Campinas

1980

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

À minha mãe

À Cristina

AGRADECIMENTOS

Desejamos expressar a mais profunda gratidão ao Prof. Dr. Chhiu-Tsu Lin, sobretudo amigo, não só pela orientação, sempre segura e eficiente, mas também pelo descortino, paciência, apoio e compreensão com que procurou resolver os problemas, inúmeros, que surgiram enquanto durou este trabalho.

Ao Centro Técnico de Aeronáutica por fornecer o laser que com permissão, nem sempre eficaz, do Prof. S.P.S. Porto, pudemos utilizar em parte desta tese.

Ao Eng. Choy C. Yee por construir o sistema gerador de descargas elétricas.

Aos demais componentes do grupo liderado pelo Prof. Lin: João, Bertran, Tereza, Caetano, Bete e Gões pelo ambiente salutar de trabalho em nosso laboratório.

Ao Prof. R.S. Camargo pela obtenção dos espectros de massa.

Aos técnicos da oficina de vidraria (Sr. Carlos e Fontana) pela boa vontade com que sempre nos atenderam.

Aos desenhistas: Celso C. Gusmão

Charles E. Sistonen

Vasco S. Queiroz

Antonela C. Ribeiro

Martha S.S. de Oliveira

Clodomiro Rodrigues

Marco Antonio Padula

ÍNDICE

SIGLAS, ABREVIACÕES E CONVENÇÕES	i
LISTA DE FIGURAS	ii
LISTA DE TABELAS	ix
RESUMO	xii
SUMMARY	<u>xiii</u> <u>pag.</u>
<u>CAPÍTULO I</u> INTRODUÇÃO	1
1. Processos químicos e físicos induzidos pela radiação de um laser	2
1.1. Histórico	2
1.2. Estudos sobre a síntese de substâncias e dificuldades - na interpretação dos resultados experimentais	10
1.3. Estudos sobre enriquecimento e separação de isótopos	13
1.4. Estudos sobre o controle de temperatura em reações químicas	17
1.5. Estudos sobre a destruição de impurezas presentes em pequenas quantidades e sobre a isomerização de moléculas indesejáveis	19
1.6. Estudos sobre a fotogeração de catalisadores	20
1.7. Estudos sobre a produção de substâncias de interesse - biológico e farmacêutico	22
1.8. Estudos sobre novas reações e produção de novas substâncias	23
1.9. Estudos sobre fotoquímica em superfícies	24
1.10. Estudos sobre química analítica	30
1.11. Estudos sobre espectroscopia	31
1.12. Estudos sobre fotoquímica e fotofísica	33
1.13. Estudos sobre fotobioquímica e fotobiologia	37
1.14. Estudos sobre cinética na fase condensada	39
1.15. Modelo fenomenológico para excitação multifotônica de moléculas poliatômicas	41
2. Objetivo	46
Referências bibliográficas	61
<u>CAPÍTULO II</u> PARTE EXPERIMENTAL	72
1. Método	73
2. Equipamentos	75
2.1. Equipamentos para excitação molecular	75

	<u>pág.</u>
2.1.1. Descrição do laser CO ₂	75
2.1.2. Circuito eletrônico gerador de descargas elétricas	82
2.1.3. Sistema para aquecimento	85
2.2. Equipamentos para análise	86
2.3. Celas para irradiação e espectrofotometria IV	91
2.4. Sistema para introdução de gases no espectrômetro de massas	95
2.5. Linha de vácuo	98
3. Reagentes	102
Referências bibliográficas	116
<u>CAPÍTULO III</u>	
ESTUDOS SOBRE OS EFEITOS DA RADIAÇÃO IV DE UM LASER CO ₂ PULSADO EM MISTURAS GASOSAS DE TRICLORETO DE BORO E ETILENO	117
1. Introdução	118
2. Dados espectroscópicos sobre as moléculas BCl ₃ e C ₂ H ₄	145
3. Resultados e discussão	151
3.1. Efeitos das pressões parciais nas reações fotoquímicas em misturas gasosas de BCl ₃ e C ₂ H ₄ à pressão total constante	151
3.2. Efeitos da pressão total nas reações fotoquímicas em misturas gasosas à composição 1/1	181
Referências bibliográficas	205
<u>CAPÍTULO IV</u>	
ESTUDOS SOBRE OS EFEITOS DE DESCARGAS ELÉTRICAS EM MISTURAS GASOSAS DE TRICLORETO DE BORO E ETILENO	209
1. Introdução	210
2. Resultados e discussão	223
2.1. Efeitos provocados nos gases BCl ₃ e C ₂ H ₄ puros	223
2.2. Efeitos das pressões parciais nas reações químicas induzidas por descargas elétricas em misturas gasosas de BCl ₃ e C ₂ H ₄ à pressão total constante	254
2.3. Efeitos da pressão total nas reações químicas em misturas gasosas de BCl ₃ e C ₂ H ₄ à composição 1/1	280
Referências bibliográficas	308
<u>CAPÍTULO V</u>	
ESTUDOS SOBRE OS EFEITOS DE AQUECIMENTO EM MISTURAS GASOSAS DE TRICLORETO DE BORO E ETILENO	310
1. Introdução	311

	<u>pág.</u>
2. Resultados e discussão	325
2.1. Efeitos de aquecimento nos gases BCl_3 e C_2H_4 puros	325
2.2. Efeitos de aquecimento em misturas gasosas de BCl_3 e O_2 à composição 1/1	340
2.3. Efeitos de aquecimento em misturas gasosas de BCl_3 e C_2H_4 à composição 1/1	345
Referências bibliográficas	363
<u>CAPÍTULO VI</u> CONCLUSÕES FINAIS	365
<u>CAPÍTULO VII</u> ESTUDOS FUTUROS	368

SIGLAS, ABREVIACÕES E CONVENÇÕES

- UV - Ultravioleta
V - Visível
IV - Infravermelho
V/V - Vibracional/Vibracional
V/R - Vibracional/Rotacional
V/T - Vibracional/Translacional
cw - contínuo
 ν - frequência (cm^{-1})
 λ - comprimento de onda
Me - grupo metila
pps - pulsos por segundo
ppm - pulsos por minuto
a/b - refere-se à composição de uma mistura gasosa binária
(a+b) - refere-se às pressões parciais a e b, ambas em torr, dos componentes de uma mistura gasosa binária
torr - unidade de pressão equivalente a mmHg
rpm - rotações por minuto

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura</u>	<u>pág.</u>	
I-1.1.1	Classificação dos processos que levam à conservação e perda da seletividade em moléculas excitadas pela radiação de um laser em uma mistura gasosa binária	8
I-1.9.1	Cela para fotoeletrolise de água	28
I-1.12.1	Diagrama dos processos fotofísicos e cinéticos para uma molécula orgânica em solução	35
I-1.15.1	(a) Regimes de excitação vibracional por absorção de muitos fótons em uma molécula poliatômica isolada	43
	(b) Compensação da anarmonicidade pelas diferenças entre as energias dos níveis rotacionais	43
I-2.1.1	(a) Sintonia entre a linha P(16) do laser CO ₂ e a frequência de absorção correspondente ao modo normal ν_3 da molécula BCl ₃	50
	(b) Modos normais de vibração da molécula BCl ₃	50
I-2.1.2	(a) Sintonia entre a linha P(14) do laser CO ₂ e a frequência de absorção correspondente ao modo normal ν_7 da molécula C ₂ H ₄	52
	(b) Modos normais de vibração da molécula C ₂ H ₄	52
I-2.1.3	Linhas para excitação molecular, e respectivas potências, disponíveis no laser CO ₂ modelo T-250 da Molectron	55
II-2.1.1	Arranjo para irradiação	
	(a) Vista superior do laser	77
	(b) Disposição experimental esquemática	77
II-2.1.2	Níveis vibracionais de energia envolvidos na excitação e de-excitação da molécula de CO ₂	80
II-2.1.3	Circuito eletrônico do sistema gerador de descargas elétricas	84
II-2.2.1	Diagrama de blocos funcional do espectrômetro de massas quadrupolar Finnigan, modelo 1015/SL	88
II-2.3.1	(a) Cela para reação induzida pela radiação de um laser, por aquecimento e para espectrofotometria IV	93
	(b) Cela para reação induzida por aquecimento e para espectrofotometria IV	93
	(c) Cela para reação induzida por descargas elétricas e para espectrofotometria IV	93
II-2.4.1	(a) Sistema para entrada de gases no espectrômetro de massas	97
	(b) Ampola de vidro utilizada para o armazenamento de gases	97
II-2.5.1	Diagrama esquemático da linha de vácuo	100

<u>Figura</u>	<u>pág.</u>	
II-3.1	Espectro IV do tricloreto de boro na fase gasosa	
	(a) Pressão: 80 torr	104
	(b) Pressão: 30 torr	104
	(c) Pressão: 5 torr	104
II-3.2	Espectro de massa do tricloreto de boro	
	(a) Experimental	107
	(b) Simulado pelo programa ISOTOP	107
II-3.3	Espectro IV do etileno na fase gasosa, a pressão de 29 torr	111
II-3.4	Espectro de massa do etileno	
	(a) Experimental	113
	(b) Simulado pelo programa ISOTOP	113
III-2.1	Espectro de absorção de BCl_3 na vizinhança das linhas de emissão do laser CO_2	147
III-2.2	(a) Modelo básico de relaxação intramolecular aplicado a espécie BCl_3 isolada	149
	(b) Idem a espécie C_2H_4 isolada	149
III-3.1.1	Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (80+25)	
	(a) Antes	153
	(b) Após irradiação com laser	153
III-3.1.2	Espectro de massa da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (80+25) submetida a irradiação com laser	156
III-3.1.3	Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (5+100)	
	(a) Antes	160
	(b) Após irradiação com laser	160
III-3.1.4	(a) Modos normais de vibração da molécula C_2H_2	163
	(b) Modos normais de vibração da molécula C_2Cl_4	163
III-3.1.5	(a) Espectro IV da cela de reação vazia após irradiação da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (5+100) com laser	165
	(b) Espectro IV de C_2Cl_4 puro na fase gasosa	165
III-3.1.6	Espectro de massa da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (5+100) submetida a irradiação com laser	167
III-3.1.7	Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ submetida a irradiação com laser	
	(a) Pressão parcial de BCl_3 : 2 torr Pressão parcial de C_2H_4 : 103 torr	173
	(b) Pressão parcial de BCl_3 : <2 torr Pressão parcial de C_2H_4 : >103 torr	173
III-3.1.8	Espectro de massa da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ submetida a irradiação com laser	

<u>Figura</u>	<u>pág.</u>
(a) Pressão parcial de BCl_3 : 2 torr Pressão parcial de C_2H_4 : 103 torr	175
(b) Pressão parcial de BCl_3 : <2 torr Pressão parcial de C_2H_4 : >103 torr	175
III-3.2.1 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (1/1) a pressão de 12 torr	
(a) Antes	183
(b) Após irradiação com laser	183
III-3.2.2 Espectro de massa da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (1/1) a pressão de 12 torr submetida a irradiação com laser	185
III-3.2.3 Espectro IV da primeira mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (1/1) a pressão de 50 torr	
(a) Antes	189
(b) Após irradiação com laser	189
III-3.2.4 (a) Ampliação da banda rotacional de CO	192
(b) Espectro IV da segunda mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (1/1) a pressão de 50 torr, submetida a irradiação com laser	192
III-3.2.5 Espectro de massa da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (1/1) a pressão de 50 torr, submetida a irradiação com laser	
(a) Primeira mistura	194
(b) Segunda mistura	194
(c) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ puro	194
III-3.2.6 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (1/1) a pressão de 110 torr	
(a) Antes	201
(b) Após irradiação com laser	201
III-3.2.7 Espectro de massa da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (1/1) a pressão de 110 torr, submetida a irradiação com laser	203
IV-1.1 Cella de reação empregada na síntese de B_2Cl_4 mediante descargas elétricas em BCl_3 gasoso	214
IV-2.1.1 Espectro IV da cela de reação evacuada a 25 mtorr durante 2 horas	
(a) Antes	225
(b) Após conter misturas gasosas submetidas a descargas elétricas	225
IV-2.1.2 Espectro IV do gás BCl_3 a pressão de 25 torr	
(a) Antes	228
(b) Após submetê-lo a descargas elétricas durante 10 minutos	228
IV-2.1.3 Espectro IV do gás BCl_3 a pressão de 21 torr	

<u>Figura</u>	<u>pág.</u>
(a) Antes	230
(b) Apõs submetê-lo a descargas elêtricas durante 20 minutos	230
IV-2.1.4 Espectros de massa de BCl_3 e de BCl_2 simulados pelo programa ISOTOP	233
IV-2.1.5 (a) Espectro de massa do BCl_3 antes de ser submetido a descargas elêtricas	235
(b) Espectro de massa correspondente ao "background" do aparelho	235
IV-2.1.6 Espectro de massa do BCl_3 submetido a descargas elêtricas durante 10 minutos	
(a) Com o espectro correspondente ao "background"	237
(b) Sem o espectro correspondente ao "background"	237
IV-2.1.7 Espectro de massa do BCl_3 submetido a descargas elêtricas durante 20 minutos	240
IV-2.1.8 Espectro IV do gás C_2H_4 à pressão de 30 torr	
(a) Antes	245
(b) Apõs submetê-lo a descargas elêtricas	245
IV-2.1.9 Modos normais de vibração da molécula CH_4	248
IV-2.1.10 Espectro de massa do C_2H_4 submetido a descargas elêtricas	250
IV-2.2.1 Espectro IV do gás BCl_3 à pressão de 105 torr	
(a) Antes	256
(b) Apõs submetê-lo a descargas elêtricas	256
IV-2.2.2 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (80+25)	
(a) Antes	259
(b) Apõs submetê-la a descargas elêtricas	259
IV-2.2.3 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (70+35)	
(a) Antes	263
(b) Apõs submetê-la a descargas elêtricas	263
IV-2.2.4 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (52,5+52,5)	
(a) Antes	267
(b) Apõs submetê-la a descargas elêtricas	267
IV-2.2.5 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (35+70)	
(a) Antes	269
(b) Apõs submetê-la a descargas elêtricas	269
IV-2.2.6 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (25+80)	
(a) Antes	272
(b) Apõs submetê-la a descargas elêtricas	272
IV-2.2.7 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (5+100)	
(a) Antes	274
(b) Apõs submetê-la a descargas elêtricas	274

<u>Figura</u>	<u>pág.</u>	
IV-2.2.8	Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (2+103)	
	(a) Antes	276
	(b) Apõs submetê-la a descargas elêtricas	276
IV-2.2.9	Espectro IV do gás C_2H_4 a pressão de 105 torr	
	(a) Antes	278
	(b) Apõs submetê-lo a descargas elêtricas	278
IV-2.3.1	Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (1/1) a pressão de 14 torr	
	(a) Antes	282
	(b) Apõs submetê-la a descargas elêtricas	282
IV-2.3.2	Espectro de massa da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (1/1) a pressão de 14 torr, submetida a descargas elêtricas	
	(a) Primeiro cromatograma	285
	(b) Segundo cromatograma	285
IV-2.3.3	Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (1/1) a pressão de 38 torr	
	(a) Antes	289
	(b) Primeiro espectro apõs submetê-la a descargas elêtricas	289
	(c) Segundo espectro apõs submetê-la a descargas elêtricas	289
IV-2.3.4	Espectro de massa da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (1/1) a pressão de 38 torr, submetida a descargas elêtricas	
	(a) Primeira amostra	293
	(b) Segunda amostra	293
IV-2.3.5	Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (1/1) a pressão de 55 torr	
	(a) Antes	297
	(b) Primeiro espectro apõs submetê-la a descargas elêtricas	297
	(c) Segundo espectro apõs submetê-la a descargas elêtricas	297
IV-2.3.6	Espectro de massa da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (1/1) a pressão de 55 torr, submetida a descargas elêtricas	300
IV-2.3.7	Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (1/1) a pressão de 79 torr	
	(a) Antes	303
	(b) Primeiro espectro apõs submetê-la a descargas elêtricas	303
	(c) Segundo espectro apõs submetê-la a descargas elêtricas	303
IV-2.3.8	Espectros de massa da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (1/1) a pressão de 79 torr, submetida a descargas elêtricas	305
V-2.1.1	Espectro IV do BCl_3 a pressão de 29 torr	
	(a) Antes	327
	(b) Apõs aquecimento a 200,00C durante 1 hora em toda a exten	

<u>Figura</u>	<u>pág.</u>
	são de uma cela de pirex vedada com janelas de NaCl 327
V-2.1.2	Espectro IV da cela de reação evacuada a 30 mtorr durante 2 horas
	(a) Antes 329
	(b) Apõs conter o gás BCl_3 aquecido 329
V-2.1.3	Espectro IV do BCl_3 à pressão de 28 torr
	(a) Antes 332
	(b) Apõs aquecimento a 200,0°C durante 1 hora em apenas uma das extremidades da cela de pirex vedada com janelas de NaCl 332
V-2.1.4	Espectro IV da cela de reação evacuada a 30 mtorr durante 2 horas
	(a) Antes 334
	(b) Apõs conter o gás BCl_3 aquecido 334
V-2.1.5	Espectro Raman da cela de reação evacuada a 30 mtorr durante 2 horas
	(a) Antes 336
	(b) Apõs conter o gás BCl_3 aquecido 336
V-2.1.6	(a) Espectro IV do BCl_3 à pressão de 26 torr submetido ao aquecimento a 100,0°C durante 1 hora em toda a extensão de uma cela de aço inox vedada com janelas de NaCl 338
	(b) Espectro IV da cela de reação evacuada a 30 mtorr durante 2 horas apõs aquecimento do gás BCl_3 338
V-2.2.1	Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{O}_2$ (1/1) à pressão de 56 torr
	(a) Antes 342
	(b) Apõs aquecimento a 200,0°C durante 1 hora em toda a extensão de uma cela de pirex vedada com janelas de NaCl 342
V-2.2.2	Espectro IV da cela de reação evacuada a 30 mtorr durante 2 horas apõs conter a mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{O}_2$ aquecida 344
V-2.3.1	Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (1/1) à pressão de 58 torr
	(a) Antes 347
	(b) Apõs aquecimento a 100,0°C durante 1 hora em toda a extensão de uma cela de pirex vedada com janelas de NaCl 347
V-2.3.2	Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (1/1) à pressão de 58 torr
	(a) Apõs 3 horas de aquecimento 349
	(b) Apõs 5 horas de aquecimento, ambos a 100,0°C, em toda a extensão de uma cela de pirex vedada com janelas de NaCl 349
V-2.3.3	Espectro IV da cela de reação evacuada a 25 mtorr durante 2 horas

<u>Figura</u>	<u>pág.</u>
(a) Antes	352
(b) Apõs conter a mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ aquecida a $100,0^\circ\text{C}$ durante 5 horas	352
V-2.3.4 (a) Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (1/1) a pressão - de 58 torr, submetida ao aquecimento a $100,0^\circ\text{C}$ durante 16 horas em toda a extensão de uma cela de pirex vedada com janelas de NaCl	354
(b) Espectro IV da cela de reação evacuada a 25 mtorr durante 2 horas apõs conter a mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ aquecida	354
V-2.3.5 Espectro de massa da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (1/1) a pressão de 58 torr, submetida ao aquecimento a $100,0^\circ\text{C}$ durante 16 horas em toda a extensão de uma cela de pirex vedada com janelas de NaCl	356
V-2.3.6 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (1/1) a pressão de 58 torr	
(a) Antes	359
(b) Apõs aquecimento a $200,0^\circ\text{C}$ durante 16 horas em toda a extensão de uma cela de pirex vedada com janelas de NaCl	359
(c) Espectro IV da cela de reação evacuada a 25 mtorr durante 2 horas apõs conter a mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ aquecida	359
V-2.3.7 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (1/1) a pressão de 53 torr	
(a) Apõs aquecimento durante 1 hora	361
(b) Apõs aquecimento durante 5 horas, ambos a $440-450^\circ\text{C}$, em toda a extensão de uma cela de pirex	361

LISTA DE TABELAS

<u>Tabela</u>		<u>pág.</u>
II-3.1	Frequências de absorção da molécula BCl_3	105
II-3.2	Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas do BCl_3	109
II-3.3	Frequências de absorção da molécula C_2H_4	114
II-3.4	Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas do C_2H_4	115
III-1.1	Fotoquímica em misturas gasosas contendo BCl_3	128
III-1.2	Fotoquímica, com laser, em misturas gasosas contendo C_2H_4	144
III-3.1.1	Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (80+25) submetida à irradiação com laser	157
III-3.1.2	Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (5+100) submetida à irradiação com laser	168
III-3.1.3	Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (2+103) submetida à irradiação com laser	176
III-3.1.4	Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (<2+>103) - submetida à irradiação com laser	178
III-3.2.1	Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$, à pressão de 12 torr, submetida à irradiação com laser	187
III-3.2.2	Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas da primeira mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$, à pressão de 50 torr, submetida à irradiação com laser	195
III-3.2.3	Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas da segunda mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$, à	

<u>Tabela</u>	<u>pág.</u>
	198
III-3.2.4	204
IV-2.1.1	238
IV-2.1.2	241
IV-2.1.3	246
IV-2.1.4	251
IV-2.2.1	260
IV-2.2.2	264
IV-2.3.1	286
IV-2.3.2	290
IV-2.3.3	

<u>Tabela</u>		<u>pág.</u>
	de 38 torr, submetida a descargas elétricas	294
IV-2.3.4	Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$, a pressão de 55 torr, submetida a descargas elétricas	301
IV-2.3.5	Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$, a pressão de 79 torr, submetida a descargas elétricas	307
V-2.3.1	Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$, a pressão de 58 torr, submetida ao aquecimento a 100,0 °C durante 16 horas, em toda a extensão da cela de pirex equipada com janelas de NaCl	357

RESUMO

Nesta tese são descritas as reações que ocorrem nos gases BCl_3 e C_2H_4 , puros e misturados, quando são submetidos a três fontes de excitação: a) radiação infravermelha de elevada potência; b) descargas elétricas e c) aquecimento.

O trabalho com a radiação de um laser envolve duas espécies de experimentos. Na primeira, os parâmetros de irradiação e a pressão total são fixos e alteradas as pressões parciais na tentativa de controlar as reações a serem induzidas. Na segunda, são observados os efeitos da pressão total nas fotoreações que ocorrem em sistemas de composição 1/1, enquanto a pressão é alterada desde 12 torr até 110 torr. O mesmo procedimento foi adotado nas reações induzidas por descargas elétricas. Foi necessário realizar experiências com aquecimento para verificar se a excitação localizada produzida pelo campo do laser origina substâncias através de rotas térmicas em sistemas de composição e pressão fixas.

Os resultados mostraram que: a) os mecanismos de ativação e das reações estão diretamente relacionados às fontes de excitação; b) as fotoreações induzidas podem ser controladas pelas pressões parciais; c) as reações induzidas por descargas elétricas não são influenciadas pelas pressões totais; d) as reações induzidas por laser não são de natureza térmica e e) não foram observadas reações entre os gases BCl_3 e C_2H_4 no intervalo de temperatura empregado.

SUMMARY

Investigations of the chemical reactions which occur when the BCl_3 and C_2H_4 gases, pure or mixed, are submitted to three excitation sources: a) high power infrared laser radiation; b) electrical discharges and c) heating are described.

The work with the laser source involves two kinds of experiments. In the first, the irradiation parameters and the total pressure are fixed and the partial pressures are changed in order to control the induced reactions. In the second, the effects of the total pressure on the photoreactions - which occur in systems of 1/1 composition are observed while the pressure is changed from 12 torr to 110 torr. The same procedure was followed in the electrical discharge induced reactions. It was necessary to perform heating experiments to verify whether the localized excitation by the laser field would produce substances through thermal routes in systems of fixed composition and pressure.

The results showed that: a) the activation and the reaction mechanisms are directly related to the excitation sources; b) the induced photo-reactions may be controlled by the partial pressures; c) the reactions - induced by electrical discharges are not influenced by the total pressures; d) the induced laser reactions are not thermal in nature and e) through the range of temperatures employed, the reactions between the gases BCl_3 and C_2H_4 were not observed.

CAPITULO I

INTRODUÇÃO

1. PROCESSOS QUÍMICOS E FÍSICOS INDUZIDOS PELA RADIAÇÃO DE UM LASER

1.1. Histórico

O advento de fontes de radiação sintonizáveis, das quais o exemplo mais típico é o laser (1), abriu-nos a perspectiva de excitação seletiva de, praticamente, qualquer estado quântico de átomos e/ou moléculas que absorvem energia no intervalo de 0,1eV a 10eV. Deste modo, o laser se constitui no meio através do qual torna-se possível o estudo sistemático das interações da radiação com a matéria. Vários são os efeitos que tais interações podem provocar - (2,3)- aquecimento, produção de ondas de choque, produção de ultrassom, ação fotoquímica, ruptura seletiva de ligações, etc. mas, indubitavelmente, o que mais nos interessa é a ação catalítica seletiva da radiação proveniente de um laser sobre as reações químicas. Isto decorre porque, em virtude da absorção de muitos fótons, as moléculas podem ser, por exemplo, dissociadas, ionizadas ou tão excitadas que sofrem reações unimoleculares ou com outras espécies sem que haja necessidade do suprimento de qualquer energia de ativação extra. Este nosso interesse pela fotocatalise seletiva não se restringe apenas ao ponto de vista acadêmico- como estudo dos processos de relaxação intra e intermoleculares, absorção de muitos fótons, processos de transferência de energia, isomerizações unimoleculares, etc.- mas abrange, principalmente, o aspecto industrial, dada a possibilidade de serem desenvolvidos novos e mais eficientes (e também econômicos) métodos de síntese de produtos químicos, bem como reações em superfície para microminiaturização e obtenção de produtos em extremo grau de pureza para utilização em dispositivos semicondutores e óticos, fins farmacêuticos, tratamento de superfícies metálicas e de polímeros, etc. . A investigação sistemática referente aos assuntos mencionados se tornou possível (3,4-12), em grande parte, graças à construção de lasers de estado sólido -especialmente os de material semicondutor, de rubi e de neodímio, lasers químicos, lasers de corante, lasers a gás- particularmente os de CO_2 e CO, lasers "excimer" e outros dispositivos acoplados a técnicas de ótica não linear -geração de harmônicos, misturas de frequências, oscilação paramétrica, espalhamento Raman estimulado, etc., todos eles com elevada potência de saída e cujas frequências de emissão coincidem com as bandas de absorção de muitas moléculas. A bem da verdade, a fotocatalise seletiva de reações químicas não se constitui em uma técnica propriamente nova, dado que, por exemplo, a separação isotópica por meios fotoquímicos foi reconhecida no início do século por Merton e Hartley (13,14), logo após a descoberta dos isótopos. A primeira tentativa de estimular seletivamente uma reação química mediante a absorção de fótons por moléculas remonta dos anos 20 quando Hartley e col. (15) tentaram induzir reações entre hidrogênio e cloro moleculares filtrando a luz branca (proveniente de uma faísca) mediante uma amostra constituída principalmente

de moléculas $^{35,35}\text{Cl}_2$. Deste modo, era esperado excitar apenas as espécies $^{37,37}\text{Cl}_2$ e, portanto, obter através de reações entre estas, seletivamente excitadas, e as de H_2 , enriquecimento isotópico via fotoquímica. O trabalho não foi, entretanto, bem sucedido porque a radiação proveniente da faísca não era suficientemente intensa para originar a excitação desejada. Outro experimento dessa natureza apareceu em 1930 quando Badger e Urmston (16) procederam à reação de hexano com moléculas de iodo "orto" (tendo, portanto, spins nucleares paralelos) excitadas com a linha em 5461 \AA de uma faísca gerada em um dispositivo contendo vapor de mercúrio. Todavia, com respeito às reações fotoquímicas que envolviam moléculas cujos elementos correspondiam a diferentes isótopos, o primeiro sucesso foi alcançado em 1933 por Kuhn e Martin (17,18) que conseguiram, com a linha em $2816,179 \text{ \AA}$ de uma faísca produzida em um dispositivo contendo vapor de alumínio, excitar seletivamente moléculas de fosgênio ($^{35,35}\text{Cl}_2\text{CO}$) as quais sofriam decomposição, mediante colisões, em uma etapa posterior. Ainda em 1932, Mrozowski (19-21) sugeriu a excitação seletiva de um dado isótopo de mercúrio presente em uma amostra de composição natural, através da radiação ressonante em 2537 \AA adequadamente filtrada. Os átomos excitados reagiriam com oxigênio. Utilizando esta técnica, Zuber (22-24) comprovou experimentalmente, há vários anos, a excitação seletiva de isótopos de mercúrio na fase vapor. Para isto, uma cela contendo aquela substância (também a composição isotópica natural) foi iluminada com radiação de uma lâmpada a base de vapor de mercúrio que emite em 2537 \AA . Antes de entrar na cela de reação, a luz era filtrada por um dispositivo contendo vapor de mercúrio com isótopos ^{200}Hg e ^{202}Hg que absorvem fortemente a quele comprimento de onda. A radiação emergente do filtro incide na cela e excita os isótopos remanescentes (^{198}Hg , ^{199}Hg , ^{201}Hg , ^{204}Hg) ao nível metaestável $^3\text{P}_0$ quando, então, os mesmos reagem com vapor d'água previamente introduzido no sistema. Removendo os produtos de reação, Zuber conseguiu uma amostra de mercúrio enriquecida nos isótopos ^{200}Hg e ^{202}Hg . A partir de então, e até aproximadamente 1966, poucos foram os trabalhos desenvolvidos neste campo com relativo sucesso. Uma revisão bibliográfica nos indica a tentativa de separação fotoquímica de isótopos de cloro por Kuhn e col. (25) em 1941, excitando seletivamente moléculas de ClO_2 com as radiações em 3663 \AA e em 3654 \AA geradas em uma lâmpada a vapor de mercúrio. Em 1943 foi realizado um estudo (26) sobre a possibilidade de separação isotópica de urânio por meios fotoquímicos. Porém, foi estimado que, àquela época, tal processo não poderia competir com a técnica de difusão gasosa. Em 1972 foi dado ao conhecimento geral que ainda durante a II Grande Guerra, quatro laboratórios ligados ao projeto Manhattan tentaram, sem sucesso, a separação de isótopos de urânio via fotoquímica (27). Após 1950, tiveram prosseguimento os trabalhos sobre a cinética e separação fotoquímica de isótopos de mercúrio (28-42), sendo construídas unidades em escala de laboratório para obter pequenas quanti-

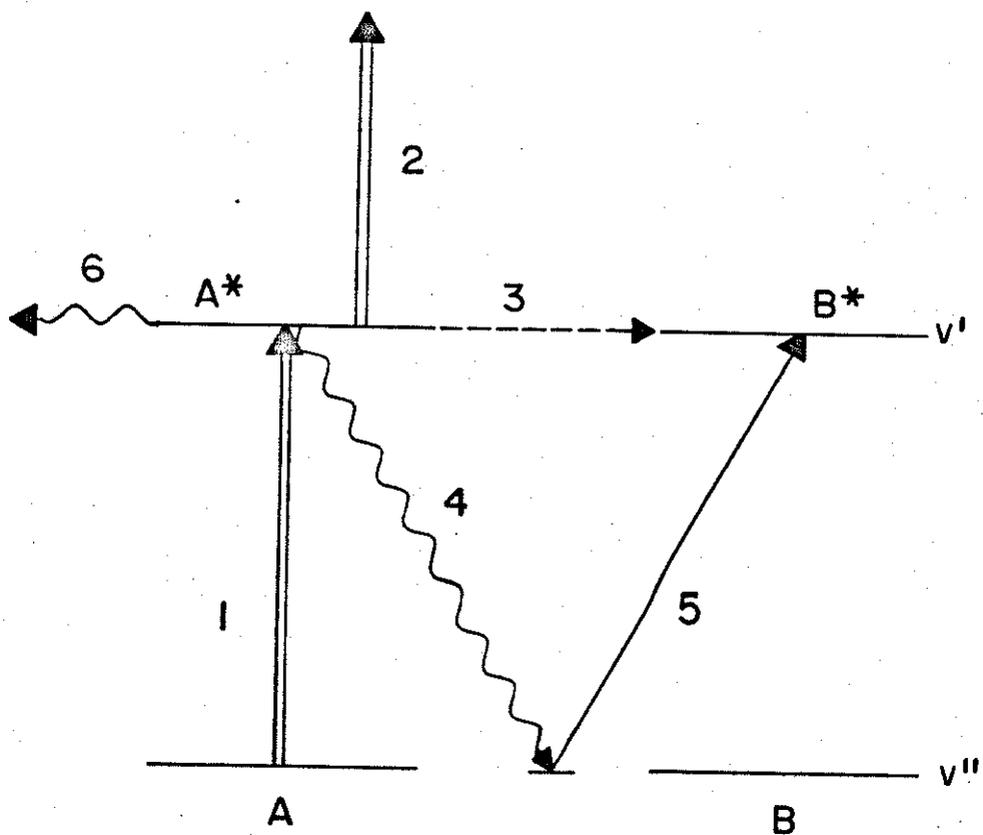
dades daquele elemento. Liuti e col. (43-45) conseguiram separar fotoquimicamente, com sucesso, isótopos de carbono e de oxigênio. Para a separação dos isótopos de carbono, aqueles autores empregaram a reação de moléculas do gás CO com as de ^{13}CO seletivamente excitadas, em ressonância, com a linha em 206,24 nm de uma lâmpada a vapor de iodo. A reação fotoquímica produziu C_3O_2 e CO_2 , ambos enriquecidos no isótopo ^{13}C , importando o fator de enriquecimento, calculado pelos autores, em 2,68. Dunn e col. (46) estudaram o enriquecimento isotópico em termos de ^{13}C e ^{18}O durante a fotólise do gás CO com a radiação em 2062,4 Å de uma lâmpada a vapor de iodo. Os fatores de separação isotópica determinados para ^{13}C nas espécies C_3O_2 (valor:4) e CO_2 (valor:2,5) e para ^{18}O em CO_2 (valor:5) indicam um grande enriquecimento isotópico resultante da absorção preferencial da radiação empregada pelas espécies $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ e $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$. A abundância relativa do isótopo ^{13}C em C_3O_2 e em CO_2 foi explicada em termos da transferência de energia das moléculas CO no estado $^3\Pi$ que degrada, por um fator de 6, a seletividade inicial adquirida no ato fotoquímico e em termos de outros processos fotoquímicos e fotofísicos subsequentes à excitação. De nosso conhecimento, alguns dos últimos trabalhos sobre separação de isótopos, via fotoquímica clássica, isto é, empregando fontes convencionais de luz, se referem à de nitrogênio, realizada por Schmidt e col. (47) que excitaram moléculas NO com radiação em 163 nm de uma lâmpada a bromo, produzindo $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ enriquecido por um fator de 4 e a de hidrogênio, levada a efeito por Bazhin e col. (48). Várias revisões bibliográficas, muito extensas, sobre enriquecimento isotópico por meios fotoquímicos sem o concurso de lasers tem aparecido na literatura (27, 46,49). Em todos os experimentos que acabamos de mencionar, a excitação seletiva foi alcançada graças à coincidência ocasional de poucas linhas de radiação, muito intensas, espontâneas e em ressonância com as bandas (ou linhas no caso de átomos) de absorção das espécies investigadas. Outras tentativas, a respeito do assunto ora ventilado, naquele período resultaram em fracassos devido, essencialmente, a dois fatores principais: a) inexistência de fontes de radiação que emitem em frequências coincidentes com as absorções de muitos átomos e/ou moléculas e b) pequena intensidade das poucas radiações conhecidas e que eram adequadas à excitação. Deste modo, os métodos de separação fotoquímica que utilizam fontes convencionais de radiação não poderiam alcançar o estágio de uso prático extensivo, embora muitos trabalhos pioneiros mencionassem as vantagens potenciais do método como, por exemplo, o elevado grau de enriquecimento obtido num processo de apenas uma única etapa. Ambos os problemas a que nos referimos foram solucionados, pelo menos em parte, graças ao tremendo avanço na arte da eletrônica quântica na última dúzia de anos. De fato, um dos mais ativos e promissores campos de pesquisa, pura e aplicada, em tecnologia de lasers é justamente a procura e desenvolvimento de novos dispositivos- osciladores paramétricos, lá -

sers Raman "spin flip", etc.- ou de sistemas com novas substâncias- lasers com H_2 , CF_4 , CH_4 , NH_3 , HF , N_2O , CO , etc., lasers químicos, de corantes, de haletos de gases nobres (os chamados lasers "excimers"), de semi-condutores, etc.- na tentativa de cobrir com radiação monocromática coerente, a maior parte do intervalo espectral que compreende as regiões UV, V e IV (4-12). Basicamente três condições devem ser satisfeitas para que exista a seletividade nas interações da radiação com a matéria (50). A primeira delas, que se refere à radiação em si, é a elevada monocromaticidade além da frequência e potência apropriadas- características de alguns tipos de lasers- nas regiões mencionadas. A segunda diz respeito à existência de estreitas bandas de absorção molecular que não se entrosam com as de outras espécies moleculares ou atômicas (neste caso seriam, obviamente, linhas) presentes. Em situações particulares, esta condição pode ser satisfeita - por substâncias no estado condensado e, neste caso, há possibilidade de se usar a fotocatalise seletiva em outros campos como tecnologia química (51), bioquímica e biologia moleculares (52-62) e medicina (52,63-66). Por fim, a terceira condição se refere à manutenção da seletividade após ter ocorrido a interação luz/matéria. Esta condição é mais difícil de ser satisfeita, porque a seletividade obtida no ato fotoquímico pode ser facilmente - perdida em inúmeros processos de relaxação subsequentes à excitação, como veremos logo a seguir. É sabido que as reações ocorrem mais facilmente - quando as espécies dos reagentes estão supridas com a energia de ativação, que pode ser fornecida, nos processos químicos comuns, mediante aquecimento, bombardeamento com elétrons, íons, átomos ou moléculas e luz (fotoquímica clássica). Entretanto, devemos considerar que o início de uma reação química não depende apenas da energia de movimento (translacional) da moléculas reagentes, mas também de suas energias internas (eletrônica, vibracional e rotacional). Portanto, em princípio, é possível dominarmos uma - reação química desde que consigamos controlar as energias internas das espécies que reagem. Isto se tornou realidade com a emissão proveniente de um laser, posto que ela não afeta a molécula como um todo (e se tal ocorresse não haveria seletividade inicial no processo fotoquímico) mas apenas uma de suas ligações previamente escolhida. Quando isto é feito, cria-se uma situação de não equilíbrio termodinâmico entre os vários graus de liberdade internos (é aqui estamos nos referindo à ativação molecular com fontes de radiação que emitem na região IV), a temperatura vibracional do modo excitado aumenta e é depositado neste a energia de ativação necessária e suficiente para dar início à reação. Assim, todos os graus de liberdade, afora aquele excitado, podem ser considerados estar à mesma temperatura , de maneira que podemos escrever a equação de Arrhenius como sendo:

$$k = A \exp(-E_a/kT_{vib}) \quad (3) \text{ onde } T_{vib} \text{ é a temperatura vibracional do modo normal ativado. Portanto, esperamos que a reatividade das moléculas seleti-}$$

vamente excitadas difira daquela em que o equilíbrio termodinâmico interno é mantido. É claro que a fotoquímica clássica (com luz UV e V), a qual emprega a excitação seletiva dos estados eletrônicos, se constitui num meio adequado à indução de reações químicas. Entretanto, a contribuição principal dos lasers- e, neste caso, nos referimos em particular àqueles que emitem luz na região IV os quais nos interessam mais de perto, visto terem sido utilizados em parte desta tese- à fotoquímica é que eles se constituem num meio apropriado à excitação seletiva e intensa dos níveis vibracionais moleculares. Como já indicamos em folhas anteriores, entre o instante em que ocorre a absorção de fótons e o começo da reação química, as moléculas excitadas estão sujeitas a um grande número de interações e transformações (3,50). Algumas, eminentemente colisionais- e, portanto, dependentes da pressão- levam à deterioração da seletividade conseguida às custas do laser, como o estabelecimento de equilíbrio termodinâmico entre os graus de liberdade internos (relaxações Vibracional/Vibracional e Vibracional/Rotacional), relaxação Vibracional/Translacional e transferência de energia entre as espécies excitadas e demais parceiros de colisão. Portanto, para que uma molécula excitada consiga participar de um processo antes de ser desativada, é necessário que ou tome parte de uma reação química rápida (cuja velocidade deverá exceder, naturalmente, a velocidade global de todos os processos de desativação) ou seja ionizada, dissociada ou pré-dissociada, de modo a originar espécies (íons e/ou fragmentos) que se liguem às moléculas de outros componentes do sistema em estudo. Vale ressaltar que estes três últimos caminhos para ativação molecular podem ser levados a efeito mediante o auxílio de um segundo laser que atua apenas sobre as espécies previamente excitadas (50). A Fig. I-1.1.1 resume as informações gerais relativas aos processos de excitação, desativação e outros já mencionados. Nesta Figura, A, B, R representam os tipos de moléculas presentes no sistema em estudo e o índice superior * denota a espécie vibracionalmente ativada. De todos os processos de desativação, os mais rápidos correspondem, em sequência (3), às relaxações V/R e V/V dentro do mesmo modo normal de vibração, V/V entre diferentes modos normais e, por fim, V/T, todos eles não radiativos, isto é, ocorrendo sem que exista a emissão de luz. Uma vez que as moléculas excitadas A* tenham sofrido desativação, retornam ao estado fundamental libertando, sob a forma de calor, a energia absorvida, ou transferindo-a, parcial ou totalmente, a seus parceiros de colisão. Este calor irá aquecer o meio e, em consequência, provocar excitação térmica das demais moléculas ainda não excitadas, destruindo a seletividade adquirida no estágio inicial da interação. Por outro lado, a transferência ressonante de energia constituir-se-á em um canal de desativação bastante eficiente se a secção de choque para colisões intermoleculares entre as diferentes espécies for grande, o que é favorecido pela proximidade dos níveis vibra-

Figura I-1.1.1 Classificação dos processos que levam à conservação e perda da seletividade em moléculas excitadas pela radiação de um laser em uma mistura gasosa binária



- 1 Excitação das moléculas A com radiação do laser
- 2 Ionização, dissociação ou pré-dissociação das moléculas A^*
- 3 Transferência ressonante de energia entre A^* e B
- 4 Relaxações V/R, V/V e V/T das moléculas A^*
- 5 Excitação térmica molecular de B
- 6 Reação química entre as moléculas A^* e R

cionais de energia de A^* e de B^* . Deste modo, a catálise seletiva de reações químicas com radiação IV só se tornou possível com a utilização de lasers moleculares que oferecem elevada densidade de potência, como os de CO_2 e de HF, desenvolvidos nos últimos 6 anos. A partir de então, inúmeros tem sido os processos fotoquímicos e fotofísicos estudados, sendo-nos praticamente impossível, nesta tese, nos atermos a cada um deles em particular. Excelentes revisões bibliográficas a esse respeito são-nos fornecidas por Netzel e col. (67), Rentzepis (68), Moore (4,5,69), Knudtson e Eyring (70), Berry (9), Jacobs e col. (71), Kimmel e Speiser (11) e, mais recentemente, Cantrell e col. (72). Grande parte dos trabalhos reportados na literatura tem sido realizados com laser CO_2 , mais barato e cuja confecção, comparada a osciladores paramétricos, lasers Raman "spin flip", lasers de Nd^{+3} :glass, lasers químicos, etc., é relativamente simples tendo-se em vista os artigos publicados sobre o assunto. Os resultados obtidos, para um mesmo sistema reagente, com laser contínuo, laser pulsado e aquecimento convencional nem sempre são fáceis de serem interpretados havendo, por vezes, completa discrepância quando os experimentos são repetidos, como veremos na próxima seção.

1.2. Estudos sobre a síntese de substâncias e dificuldades na interpretação dos resultados experimentais

Bachmann e col. (73), empregando um laser CO_2 contínuo, conseguiram converter seletivamente, com elevada eficiência, B_2H_6 em $\text{B}_{20}\text{H}_{16}$. Entretanto, a pirólise convencional de diborano leva a uma série de produtos na qual está ausente $\text{B}_{20}\text{H}_{16}$. Na tentativa de reproduzir os resultados obtidos por Bachmann, Shatas e col. (74,75) encontraram que B_2H_6 submetido à radiação de um laser CO_2 contínuo fornece principalmente $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ e B_5H_9 , mas não $\text{B}_{20}\text{H}_{16}$. A discrepância observada permanece, até o momento, inexplicável. Rockwood e Hudson (76) investigaram as reações induzidas por um laser CO_2 pulsado em mistura gasosa de BCl_3 e H_2 . O principal produto encontrado foi BHCl_2 e os autores admitiram que a etapa inicial da reação correspondia à dissociação multifotônica das espécies BCl_3 produzindo os radicais BCl_2 e Cl . Todavia, em experimentos com o mesmo sistema, Shatas (77) verificou que a irradiação com um laser contínuo leva à formação do mesmo produto BHCl_2 . Dado que um laser contínuo provoca aquecimento na verdadeira acepção da palavra, o que não ocorre com um laser pulsado, existem dúvidas quanto à etapa inicial e quanto ao mecanismo do processo global. É possível que, em temperaturas muito elevadas, BCl_3 reaja diretamente com H_2 originando o produto mencionado ou ainda, que cada uma das moléculas sofra dissociação e os fragmentos resultantes desta participem de reações posteriores. Vale dizer aqui, que a reação térmica entre BCl_3 e H_2 em presença de catalisador produz não apenas BHCl_2 (que se constitui na principal substância conseguida nas reações induzidas por laser) mas também quantidades apreciáveis de B_2H_6 , produto este ausente nos trabalhos realizados com lasers, o que nos mostra que o mecanismo da reação térmica induzida por fontes convencionais de calor deve ser diferente daqueles propostos para as reações induzidas por lasers. Os fatos que acabamos de mencionar nos evidenciam a necessidade imperiosa de outros experimentos para chegarmos ao verdadeiro mecanismo, o que tornará possível a distinção entre as reações que procedem via radicais, via aquecimento ou mesmo via catálise heterogênea com as paredes do recipiente que contém o sistema em estudo. Outro experimento cujos resultados são difíceis de serem interpretados é descrito por Ambartzumian e col. (78) que irradiaram misturas dos isômeros dicloroetileno cis e trans com radiação de um laser CO_2 pulsado, verificando que a quantidade do isômero cis aumenta durante o processo, o que termodinamicamente é favorecido haja visto que a forma cis é mais estável. Entretanto, ao lado da isomerização ocorrem outras reações pois é observada luminescência dos fragmentos C_2 e CH . Como nos informa Cantrell e col. (72) é possível que, empregando dicloroetileno com carbono marcado, realizemos um trabalho com ênfase especial à detecção do isômero cis. Em ou -

tro experimento sugerem que se empregue SF_6 como absorvedor de energia do laser e se investigue a distribuição dos produtos observando que, se forem encontradas as mesmas proporções entre os produtos, a isomerização de verã ser puramente térmica. Afora os experimentos mencionados e cujos resultados são difíceis de serem interpretados, existem outros cujas conclusões finais são altamente suspeitas seja por falta de comprovação experimental dos produtos de reação, seja pelo descuido com que os fatos são relatados. Assim é que, por exemplo, Karlov (3) na tentativa de atribuir efeitos distintos em reações químicas induzidas por aquecimento e por radiação emitida por lasers, estudou a reação entre BCl_3 e C_2H_2 . Enquanto que o produto da reação térmica efetuada a $2000^\circ C$ em presença de Hg_2Cl_2 como catalisador é bem conhecido ($HC\equiv CHBCl_2$) (79), Karlov investigando as reações induzidas pela radiação de lasers CO_2 (contínuo- potência de 10 a 50 W - e pulsado- pulsos com duração de 0,5 seg, energia de pico de 0,5 J e frequência de repetição de 1,5 Hz) em misturas 1/2 e 2/1 daqueles gases à pressão total variando entre 15 e 50 torr concluiu pela completa discrepância entre os produtos das mesmas, que ele diz em seu artigo, terem sido analisados por espectrofotometria IV e por espectrometria de massas embora não apresente os espectros obtidos. Assim, ele observa que a radiação muito intensa de um laser contínuo aquece as misturas a elevadas temperaturas e causa ruptura das moléculas C_2H_2 originando um precipitado, resultado este reproduzido durante a pirólise do sistema a $600-700^\circ C$ com radiofrequência de elevada intensidade. Por outro lado, quando o laser opera em baixa potência, a radiação emitida deixa a mistura inafetada. No experimento levado a efeito com laser pulsado, ocorre uma reação de substituição originando HCl e $HC\equiv CBCl_2$. Todavia, estes produtos são inferidos, como se observa na referência 3, em base apenas à suposta estequiometria da reação (1 mol de BCl_3 consome, no experimento, 1,65 moles de C_2H_2). O desleixo em especificar as condições de reação, os resultados da mesma e a discussão destes em experimentos semelhantes ao referido não se constitui em um fato raro, o que torna, às vezes, demasiadamente difícil a análise mais profunda dos trabalhos. Cantrell e col. (72), especialistas no campo, analisam criticamente uma série de experimentos cujos resultados não são fáceis de serem interpretados, como aqueles apresentados no início desta secção ou cujas conclusões, se investigadas mais profundamente, são errôneas. Apesar destes inconvenientes, e da proliferação desenfreada dos trabalhos sobre reações químicas induzidas por radiação de lasers, vários experimentos (72,80-140) (especialmente aqueles que empregam feixes moleculares cruzados com a radiação do laser) tem estabelecido em bases sólidas que moléculas poliatômicas podem absorver em um ou mais pulsos de radiação infravermelha emitida por um laser e permanecer no estado eletrônico fundamental (segundo a aproximação de Born-Oppenheimer)

energia suficiente para serem ativadas de modo que possam tomar parte em reações químicas sem que haja necessidade de energia de ativação extra, ou podem mesmo sofrer dissociação ou pré-dissociação. Dado que o valor típico de uma energia de ativação é da ordem de 3 eV e posto que cada fóton na região de $10,6 \mu\text{m}$ tem energia de $\approx 0,1 \text{ eV}$, cada molécula submetida ao feixe do laser estará absorvendo 30 ou mais fótons. O interesse neste fato foi incrivelmente aumentado pela descoberta por pesquisadores do Instituto de Espectroscopia da Academia Soviética de Ciências de que a dissociação não colisional induzida pela radiação de um laser é isotopicamente seletiva (80,85). Desde então, a quase totalidade dos trabalhos nos quais se investigam as interações moléculas/radiação de um laser tem-se concentrada no esforço para o desenvolvimento de métodos para enriquecimento isotópico de urânio, plutônio e assuntos conexos (141-161) embora, obviamente, pouquíssimos trabalhos tenham aparecido, a esse respeito, na literatura, como veremos na próxima secção.

1.3. Estudos sobre enriquecimento e separação de isótopos

As aproximações fotoquímica e fotofísica ao enriquecimento e separação de isótopos hoje em dia constituem, por várias razões, um dos mais desafiados campos de pesquisa. Em primeiro lugar, porque a par do valor científico intrínseco, os esforços dispendidos neste campo tem estimulado estudos em áreas correlatas como espectroscopia atômica e molecular com resolução ultra-elevada (162-167), processos de relaxação de espécies em estados excitados (165), tecnologia de lasers (8,10), etc. . Em segundo lugar, porque os métodos de enriquecimento isotópico, via lasers, tem sido estimados serem mais eficientes que os tradicionais por difusão gasosa, ultracentrifugação e eletrólise, principalmente no que diz respeito aos isótopos ^{235}U ; ^{238}U e deutério para o emprego em reatores nucleares (141-143,149,153,161,167-196) . Isto decorre do fato em que, no enriquecimento isotópico com lasers, a energia do fóton é suprida inteiramente ao isótopo de interesse, além do que, ao contrário das instalações requeridas à difusão gasosa que são enormes, o espaço físico necessário à separação isotópica com lasers seria relativamente pequeno e o equipamento poderia ser operado de maneira intermitente. Evidentemente, a aplicação, com sucesso, dos conceitos de fotoseparação, requerem algumas condições específicas, como: a) deve haver pelo menos uma banda (ou uma linha no caso de átomos) de absorção das espécies com um dado isótopo - que não se entrosa de maneira apreciável com as bandas (ou as linhas) de absorção de outras partículas na mistura isotópica; b) a radiação empregada para excitar as partículas deve ter frequência, potência, duração, divergência e monocromaticidade necessários para o método de separação em uso; c) devem ser encontrados os processos fotoquímicos e fotofísicos primários que transformam as partículas excitadas em espécies a serem facilmente separadas da mistura e d) a seletividade obtida pelas partículas excitadas deve ser mantida durante todo o processo, contra todos os processos fotoquímicos e fotofísicos que competem para a desativação das espécies seletivamente excitadas. Um modo simples de se preservar a seletividade adquirida no ato fotoquímico corresponde à indução, via lasers, de fotoisomerização unimolecular que converte a molécula em um isômero que pode ser quimicamente separado da espécie reagente. Dentre os trabalhos preliminares que apareceram podemos citar os conduzidos no Lawrence Livermore Laboratory (141,142) associado à Universidade da Califórnia, nos quais foram empregados lasers de corante para excitação molecular em uma primeira etapa e radiação UV, simultânea com a do laser, proveniente de uma lâmpada a vapor de mercúrio, para ionização das espécies prévia e seletivamente excitadas pelo laser. Em 1975 Tuccio e col. (143) apresentaram os resultados de seus experimentos sobre ionização, em dois estágios, de átomos de urânio, mediante radiação de lasers com meio ativo de Xe^+ e Kr^+ . A velocidade de formação das espécies

^{235}U ionizadas foi de $2 \cdot 10^{-3}$ g/hora, cerca de 10^7 vezes maior que a obtida em experimentos que empregam técnicas convencionais. Várias são as revisões bibliográficas que tratam adequadamente do assunto: Moore (171), McAlpine (172), Gross (167), Letokhov e Moore (169,170,173), Robinson (159,174), Job e col. (175), Aldridge e col. (90), Karlov e Prokhorov (153), Basov e col. (176), Robinson e col. (177), Letokhov (178) e Birely e Wadt (197). O trabalho de Kimmel e Speiser (11), a que já nos referimos, fornece uma lista completa, que inclui algumas publicações de até meados de 1977, de experimentos sobre enriquecimento isotópico realizados em átomos ou moléculas. Várias são as técnicas empregadas em escala de laboratório. Dentre elas podemos sucintamente descrever:

a) reações químicas iniciadas por laser

Este método é baseado no aumento da reatividade das espécies fotoexcitadas e apoia-se em idéias que remontam do início do século, como mencionamos na seção anterior. A primeira separação efetuada com laser e que faz uso da técnica ora mencionada refere-se às moléculas CH_3OH (que absorvem radiação em 3644 cm^{-1} emitida por um laser HF) as quais, apesar de estarem misturadas a CD_3OD , reagem especificamente com Br_2 , embora o mesmo resultado não tenha sido conseguido por outros pesquisadores.

b) predissociação com um único fóton

Algumas moléculas, como H_2CO , glioxal, Br_2 , I_2 , s-tetrazina nas fases sólida e vapor, absorvem radiação monocromática V e UV em apenas uma única etapa e se dissociam espontaneamente devido ao fato de que a curva de energia potencial para o primeiro estado eletronicamente excitado cruza aquela associada ao estado dissociativo. Os trabalhos com H_2CO e com s-tetrazina podem levar a métodos mais econômicos para o enriquecimento de ^{13}C , ^{14}C , ^{17}O e ^{18}O embora não se tenha entrado, ainda, na fase de construção de usinas piloto.

c) ionização com dois fótons

Neste caso, a radiação de um laser excita seletivamente um determinado isótopo a um estado intermediário, deixando os demais no estado fundamental, e um fóton proveniente de uma outra intensa fonte de luz (que pode ser um laser ou uma lâmpada a vapor de mercúrio como foi o caso do experimento realizado por Tuccio e que mencionamos anteriormente (143)) é absorvido pelo isótopo excitado que se ioniza. Um campo elétrico remove as partículas positivamente carregadas e completa o processo de separação. Este processo fotofísico se constitui num método quase universal para a separação seletiva de substâncias, particularmente isótopos ao nível atômico. Letokhov e col. (198) apresentam uma revisão bibliográfica extremamente completa sobre este método incluindo esquemas de excitação mais complexos.

d) dissociação com dois fótons

Neste caso, um isômero molecular é seletivamente excitado pela radiação IV (energia $h\nu_1 \gg kT$ para minimizar a excitação térmica que é não seletiva) de

um laser pulsado e a seguir dissociado pela absorção de um segundo fóton (com energia $h\nu_2 < E_{\text{diss}} < h(\nu_1 + \nu_2)$ de modo a impedir a fotólise da molécula no estado fundamental) proveniente de um outro laser que emite na região V ou UV ou oriundo de uma fonte de radiação incoerente como é o caso de uma lâmpada a vapor de mercúrio. Os fragmentos de dissociação ou formam produtos estáveis - ou reagem rapidamente com outra substância adicionada ao sistema. Este processo é mais complexo que o de ionização em duas etapas por causa de três efeitos principais: 1) excitação térmica não seletiva dos níveis vibracionais ; 2) alargamento da extremidade da banda eletrônica da molécula e 3) efeito do entupimento - que será apresentado na última seção deste Capítulo, devido à estrutura rotacional dos níveis de vibração. Os dois primeiros diminuem a seletividade da dissociação e o último limita a velocidade de absorção da radiação IV pela molécula. Uma profunda discussão sobre estes efeitos é apresentada nos trabalhos de Letokhov e Moore (169,170,173).

e) excitação Raman seletiva

Sabe-se que o espalhamento Raman estimulado gera uma substancial população molecular em níveis vibracionais excitados. Em consequência disso, o processo tem sido utilizado especialmente para moléculas que, sendo homonucleares, não absorvem radiação IV, como é o caso das reações induzidas entre D_2 e H_2 para formar HD.

f) deflexão da pressão da radiação

Esta técnica, discutida em detalhes nos trabalhos de Letokhov e Moore (170) baseia-se no recuo sofrido por um átomo ou por uma molécula quando o mesmo espalha ou absorve fótons. Em razão disto, não só a velocidade da partícula é alterada, mas também a direção de seu movimento, ocorrendo uma deflexão observável. Basicamente trata-se de um método em que se empregam feixes cruzados que minimizam os efeitos devidos ao alargamento Doppler, ao alargamento ocasionado por colisões e ao alargamento em virtude da potência do laser. Perpendicularmente ao feixe molecular, é dirigida a radiação, de baixa potência, de um laser CO_2 contínuo em ressonância com a absorção de uma das espécies isotópicas a fim de saturá-la. Deste modo, cada fóton absorvido ou espalhado pela partícula transfere a ela um momento linear $h\nu/c$, após o que a mesma espalha isotropicamente os fótons absorvidos, enquanto que o processo de absorção implica numa resultante de forças na direção do feixe de luz.

g) dissociação com muitos fótons

Este método, enquanto empregado apenas para moléculas poliatômicas, é baseado na dissociação seletiva das espécies causada pela absorção de intensa radiação IV, pulsada, pelos níveis vibracionais moleculares enquanto a molécula se mantém no estado eletrônico fundamental. O efeito foi descoberto no Instituto de Espectroscopia da Academia Soviética de Ciências por Ambartzumian e col. (84) e encontra-se discutido em detalhes na referência 170. A essência do efeito consiste no seguinte. Quando a radiação de um laser CO_2 pulsado ,

com densidade de potência de 10^6 a 10^9 W/cm² é sintonizada com uma banda vibracional de uma molécula cujo deslocamento isotópico é comparável ou maior que a largura do ramo Q da banda vibracional, ocorre dissociação irreversível das moléculas isotopicamente ativadas. O resultado experimental se revela por mudanças na composição isotópica de ambas as espécies, as dissociadas e as não dissociadas. Ao contrário de alguns métodos anteriores, este é o mais geral e pode ser aplicado, ressalvadas as condições já mencionadas, a todas as moléculas poliatômicas. Nos três últimos anos, o número de trabalhos teóricos e experimentais sobre enriquecimento isotópico e não cobertos por revisões bibliográficas aumentou consideravelmente, com vistas a estudos mais profundos sobre a dinâmica da dissociação seletiva (179-201). Por outro lado, o desenvolvimento de lasers despertou um imenso apetite nos químicos dada a extensa gama de aplicações em que os mesmos podem ser utilizados, como veremos nas secções vindouras.

1.4. Estudos sobre o controle de temperatura em reações químicas

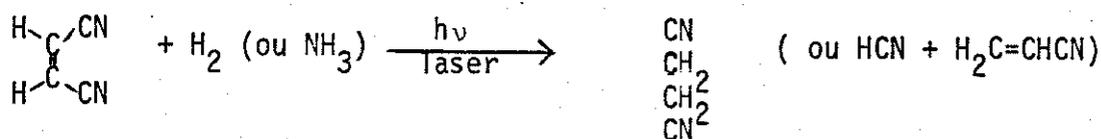
Em muitas das reações induzidas por radiação de laser é empregada a ativação vibracional das espécies reagentes monitorando-se, concomitantemente, os comportamentos temporal e estacionário dos reagentes e dos produtos. Entretanto, em alguns dos trabalhos que descreveremos sucintamente a seguir, tem sido notada a possibilidade de se observar aumentos na velocidade das reações ocasionados pela excitação vibracional gerada não por influência direta da luz do laser, mas através da transferência de energia V/V entre a espécie excitada pela radiação do laser e a espécie que atua como reagente. O primeiro trabalho de que temos conhecimento a esse respeito, foi realizado por Braun e col. (202) que utilizaram SiF_4 (que absorve radiação IV correspondente à linha P(32) da banda de emissão em $9,6 \mu\text{m}$ de um laser CO_2 contínuo com potência de 1W) como sensibilizador para excitar O_3 e promover a reação entre esta espécie e NO , medindo a modulação resultante da quimiluminescência do produto NO_2^* . Bar-Ziv e Gordon (203) repetiram o experimento empregando SF_6 como sensibilizador num fluxo (5 litros/seg) de SF_6 , NO e O_3 com pressões respectivas de 0,1 torr a 0,3 torr, 2 torr a 6 torr e 0,05 torr, submetido à irradiação com luz correspondente à linha P(18) da transição $00^{01} - 10^{00}$ de um laser CO_2 pulsado com energia de 10 mJ/pulso. A emissão visível de NO_2^* foi monitorada observando-se o tempo de ascensão do sinal maior que o observado quando O_3 é excitado diretamente pela radiação. Os resultados do experimentos demonstram, segundo os autores, que o aumento da velocidade da reação é devido à transferência de energia V/V da espécie SF_6 seletivamente excitada, para O_3 e não ao aumento de temperatura ocasionado pela relaxação intramolecular V/V das moléculas SF_6 . A especificidade do processo de transferência de energia foi comprovado por Bachmann e col. (204) observando que apenas BCl_3 (e não BBr_3 , que também é um ácido de Lewis, ou SF_6) atua como fotosensibilizador na reação em que C_2Cl_4 é trimerizado a C_6Cl_6 quando uma mistura do reagente e de BCl_3 é irradiada com luz de um laser CO_2 contínuo (6W de potência). Os autores apontam que a reação, de caráter não térmico, é devida à rápida transferência de energia entre o absorvedor BCl_3 vibracionalmente excitado e as espécies C_2Cl_4 , originando C_6Cl_6 como produto em maior quantidade. A mesma técnica tem sido empregada por Orr (205) e Orr e Keentok (206) que conseguiram efetuar a decomposição de vários hidrocarbonetos gasosos utilizando excitação da espécie SF_6 com pulsos de radiação de um laser CO_2 de elevada densidade de potência (10^8 W/cm^2) admitindo duas possibilidades para explicação da luminescência: a) transferência da energia recebida pelo absorvedor às moléculas do hidrocarboneto e b) dissociação das moléculas do próprio absorvedor formando SF_5 e F que reagem com as do hidrocarboneto originando a lumines

cência observada para as espécies C_2 e CH. Por outro lado, tem sido reportados experimentos em que a decomposição observada para os reagentes deve-se a um elevado aumento de temperatura ocasionado pela desativação colisional das espécies SF_6 vibracionalmente excitadas. É o caso da pirólise homogênea de alguns hidrocarbonetos reportada por Shaub e Bauer (207) e por Maleissye e col. (208). Os primeiros conseguiram, controladamente, gerar temperaturas - desde 500K até 1000K às custas da rápida transferência de energia V/T (que ocorre num intervalo de tempo da ordem de milisegundos) do absorvedor SF_6 para as moléculas dos reagentes (transparentes à radiação do laser). Para tanto, foi empregada a linha de excitação P(28) da banda $00^0_1 - 10^0_0$ de um laser CO_2 contínuo com potência de 10W que incide em um sistema ternário formado pelos reagentes, pelo absorvedor (em quantidades muito menores que os reagentes) e por um gás diluente, geralmente argônio. Maleissye e col. (208), que por sinal não se referem ao trabalho de Shaub e Bauer (207), praticamente repetiram um dos experimentos realizados pelos últimos, efetuando a pirólise de etano com a radiação correspondente à linha P(20) da transição em $10,6 \mu m$ de um laser CO_2 . Farneth e col. (209) verificaram que a decomposição de tetrametildioxetano em duas moléculas, eletronicamente excitadas, de acetona - empregando CH_3F como agente fotosensibilizador, era de caráter absolutamente térmico, pois que a luminescência advinda do produto ocorria simultaneamente com o aumento de temperatura. Também Riley e col. (210) conseguiram converter diborano (B_2H_6) em boranos de ordem superior (de fórmula geral B_xH_y onde $x > 2$ e $y < 6$) irradiando misturas do reagente e de SF_6 com as radiações correspondentes às linhas P(12), P(16) e P(30) de um laser CO_2 contínuo, de baixa potência (6,1W), mantendo a pressão do absorvedor (muito menor que a do reagente) fixa em 5 torr.

Na próxima secção, veremos como os lasers podem ser empregados na obtenção de materiais de extremo grau de pureza.

1.5. Estudos sobre a destruição de impurezas presentes em pequenas quantidades e sobre a isomerização de moléculas indesejáveis

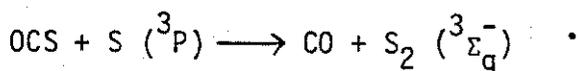
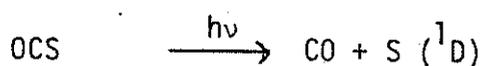
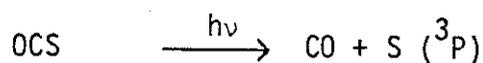
Os lasers podem ser utilizados com bastante eficiência na purificação de substâncias, na fase gasosa, que se prestam à tecnologia de dispositivos semicondutores. Por exemplo, BCl_3 é utilizado como catalisador na industrialização de materiais eletrônicos e também como aditivo em combustíveis altamente energéticos. Entretanto, ele apresenta COCl_2 (num máximo de 0,01%) como impureza natural o que acarreta dificuldades em seu emprego para aquele fim. Merritt e Robertson (211) mostraram que o contaminante pode ser completamente removido em apenas 4 segundos quando uma mistura gasosa com 50 torr de BCl_3 e 0,8 torr de COCl_2 for submetida à radiação de um laser CO_2 contínuo com 100 W de potência. De modo análogo, para que o silano (SiH_4) possa ser utilizado em dispositivos semicondutores e em células solares, deve ser isento de impurezas carreadoras do tipo p e do tipo n (como PH_3 , AsH_3 , B_2H_6 , etc.) que degradam a performance dos dispositivos fabricados. Segundo Clark e Anderson (212), os contaminantes mencionados podem ser removidos com elevada seletividade irradiando-se o gás e suas impurezas com um laser ArF, o qual emite em 193 nm, haja visto que as seções de choque de PH_3 , AsH_3 e B_2H_6 , para a radiação empregada, excedem a de SiH_4 respectivamente, por fatores de $1,1 \times 10^4$, $1,5 \times 10^4$ e $1,8 \times 10^2$. Além disso, a técnica pode também ser usada (213) na remoção de substâncias tóxicas ou carcinogênicas contidas em amostras gasosas. Assim, a malonitrila - que é um poderoso irritante para a pele - produzida como impureza na síntese da acrilonitrila a partir de propileno, amônia e ar pode ser destruída mediante a fotoreação:



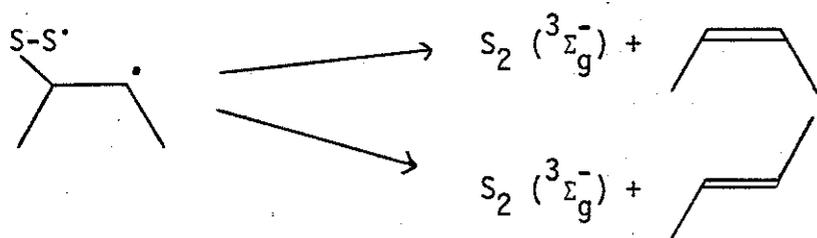
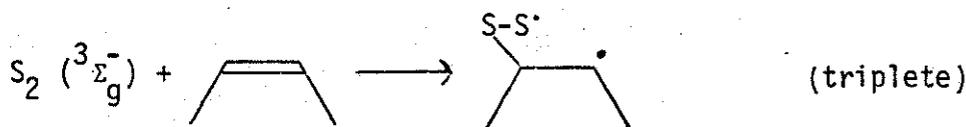
Com respeito à isomerização, durante a síntese de hexadieno 1,4 - trans (substância intermediária na fabricação de polímeros) a partir de butadieno 1,3 e etileno, é produzida (213) pequena quantidade do isômero cis que pode ser fotoquimicamente convertido ao isômero trans, fato este comprovado também para outros sistemas (78,214-217). Dado que muitas reações em química se processam mais rapidamente quando catalisadas, o laser pode ser empregado também para gerar o catalisador no próprio meio da reação, assunto este que discutiremos adiante.

1.6. Estudos sobre a fotogeração de catalisadores

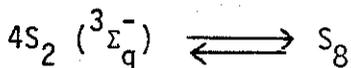
Schmidt e Lee (218) mostraram que a conversão de buteno 2 cis ao isômero trans pode ser catalisada, com elevada eficiência, adicionando-se àquela substância, sulfeto de carbonila e fotolisando este composto com radiação UV. Clark e col. (219) procederam, então, à fotólise de OCS com radiação de um laser ArF emitida em 248 nm e concluíram que a espécie cataliticamente ativa é $S_2(3\Sigma_g^-)$ produzida segundo o mecanismo:

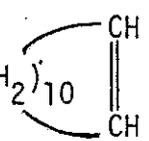


onde M representa uma molécula ou mesmo a parede do recipiente que contém o sistema gasoso. Uma vez sugerido o processo de formação da espécie catalítica, os autores propuseram o seguinte mecanismo para a catálise:

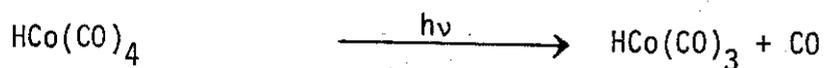


A remoção do catalisador ocorre de acordo com os processos:



Além desse experimento, Steinfeld (213) sugere que a produção da substância $(CH_2)_{10}$ , oxidada posteriormente a ácido dodecadióico (interme -

diário na síntese industrial de poliamidas) por hidrogenação catalítica pode ser ativada pela fotólise, via laser, do composto $\text{Cr}(\text{CO})_6$ a qual origina CO e a espécie cataliticamente ativa $\text{Cr}(\text{CO})_5$. A catálise na fase gasosa seria particularmente ativada pela luz de um laser, como é o caso da reação - em que o aldeído obtido se constitui em um intermediário na síntese de substâncias plastificantes (213):

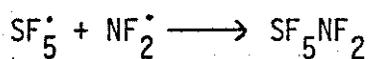
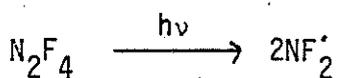
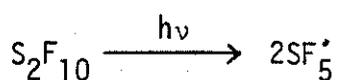


1.7 Estudos sobre a produção de substâncias de interesse biológico e farmacêutico

Tais compostos são considerados particularmente atraentes para a síntese fotoquímica, via lasers, por causa de seu elevado custo unitário e da complexidade dos métodos convencionais de síntese. Por exemplo, muitos feromônios, hoje empregados na erradicação de insetos e no controle de pragas - em agricultura sem que haja necessidade da utilização de inseticidas tóxicos, são constituídos por compostos olefínicos voláteis cuja isomerização cis / trans, mediante fotólise com lasers, pode ser utilizada para a síntese dos isômeros biologicamente ativos (213). Além disto, o método empregado pela empresa Hofmann-La Roche para a síntese da vitamina D₃ envolve, numa etapa inicial, a conversão fotoquímica de hidroxiergosterol em pré vitamina D₃ com luz de uma lâmpada a vapor de mercúrio. É possível, com um laser KrF que emite radiação entre 2485 Å e 2495 Å de potência adequada, realizar a mesma síntese de maneira mais eficiente (213).

1.8. Estudos sobre novas reações e sobre a produção de novas substâncias

Compostos organometálicos podem ser sintetizados a partir da evaporação do metal efetuada com um feixe de laser e posterior condensação do vapor em uma matriz de moléculas do ligante (213). Clark e col. (219) procederam à síntese de difluoramino pentafluoreto de enxofre (SF_5NF_2), a qual convencionalmente requer aquecimento dos reagentes a elevadas temperaturas e pressões durante 10 a 20 horas, a partir de uma mistura formada com 0,5 torr de decafluoreto de dióxofre (S_2F_{10}) e 1,5 torr de tetra flúor hidrazina (N_2F_4), fotolisada ou com 300 pulsos (energia: 0,3 J/pulso) de radiação em 10,6 μm de um laser CO_2 TEA ou com pulsos (energia: 300 mJ/pulso) de radiação em 193 nm de um laser ArF. O mecanismo proposto à reação envolve radicais livres:



Os autores indicam que a mesma técnica pode ser empregada na síntese de compostos ainda não conhecidos, como SF_5COCl e SF_5NO_2 , além de substâncias isotopicamente marcadas, pois que a dissociação multifotônica com laser CO_2 é seletiva. Misturas gasosas de CF_2Cl_2 e O_2 quando submetidas à radiação de um laser CO_2 produzem o radical $:CF_2$ que pode sofrer dimerização ou reagir com oxigênio formando CF_2O (213). Com relação ao estudo de novas reações podemos dizer que, através dos lasers, a química tradicional está sendo, na verdade, redescoberta. Torna-se impraticável tratar nesta tese de assunto tão complexo e extenso, em razão do que aconselhamos o leitor interessado a consultar a bibliografia fornecida e particularmente as referências 74, 75, 121, 137, 197, 203, 220-262. Embora seja-nos impossível listar todas as reações químicas que tem sido investigadas com o emprego de lasers, aquelas que se referem às espécies BCl_3 e C_2H_4 são analisadas, com algum detalhe, na seção 1. do Capítulo III. O leitor interessado poderá, inclusive, consultar em especial a referência 39 do Capítulo referido, que diz respeito à obtenção do composto $B_2H_2Cl_4$, via laser, ainda não relatado na literatura. Esta substância foi conseguida por Lin e Atvars mediante a irradiação de uma amostra gasosa de $BCl_3 + H_2$ em presença de um catalisador metálico. Maiores informações a respeito desse experimento são encontradas na introdução do Capítulo III.

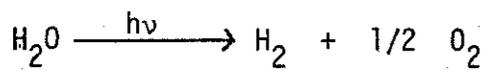
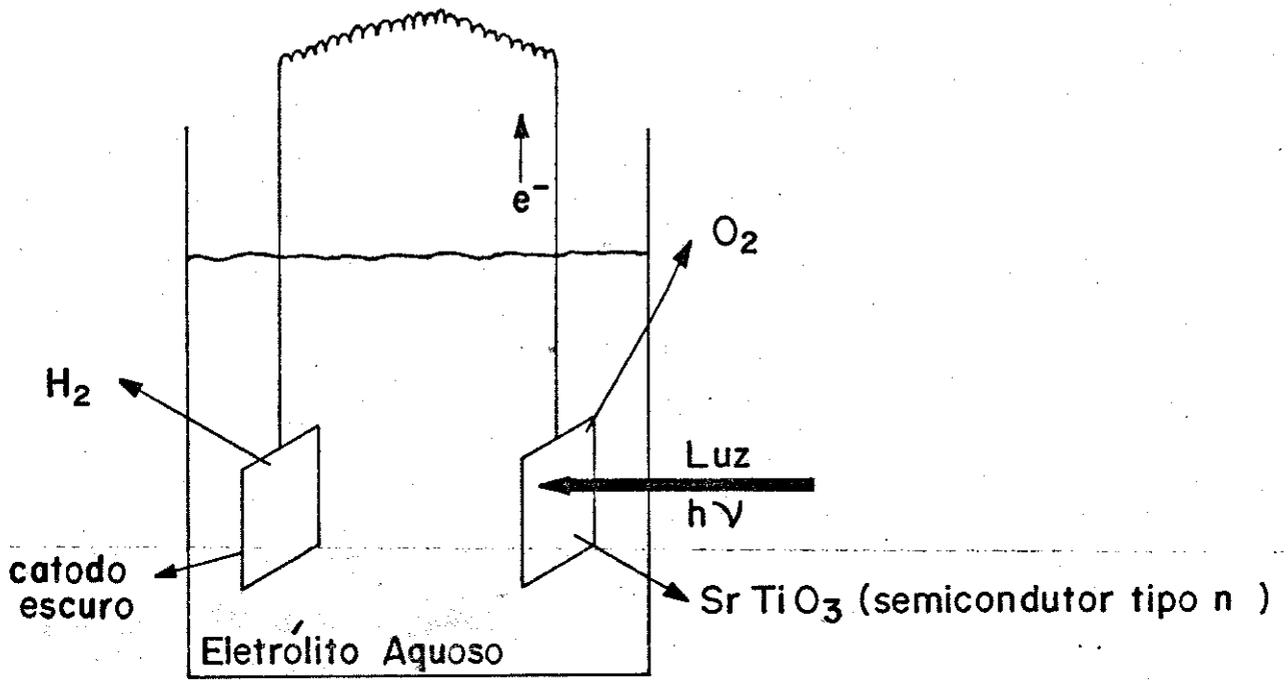
1.9. Estudos sobre fotoquímica em superfícies

Podemos imaginar três maneiras através das quais uma excitação pode resultar em reações que envolvem superfícies sólidas de modo a fornecer, seletivamente, produtos: a) excitar as moléculas dos reagentes antes que sofram adsorção na superfície; b) excitar as moléculas já adsorvidas e c) excitar a superfície sólida utilizada como substrato. Em a) é necessário gerar elevada concentração das espécies excitadas e também minimizar a desativação das mesmas (relaxações V/V e V/T) antes que elas alcancem a superfície do substrato. A excitação vibracional ou eletrônica das espécies reagentes leva a uma modificação em sua estrutura (isto é, nas distâncias internucleares e nos ângulos de ligação) de modo que as reações de que as moléculas participam na superfície sólida deverão ser diferentes daquelas ocorridas com moléculas que permanecem no estado fundamental exceto, é claro, no caso de haver rápida relaxação das moléculas ativadas no momento da adsorção. Neste contexto, podemos mencionar vários exemplos. O grupo do Dr. Lin (263-265), no Naval Research Laboratory em Washington, tem explorado as possibilidades de se combinar as propriedades seletivas de catalisadores sólidos com as das radiações dos lasers em sistemas estáticos e em sistemas em regime de fluxo. Um destes experimentos (264) inclui a decomposição de ácido fórmico com a radiação de um laser CO_2 contínuo (10 W de potência) em presença de platina. Baklanov e col. (267) descobriram que o desaparecimento de bromo gasoso se torna mais rápido quando o mesmo é iluminado, em presença de germânio monocristalino, com luz em 4880 \AA emitida por um laser Ar^+ de elevada potência. A velocidade de brominação fotoquímica daquele sólido foi de 4 a 5 ordens de grandeza maior que a da reação fotoquímica convencional. Segundo os autores, o processo primário que consome os átomos de bromo gerados na fotodissociação das espécies Br_2 corresponde à adsorção dos mesmos sobre a superfície sólida, havendo a possibilidade de formação de brometos de fórmula geral GeBr_x ($x < 4$). Khmelev e col. (268) investigaram a estimulação de reações catalíticas heterogêneas que envolvem a decomposição de moléculas NH_3 vibracionalmente excitadas com pulsos de radiação IV emitida por um laser CO_2 , sobre superfícies de platina. Os resultados experimentais não podem ser explicados, de acordo com os autores, pelo aquecimento local do sólido ocasionado pela interação do mesmo com as moléculas vibracionalmente estimuladas, posto que tal aquecimento ocorre apenas sob fisissorção em baixas temperaturas devido à energia transferida para a camada fisicamente adsorvida. Assim, os resultados do experimento são explicados em termos da quimissorção, na qual a energia de ligação (binding energy) é muito maior que a energia do quantum vibracional ($\approx 40 \text{ kcal/mol}$). Em b), mencionado no início desta secção, tem sido verifica

do que as moléculas do adsorbato, vibracional ou eletronicamente ativadas, podem sofrer reações seletivas em superfícies (ou com substâncias previamente depositadas em superfícies) muito mais rapidamente, mesmo em baixas temperaturas, que na ausência de excitação. Exemplos típicos incluem: 1) fotopolimerização de monômeros adsorvidos, cujo produto final pode ter propriedades características para aplicação nas indústrias de circuitos eletrônicos integrados (213); 2) decomposição seletiva de benzofenona em substrato de vidro (213); 3) quimissorção dissociativa de moléculas de metano excitadas, em superfícies de ródio metálico (269) e 4) estudos sobre o efeito da radiação emitida por um laser N_2O (na região de $10,8 \mu m$) contínuo, em reações envolvendo óxido nitroso em presença de cobre metálico (270). Neste último experimento é mostrado que a excitação vibracional das espécies N_2O acarreta uma diferença de 10^4 na probabilidade de decomposição molecular, valor este dependente do modo vibracional a ser ativado na referida espécie. Outro exemplo desse processo corresponde à fotodessorção (213) a qual, sendo de natureza endotérmica, pode ser facilitada pela excitação das espécies adsorvidas ou pela do próprio substrato. No caso de haver misturas de adsorbatos, um deles pode ser ativado e sofrer dessorção seletiva levando a um processo de separação (inclusive de isótopos) que a diante descreveremos. Schwirzke e col. (271) investigaram a dessorção de um gás em uma superfície sólida (aço inox) submetida às radiações de um laser CO_2 e de um laser Nd^{+3} . Este trabalho é extremamente importante, visto que nos experimentos sobre fusão nuclear controlada é necessário recarregar, com plasma limpo, o sistema de confinamento magnético sob o qual o mesmo é mantido. Idealmente, um plasma de hidrogênio (limpo) pode ser produzido pela irradiação de alvos sólidos de H_2 com intensos pulsos de radiação de um laser. Acontece que uma fração da radiação empregada é absorvida pelas paredes da câmara de vácuo onde se encontram os alvos, provocando o aquecimento das mesmas com a subsequente ejeção de gases e vapores do metal que contaminam o plasma produzido. Letokhov (272) e Gengwer (273) fornecem, ambos, uma discussão generalizada sobre os aspectos teóricos da fotoquímica, via lasers, em superfícies e sobre o fenômeno da fotodessorção. Por outro lado, as moléculas excitadas na superfície do substrato podem reagir ao longo de caminhos de reação diferentes daqueles aos quais obedece uma espécie no estado fundamental, de modo que, se vários processos são termodinamicamente possíveis e competitivos (como é o caso da desidrogenação, hidrogenólise, isomerização e ciclização de hidrocarbonetos) o emprego de lasers pode favorecer apenas aquele previamente desejado (213). Finalmente, mencionamos que é possível induzir reações químicas excitando a superfície sólida utilizada como substrato, o que pode levar ao aqueci-

mento local controlado ou, no caso do substrato ser constituído de material semiconductor, a ejeção de elétrons do mesmo. O processo referido tem sido proposto (274) a inúmeras aplicações, como manipulação e correção de superfícies óticas não esféricas, dispensando o polimento que é essencial quando o dispositivo é produzido mecanicamente e os cortes são efetuados com diamante; confecção de grades de difração com perfil senoidal, que oferecem elevada eficiência pelo fato da luz difratada ser apenas de primeira ordem, e que não podem ser confeccionadas com instrumentos mecânicos (274). Outro exemplo interessante nos é dado pela conversão controlada de substratos de silício a um portador com a finalidade de serem melhoradas as propriedades de celas fotovoltaicas (213,275,276). Deste modo, tem sido realizada a fotoeletrólise da água, cuja cela é esquematizada na Fig. I-1.9.1, irradiando-se um fotoanodo constituído por material semiconductor do tipo n (SnO_2 , $\text{KTa}_{0,77}\text{Nb}_{0,23}\text{O}_3$, SrTiO_3 ou TiO_2) com luz UV em 351 nm ou em 364 nm emitida por um laser de íons argônio com densidade de potência de 380 W/cm^2 . Verificou-se que a conversão de luz UV em energia química armazenada na forma de H_2 e de $1/2 \text{ O}_2$ a partir de H_2O é superior a 30 W/cm^2 (276). Os autores admitem que a velocidade de evolução de O_2 nos anodos irradiados, sem que haja alteração nas curvas de fotocorrente como função do potencial relativo ao eletrodo aquoso saturado de calomelano, é consequência do excessivo poder oxidante associado aos buracos fotoinduzidos (276). A estimulação de reações heterogêneas por radiação de lasers tem aparecido em várias publicações recentes (263-268,271-273,277-283) e pode ser utilizada na síntese de filmes semicondutores, recozimento, etc., métodos que se constituem em processos importantes na tecnologia de dispositivos semicondutores e em microeletrônica. Em geral, recristalização ou transformação de material cristalino em policristalino ou em amorfo podem se constituir em métodos valiosos na preparação de novos materiais eletrônicos e de eletrodos específicos, nos quais as propriedades da superfície são cruciais a uma eficiente operação. Como exemplo podemos citar as reações entre metal e O_2 para gerar óxido metálico em locais pré determinados da superfície metálica a qual pode, em virtude da reação, mudar seu comportamento de condutor para semiconductor (213). Chebotaev (277) discute as investigações sobre recozimento, com radiações de lasers, efetuados no Instituto de Física de Semicondutores da Academia Soviética de Ciências, lembrando que tal processo está isento de três desvantagens normalmente associadas ao recozimento térmico, o qual: a) afeta não apenas a camada de material a ser dopado pela implantação de íons, mas todo o material; b) provoca redistribuição das impurezas, por difusão e c) contamina a superfície do material. Young e col. (278) empregaram a técnica sugerida por Chebotaev (277) e mostraram que o silício dopado com íons $^{11}\text{B}^+$ apresentam uma atividade elétrica sensivelmente maior que aquela obti-

Figura I-1.9.1 Cella para fotoeletrolise de água



da nos processos tradicionais de recozimento. Gochelashvili e col. (279) , Basov e col. (280) e a dupla Karlov/Prokhorov (281) estudaram a influência da excitação vibracional na adsorção física, na condensação de gases (em baixas temperaturas) sobre superfícies sólidas e na separação isotópica - por fisissorção, assuntos estes também abordados por Borman e col. (282) e Brzhazovski e col. (283). A excelente revisão bibliográfica de Karlov e Prokhorov (281) sobre estes tópicos engloba os trabalhos publicados até meados de 1977 e versa sobre os assuntos principais: separação de moléculas, com diferentes composições isotópicas, mediante adsorção, difusão seletiva estimulada pela radiação do laser, controle ressonante de processos em superfícies através da radiação do laser, química, via lasers, na interface de dois meios e estimulação fotoquímica de reações na interface de dois líquidos . Nosso grupo de fotoquímica com lasers, aqui da Unicamp, tem explorado os efeitos causados nas reações químicas entre BCl_3 e H_2 , quando uma mistura gasosa entre ambos é irradiada com luz IV de um laser CO_2 focalizada sobre uma superfície sólida (Ti, Pb, etc.). Maiores informações a respeito destes experimentos são conseguidas na introdução do Capítulo III (referências 38 e 39).

1.10. Estudos sobre química analítica

Grande parte das técnicas analíticas são, por natureza, espectroscópicas. Embora a espectroscopia convencional desenvolvida no último século tenha alcançado um elevado grau de sofisticação, as técnicas que empregam lasers, dada a elevada monocromaticidade, intensidade, direcionalidade e coerência da radiação por eles emitida, permitem uma enorme variedade de métodos que combinam grande sensibilidade, alta seletividade e pequenas quantidades de amostra que não são disponíveis na espectroscopia tradicional. As técnicas novas incluem (162,284): espectroscopia de absorção (com detectores acústicos e térmicos) que possibilitam um ganho de 10^4 na sensibilidade sem que haja sacrifício na resolução; fluorescência excitada por radiação de um laser mediante a qual é possível a detecção de espécies em concentração menor ou igual a 10^5 moléculas/cm³ (aconselhável na observação de radicais livres e intermediários em processos de combustão); espectroscopia opto-acústica, na qual a energia absorvida pelos movimentos moleculares internos é convertida, de modo eficiente, em energia translacional acarretando o aquecimento adiabático da amostra. Nesta técnica, o emprego de um laser pulsado causa expansão periódica do gás, a qual se acompanha por ondas de pressão que podem ser detetadas com um microfone ou com um espectrofone. As técnicas espectroscópicas acopladas a lasers serão apresentadas na próxima seção. Vale mencionar, ainda, a aplicação de lasers no controle, qualitativo e quantitativo, rápido de poluentes ambientais, pesticidas, etc. com elevada especificidade e sensibilidade (162,285-292). Recentemente, tem sido relatada a aplicação de luz monocromática nos processos de extração de nitrato de uranila presente em duas fases, orgânica e aquosa (281) e na caracterização de carvão mediante o acoplamento da pirólise, via lasers, e cromatografia na fase gasosa (293).

1.11. Estudos sobre espectroscopia

As propriedades características da radiação emitida por lasers, mencionadas no início da secção anterior, faz com que a mesma se torne ferramenta ideal para estudos espectroscópicos (11). O laser apresenta muitas vantagens quando comparado às fontes convencionais de luz. Entre elas podemos citar o aumento da resolução espectral, o aumento da detecção do sinal e a melhora na resolução temporal, esta última importantíssima no estudo da fotofísica, da fotólise relâmpago e da fotoquímica de espécies transitórias. Além disso, o desenvolvimento na arte do laser tem propiciado o aparecimento de técnicas espectroscópicas até então desconhecidas, como espectroscopia não linear e espectroscopia com muitos fótons. Mais ainda, a espectroscopia com lasers tem possibilitado o início do estudo ou mesmo a resolução de importantes problemas que não podem ser solucionados através da espectroscopia clássica. Estes problemas, sumarizados por Letokhov (166), são :

a) atingir um limite de resolução que depende não do equipamento mas do alargamento espectral da banda de absorção da própria substância. Este fato é particularmente importante na espectroscopia IV de gases onde a resolução encontrada nos equipamentos é da ordem de $0,01 \text{ cm}^{-1}$ enquanto que a resolução do melhor aparelho comercialmente disponível é $0,1 \text{ cm}^{-1}$, ou seja, cem vezes maior que a largura Doppler das linhas espectrais; b) para eliminar o alargamento Doppler em espectroscopia atômica e molecular na fase gasosa. Métodos de espectroscopia não linear requerem radiação altamente coerente para que seja possível o estudo da estrutura da linha espectral mascarada pelo alargamento Doppler. Experimentalmente tem sido encontrada uma resolução de 10^{11} e sugeridos métodos que oferecem resoluções mais altas, acima da largura natural das transições moleculares no IV e das transições atômicas proibidas que ocorrem na região do visível; c) para encontrar um limite inferior para a sensibilidade na análise espectral de átomos e moléculas. Empregando a radiação emitida por um laser é possível, atualmente, detectar desde $10^2 - 10^3$ átomos/ cm^3 até 10^{10} moléculas/ cm^3 além do que tem sido propostos métodos para detectar individualmente átomos e moléculas e para encontrar a sensibilidade característica dos melhores espectrômetros de massa. Entretanto, métodos de espectroscopia com lasers, contrariamente ao que ocorre na espectrometria de massas, permite-nos não apenas identificar a partícula (átomo ou molécula) sob investigação, mas, também, determinar seu estado quântico; d) para estudar o espectro e a relaxação de átomos e moléculas excitados. A radiação emitida por um laser torna possível a excitação seletiva de átomos e de moléculas a qualquer estado quântico e a observação dos mecanismos que as reconduzem ao estado fundamental ou ainda, investigar as transições quânticas que ocorrem entre os estados excitados.

Pulsos ultra curtos de radiação capacitam-nos a medir diretamente o tempo de relaxação das moléculas eletrônica ou vibracionalmente excitadas em meio condensado e obter informações diretas a respeito de relaxação e de transferência de excitação molecular que ocorrem em intervalos de tempo da ordem de 10^{-12} seg. ; e) a espectroscopia de transições atômicas e moleculares ocasionadas pela absorção de muitos fôtons de um feixe de luz com elevada intensidade. A absorção simultânea de um ou de vários fôtons (emitidos por um ou mais lasers) por uma molécula não apenas nos informa fatos novos relativos às transições, mas abre novas perspectivas à espectroscopia como a eliminação do alargamento Doppler e a espectroscopia de estados vibracionais altamente excitados; f) análise espectral remota. Através do emprego de pulsos colimados de radiação coerente, é possível o estudo do espalhamento Raman e do espalhamento ressonante por átomos e moléculas, além da excitação da fluorescência a grandes distâncias do laser a fim de se obter informações sobre o conteúdo atômico e molecular da região analisada. Estes métodos são particularmente importantes na investigação atmosférica e no controle da poluição ambiental; g) na análise espectral local. A radiação do laser focalizada permite-nos a análise espectral de micro quantidades localizadas em volumes da ordem de λ^3 . É sabido que o espectro ótico de átomos e de moléculas depende das propriedades nucleares como massa, energia de excitação, spin, as quais nos são reveladas pelas estruturas isotópica, hiperfina e isomérica das linhas ou das bandas espectrais. Deste modo, os fundamentos e as idéias da espectroscopia não linear isenta do efeito Doppler podem ser aplicadas às transições nucleares efetuadas por radiação, método este que se insere no rol das chamadas espectroscopias duplas, isto é, aquelas em que são aplicados simultaneamente dois campos de excitação.

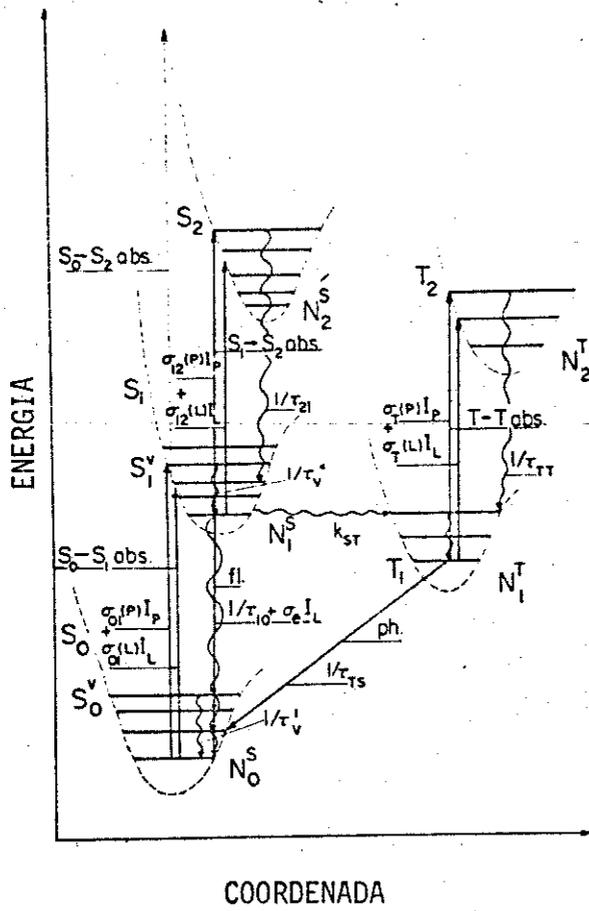
Dado que não nos é possível apresentar uma revisão bibliográfica completa sobre o assunto aqui enfocado, sugerimos ao leitor consultar as referências 11, 162-166.

1.12. Estudos sobre fotoquímica e fotofísica

A fotoquímica, que corresponde ao modo pelo qual reações químicas são induzidas ou influenciadas pela presença de fótons, tem-se constituído, há muito tempo, num dos mais ativos campos de pesquisa. Enquanto fótons com frequência na região espectral do visível e do ultravioleta tem capacidade de, em virtude de sua elevada energia, alterar mais profundamente o estado em que se encontram espécies reagentes, desde a construção do primeiro laser a gás carbônico por Patel e col. (294) tem sido dedicada maior atenção à fotoquímica que ocorre na região do infravermelho. Moléculas submetidas à radiação muito intensa, contínua ou pulsada, de um laser CO_2 (como também de outros que emitem na região do infravermelho- como HF, N_2O , CO, CF_4 , etc.) permanecem no estado eletrônico fundamental, mas o modo normal de vibração cuja frequência está em sintonia com a emitida pelo laser se torna extremamente excitado, o que afetará sobremaneira as velocidades das reações químicas de que as moléculas ativadas tomam parte. O interesse neste campo de pesquisa aumentou consideravelmente com a descoberta, por Ambartzumian e col. (80,85), de que a fotodissociação induzida por radiação de um laser é isotopicamente seletiva. A par do laser poder ser usado como uma fonte de luz para fotoquímica, outros efeitos específicos tem sido também investigados, como por exemplo, reações fotoquímicas seletivas, fotoquímica não linear, separação de isótopos (que descrevemos anteriormente) e investigações sobre mecanismos cinéticos. Várias são as referências bibliográficas (3,49,61,70,126, 213,221,295) que tratam adequadamente do assunto, por demais extenso para ser esmiuçado nesta tese. Por outro lado, um processo fotofísico diz respeito ao estudo dos caminhos pelos quais as espécies excitadas se desativam excluindo, neste caso, os processos de fotoionização e a formação e ruptura de ligações químicas. As propriedades fotofísicas de uma molécula excitada envolvem todos os parâmetros moleculares que aparecem na Fig. I-1.12.1. Os processos cinéticos indicados na referida Figura aplicam-se a soluções ou a fases condensadas onde a desativação radiativa ocorre somente após a completa termalização (isto é, relaxação V/R e V/V) dentro dos estados eletrônicos S_1 ou T_1 . Moléculas isoladas requerem o conhecimento sobre a dinâmica dos estados vibrônicos excitados. Experimentalmente, a fotofísica encontra-se ligada a:

- a) espectroscopia molecular com resolução ultra alta e que permite investigações sobre moléculas isoladas. Esta técnica, de natureza não linear, possibilita o estudo direto da espectroscopia de absorção com resoluções dentro da largura de Doppler, pois, usualmente, o alargamento Doppler não homogêneo estabelece o limite superior de resolução nas técnicas espectroscópicas comuns;
- b) preparação de uma população suficiente de moléculas excitadas num estado vibrônico bem definido;
- c) investigações sobre a evolução temporal dos estados preparados que podem decair mediante canais radiativos e não ra-

Figura I-1.12.1 Diagrama dos processos fotofísicos e cinéticos para uma molécula orgânica em solução



diativos intramoleculares e/ou através de processos de transferência intermolecular de energia e d) espectroscopia de absorção de moléculas excitadas . Enquanto que alguns estudos fotofísicos podem ser levados a efeito sem o concurso dos lasers, as propriedades características destes os tornam capazes de melhorar consideravelmente as técnicas experimentais de modo que possam ser mais adequadamente investigadas as predições descritas pelos modelos teóricos sobre a dinâmica das moléculas excitadas.

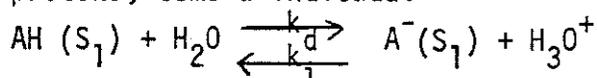
1.13. Estudos sobre fotobioquímica e fotobiologia

A ação seletiva da radiação de um laser sobre moléculas complexas em um meio condensado (52-62) constitui-se hoje em uma atividade promissora em biologia molecular que, entretanto, ainda não tem sido cuidadosamente estudada pois muitas vezes, as idéias, fáceis de serem apresentadas, podem se tornar extremamente difíceis de serem comprovadas experimentalmente. Dentre os possíveis experimentos que podemos citar, certamente estão incluídos: a) excitação seletiva das bases que compõem os nucleotídeos (guanina, citosina, timina, adenina e uracil) de DNA e RNA para estudos sobre mutação seletiva e estrutura. Todas as bases mencionadas são constituídas por anéis de purina e pirimidina que apresentam espectro UV semelhantes, exibindo dois máximos de absorção. A excitação das vibrações nos nucleotídeos de DNA mediante pulsos sintonizáveis, com duração de picosegundos, de radiação IV e sonda - gem simultânea das mudanças no espectro UV pode se constituir num método para investigar e resolver o espectro vibracional de DNA que ainda não é perfeitamente entendido; b) excitação seletiva de duplas ligações em moléculas de lipídeos para estudo sobre funções e estruturas moleculares de membranas biológicas, bem como, sobre a migração de energia ao longo da cadeia lipídica e sobre a oxigenação de uma dupla ligação fotoexcitada; c) excitação seletiva e ruptura das ligações por hidrogênio (pontes de hidrogênio) entre as bases que constituem o DNA. A dupla hélice no DNA é consequência das ligações por hidrogênio entre as bases citosina/guanina e timina/adenina. A ruptura dessas ligações pode resultar no desdobramento dessa dupla hélice em duas hélices simples com a subsequente replicação de DNA. Esta técnica pode servir como um controle inicial externo, mediante lasers, sobre o processo de replicação de ácidos nucleicos como também numa potencial estimulação das velocidades dos processos biológicos que ainda não tem sido detalhadamente investigados. No DNA, as bases adenina/timina são unidas por duas pontes de hidrogênio N-H...O sendo necessária uma energia de 7,0 kcal/mol para rompê-las, enquanto as bases guanina/citosina se ligam por duas pontes do tipo N-H...O e uma do tipo N-H...N sendo requeridas 9,0 kcal/mol para a ruptura das mesmas. Letokhov (58) sugere, então, que pulsos extremamente curtos (da ordem de picosegundos) de radiação IV de elevada potência podem ser utilizados para estimular a quebra das ligações por hidrogênio entre as bases mencionadas, haja visto que as ligações adenina/timina e guanina/citosina absorvem, respectivamente, em 1700 cm^{-1} e em 1720 cm^{-1} . Mais recentemente, Kryukov e col. (296) irradiaram uma solução aquosa de timina (em pH=3) e adenina (em pH=6) em concentrações 10^{-4} molar usando pulsos (duração: picosegundos) de radiação UV do 4º e do 2º harmônicos de um laser Nd^{+3} : YAG operando em regime "mode-locked". Os harmônicos, conseguidos incidindo a emissão do laser em dois cristais de KDP colocados em sequência, são emiti-

dos em 266 nm (com energia de 5 mJ e pulsos com 20 nseg de duração) e em 532 nm (com energia de 10 mJ e pulsos com 25 nseg de duração). Os produtos de irradiação foram analisados por cromatografia em camada delgada utilizando o sistema n butanol/ácido acético/água (na proporção 80/12/30) e fazendo a contagem de ^{14}C da timina que apresenta atividade específica de 5,7 mCi/mmol. Os experimentos mostraram que, no caso da timina, as fotoreações levam a saturação da dupla ligação existente entre C_5 e C_6 e/ou à destruição do anel de pirimidina e, no caso da adenina, a irradiação leva à destruição ou perturbação do sistema purina conjugado à ligação. O alto rendimento quântico (10^{-2}) das reações induzidas torna possível aplicar o processo à detecção de estados eletrônicos excitados de moléculas em solução aquosa constituindo-se em um método muito importante à modificação seletiva de biomoléculas.

1.14. Estudos sobre cinética na fase condensada

Clark e col. (297) tem estudado reações catalisadas por ácidos e bases como também aquelas onde há transferência de prótons envolvendo moléculas eletronicamente excitadas, em solução, através da utilização de métodos espectroscópicos ultra-rápidos, isto é, com tempo de resposta da ordem de pico segundos. No decurso das investigações, os autores desenvolveram uma técnica - agora chamada de "Laser pH jump" - através da qual pode-se alterar rapidamente a concentração de íons H_3O^+ em solução e assim, iniciar reações catalisadas por ácidos ou bases num intervalo de tempo extremamente pequeno. O trabalho original repousa sobre a grande diferença entre a acidez da molécula naftol 2 sulfonato 6 no estado eletrônico fundamental ($pK_a(S_0)=9,1$) e no primeiro estado eletrônico singlete excitado ($pK_a(S_1)=1,9$). Em virtude destes valores tão diferentes, as espécies (abaixo denotadas por AH) no estado excitado S_1 participarão mais rapidamente de reações em que há transferência de prótons, como a indicada:



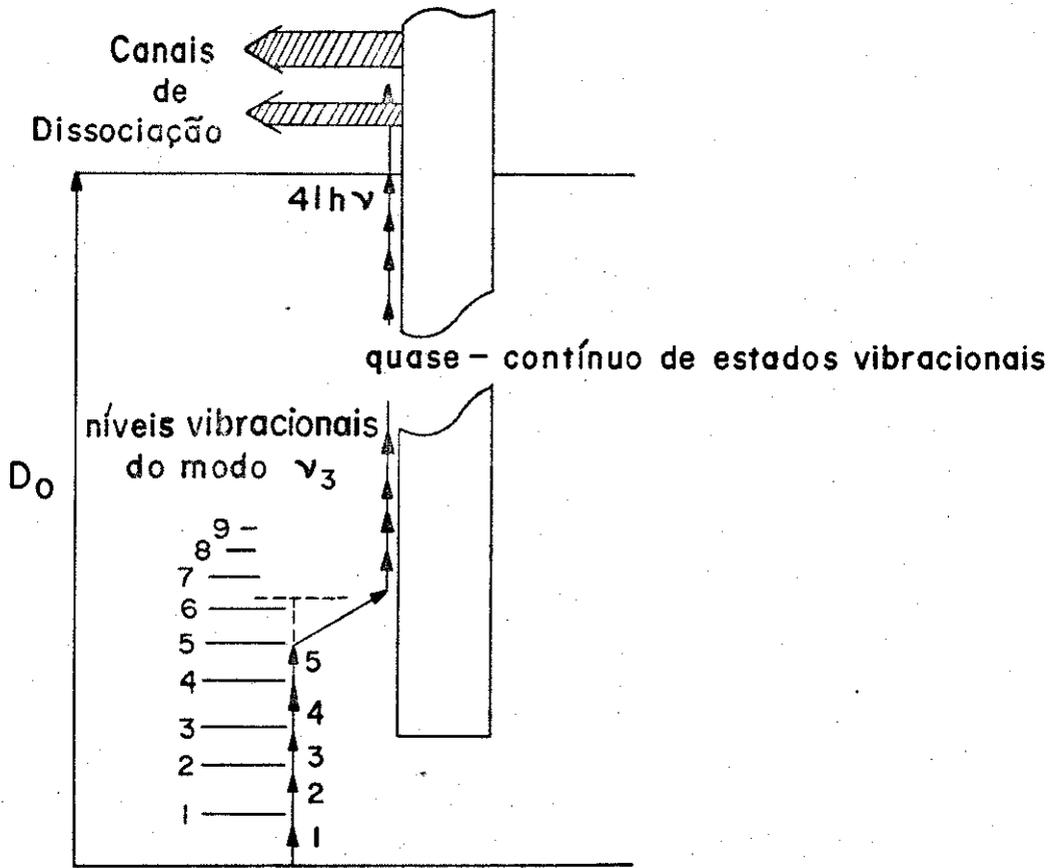
Desde que o espectro de fluorescência ($\lambda_{\text{máx.}}=360$ nm) da espécie naftol 2 sulfonato 6 encontra-se consideravelmente deslocado daquele correspondente ao ânion ($\lambda_{\text{máx.}}=420$ nm) é possível, espectroscopicamente, resolver as emissões da molécula e de seu ânion e, portanto, determinar as constantes de velocidade k_d e k_1 . A excitação da substância mencionada é feita com um pulso (duração: 20 nseg) de radiação em 266 nm produzido pela geração do 4º harmônico de um único pulso em 1064 nm de um laser Nd^{+3} :YAG e o emprego de filtros de interferência permite o isolamento da emissão de cada uma das espécies. Foi observado que em solução com valores de pH entre 3 e 7, o início da emissão em 420 nm (portanto, do ânion) é controlado pela constante k_d , enquanto que nas soluções com pH inferior a 3 o mesmo efeito é exercido pela constante k_1 . Dada a elevada intensidade da radiação do laser, forma-se uma quantidade considerável de íons H_3O^+ . Clark e col. (297) calcularam, utilizando o coeficiente de absorção do naftol 2 sulfonato 6, o valor da constante pK_a para a substância cujas moléculas encontram-se eletronicamente excitadas e as condições experimentais de irradiação, que a concentração do íon H_3O^+ aumenta em mais de 10^{-4} molar. Isto quer dizer que, partindo de uma solução neutra (pH=7) antes da excitação, o pH é abaixado rapidamente (como vimos, num intervalo de tempo da ordem de nseg) a valores menores que 4. Evidentemente, tais valores irão depender da escolha do doador de prótons, mas uma vez que houve alteração repentina no valor do pH poderão ocorrer outras reações envolvendo as espécies, no estado eletrônico fundamental, em solução. Técnicas espectroscópicas sensíveis e de resposta rápida poderão ser utilizadas para monitorar as concentrações dos reagentes, dos intermediários e dos produtos de reação.

Apesar de todas as possíveis aplicações que acabamos, sucintamente, de relatar, permanece ainda obscura uma das mais intrigantes questões a respeito da interação laser/molécula: como pode uma molécula, devido à sua anarmonicidade, absorver uma grande quantidade de fótons (30 ou mais) de mesma frequência se a ressonância entre a frequência da radiação do laser e a da banda molecular a ser excitada não vai, de modo geral, além do 3º nível de vibração? Mais ainda, será que a energia permanece no modo normal que foi excitado ou será que ela é transferida e/ou compartilhada com outros modos? Se esta última hipótese for válida, será que a distribuição da energia de excitação se faz estatisticamente, isto é, a molécula comportar-se-á ergodicamente? Várias hipóteses e teorias fenomenológicas tem sido aventadas para explicar os resultados experimentais da excitação molecular por muitos fótons (126, 127, 295, 298-343) e os processos físicos e químicos subsequentes à excitação. Elas se referem basicamente às espécies SF_6 e BCl_3 isoladas e imersas em um banho de fótons de alta energia e não sofrendo colisões de quaisquer tipos. A bem da verdade, a molécula de SF_6 está se tornando para o estudo dos processos multifotônicos, o análogo ao átomo de hidrogênio para a mecânica quântica. O enfoque especial sobre aquela espécie se deve à sua semelhança estrutural com a de UF_6 , de modo que o conhecimento da dinâmica de interação (absorção de fótons, relaxação V/R, V/V, V/T, decomposição unimolecular, etc.) das moléculas SF_6 com o intenso campo eletromagnético de um laser em muito nos auxiliará na investigação dos processos que irão ocorrer com as de UF_6 . Na próxima seção, será apresentado um modelo fenomenológico para a absorção multifotônica por uma molécula poliatômica nas condições mencionadas.

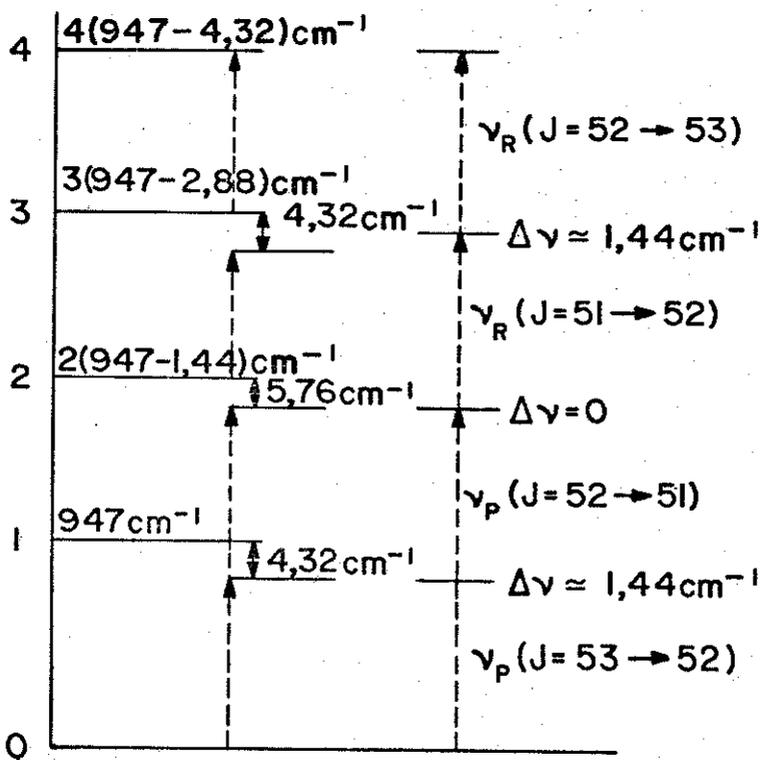
1.15. Modelo fenomenológico para excitação multifotônica de moléculas poliatômicas

Enquanto os tratamentos teóricos sobre moléculas vibracionalmente aquecidas e sobre transferência intramolecular e redistribuição de energia vibracional mediante colisões são comuns na literatura química, não existe ainda uma teoria que inclui a maior parte dos aspectos sobre a excitação vibracional de moléculas poliatômicas por radiação IV pulsada e de elevada intensidade. Na verdade, o assunto suscita ainda inúmeros debates pois que uma teoria completa deve incluir, como nos ensina Cantrell e col. (72): a) os níveis rotacionais e vibracionais de energia corretos para os modos normais de vibração, incluindo as degenerescências e o tratamento correto dos acoplamentos intermodais; b) a dinâmica mediante a qual os estados moleculares evoluem com o tempo, levando em consideração a interação de alguns modos normais diretamente com o campo eletromagnético da radiação emitida pelo laser e também com outros modos normais e c) efeitos colisionais. Entretanto, os dados experimentais obtidos com a excitação molecular de BCl_3 e de SF_6 são razoavelmente bem explicados por um modelo fenomenológico que postula a existência de três regimes de excitação (343), mostrados na Fig. I-1.15.1. O primeiro, é constituído por um sistema de níveis vibracionais discretos que interagem de modo coerente com o campo de radiação emitido pelo laser e que não vai além (dependendo, obviamente, da natureza da molécula) para as espécies SF_6 e BCl_3 respectivamente, do 3º e 5º níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental. O segundo, por um conjunto quase contínuo de níveis vibracionais, pois que em moléculas poliatômicas a densidade de estados aumenta rapidamente com a energia, o mesmo ocorrendo com o número de possíveis permutações e combinações dos vários modos normais que interagem de maneira incoerente com o campo de radiação e o terceiro, pelo verdadeiro contínuo de estados e que uma vez atingido, leva à dissociação molecular. Para a molécula SF_6 as três primeiras transições vibracionais podem ocorrer em ressonância exata com o campo cuja frequência é sintonizada com o ramo Q da transição $v=1 - v=2$. Dois são os efeitos a serem considerados neste modelo: a) compensação da anarmonicidade pelas diferenças entre as energias rotacionais e b) o distanciamento entre os níveis vibracionais devido ao acoplamento dos mesmos com os níveis de vibração e de rotação do quase contínuo de estados. O primeiro efeito corresponde a uma compensação dos deslocamentos, com respeito à frequência do laser em sintonia com a transição $v=0 - v=1$, das energias necessárias às transições que ocorrem a partir de $v=1$ e que são devidos a anarmonicidade molecular, em sentido oposto, ocasionado por uma mudança nos estados rotacionais. Esta compensação rotacional dos níveis de vibração afetados pelo defeito anarmônico implica na possibilidade de serem efetuadas transições sequenciais entre alguns dos primeiros níveis vibracionais, de acordo com o esquema:

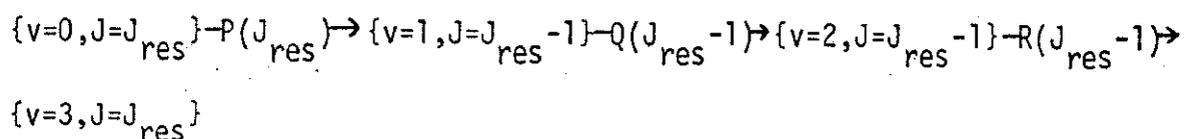
- Figura I-1.15.1 (a) Regimes de excitação vibracional por absorção de muitos ftons em uma molécula poliatômica isolada
- (b) Compensação da anarmonicidade pelas diferenças entre as energias dos níveis rotacionais



(a)



(b)



ou ainda com o esquema simbolizado na Fig. I-1.15.1 (b) que corresponde a uma sequência PRR que pode levar a molécula até o nível $v=4$ ou pela sequência PPQRR que leva a molécula até o estado $v=5$ ou ainda por qualquer outra sequência adequada (343). Segundo Ambartzumian e Letokhov (295) a primeira das sequências é possível desde que sejam satisfeitas as condições: a) $\Delta v_{\text{an}} < \delta v_P, \delta v_R$ e b) $|\Delta v_{\text{an}} - 2BJ_{\text{res}}| < \Delta v_{P,a1}$ onde Δv_{an} corresponde ao deslocamento de frequência devido ao defeito da anarmonicidade, δv_P e δv_R são, nessa ordem, as larguras dos ramos P e R da banda vibracional sujeita à excitação, B é a constante rotacional, J_{res} é o número quântico rotacional para o nível de vibração/rotação excitado em ressonância com a radiação do laser e $\Delta v_{P,a1}$, que indica o alargamento da transição molecular pelo intenso campo eletromagnético do laser, é dado por:

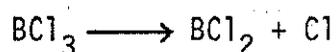
$$\Delta v_{P,a1} = \frac{M(v,v+1) |\vec{E}|}{hc}, \text{ onde } M(v,v+1) \text{ é o elemento de matriz para uma da-}$$

da transição vibracional permitida por dipolo elétrico, $|\vec{E}|$ é o valor absoluto da componente elétrica do campo de radiação do laser, h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz. Com o esquema de excitação visto, teríamos níveis vibracionais igualmente espaçados como nos mostra a Fig. I-1.15.1(b) em que aparece os dados relativos à molécula SF_6 . Nas condições estabelecidas, sempre existe um nível rotacional molecular, caracterizado pelo nº quântico J_{res} , em ressonância com a frequência da radiação do laser e para o qual, moléculas em um campo de intensidade relativamente moderada dada por:

$$I_{\text{exc}} = \pi c / 2 |hcB/M(v,v+1)|^2 \text{ são excitadas diretamente ao 3º nível vibra-}$$

cional. A intensidade da radiação necessária para excitarmos uma molécula diatômica com $B=0,05 \text{ cm}^{-1}$ e $M(v,v+1)=0,3 \text{ D}$ será de $\approx 10^5 \text{ W/cm}^2$ e para conseguirmos efetuar transições vibracionais muito fracas- por exemplo, com $M(v,v+1)=0,03 \text{ D}$ - a intensidade do campo deverá ser uma centena de vezes maior. O segundo efeito está relacionado a um aumento na densidade de níveis vibracionais com a energia de vibração, característico de qualquer sistema quântico com muitos graus de liberdade, de modo que eles se entrosam mutuamente formando um quase contínuo de estados que exibe fraca absorção e ocorre muito abaixo do limite de dissociação molecular. No caso das espécies SF_6 e BCl_3 o entrosamento se torna especialmente importante pelo fato de que o modo normal de vibração a ser excitado em ressonância com a radiação do laser, ν_3 é, respectivamente tripla e duplamente degenerado e tem sua degenerescência parcialmente removida por interações anarmônicas e

de Coriolis. Enquanto que para a molécula de SF_6 o quase contínuo de estados se encontra próximo ao nível $v=3$, para a de BCl_3 a densidade de níveis vibracionais, após a absorção de apenas 3 fótons IV seguindo o esquema apresentado, não é ainda suficientemente grande de modo a possibilitar ressonância automática com o campo de radiação monocromático do laser. Em consequência, admite-se que a transição molecular do nível $v=3$ ao nível $v=5$, que se situa imediatamente abaixo do contínuo de estados, se processa mediante dois fótons, mecanismo este favorecido pela elevada densidade de potência do campo de luz (10^7 a 10^9 W/cm^2). Uma vez atingido o nível $v=5$, a densidade de níveis vibracionais se apresenta adequada para que seja possível a ressonância automática com a frequência de excitação. Em razão disto, ocorrerão novas transições e o modo normal seletivamente ativado absorverá energia suficiente para que se torne possível a ruptura de uma ligação interatômica. Em particular, a energia requerida para a dissociação:



é de aproximadamente 30000 cm^{-1} e o número médio de fótons - $\langle n \rangle$ - necessário para ocasionar tal rompimento será:

$$\langle n \rangle = D_e/h\nu$$

onde D_e e $h\nu$ correspondem, respectivamente, às energias de dissociação e de um fóton emitido pelo laser. Desde que $h\nu = 950\text{ cm}^{-1}$, teremos $\langle n \rangle = 32$. É bem verdade que fornecemos aqui apenas os rudimentos de uma teoria ainda longe da perfeição, mesmo porque o tratamento analítico e fenomenológico dos processos de absorção multifotônica e dissociação seletiva de moléculas poliátômicas isoladas ou em regime de colisões, a par de não se inserir no escopo do presente trabalho, constitui-se, de per si, em um assunto delicado e que ainda está sendo objeto de investigações mais detalhadas.

2. OBJETIVO

Este trabalho, no qual empregamos os gases BCl_3 e C_2H_4 puros e misturados entre si, pretende ter basicamente dois objetivos primordiais. O primeiro, imediato, corresponde à análise e comparação da dinâmica (incluindo a proposição de modelos de excitação e dissociação moleculares), mecanismos e produtos de três tipos de reações, a saber: a) reações fotoquímicas não clássicas entre as espécies acima mencionadas ou entre seus fragmentos, induzidas não pela radiação proveniente de fontes convencionais de luz (como lâmpadas a vapor de mercúrio) mas por aquela coerente espacial e temporalmente, emitida na região do infravermelho (mais especificamente, no intervalo espectral de $1,8 \mu\text{m}$ a $10,6 \mu\text{m}$) por um laser CO_2 pulsado e de elevada potência; b) reações entre os gases acima referidos, puros e mutuamente misturados, induzidas por descargas elétricas pulsadas de, aproximadamente, 50W de potência e geradas por um circuito eletrônico análogo àquele que alimenta o cinescópio de um televisor comum e c) reações entre BCl_3 e C_2H_4 induzidas por aquecimento produzido pela passagem de uma corrente elétrica em um resistor. O segundo objetivo, mais amplo e a ser completado futuramente, refere-se à trilha aberta por esta investigação a: a) síntese e obtenção de alguns compostos com alto teor de pureza e ainda não conseguidos com os métodos tradicionais da química; b) métodos alternativos, economicamente viáveis e mais eficientes para a síntese e obtenção de compostos já existentes e que necessitam estar também em elevado grau de pureza para aplicação industrial ou acadêmica, quer no campo farmacológico, quer no da eletrônica, quer no da energia (por exemplo, na confecção de células solares) ou quer no da própria química e c) investigação detalhada dos já conhecidos mecanismos de reação existentes na química cotidiana (como os de adição, substituição nucleofílica e os concernentes às reações unimoleculares).

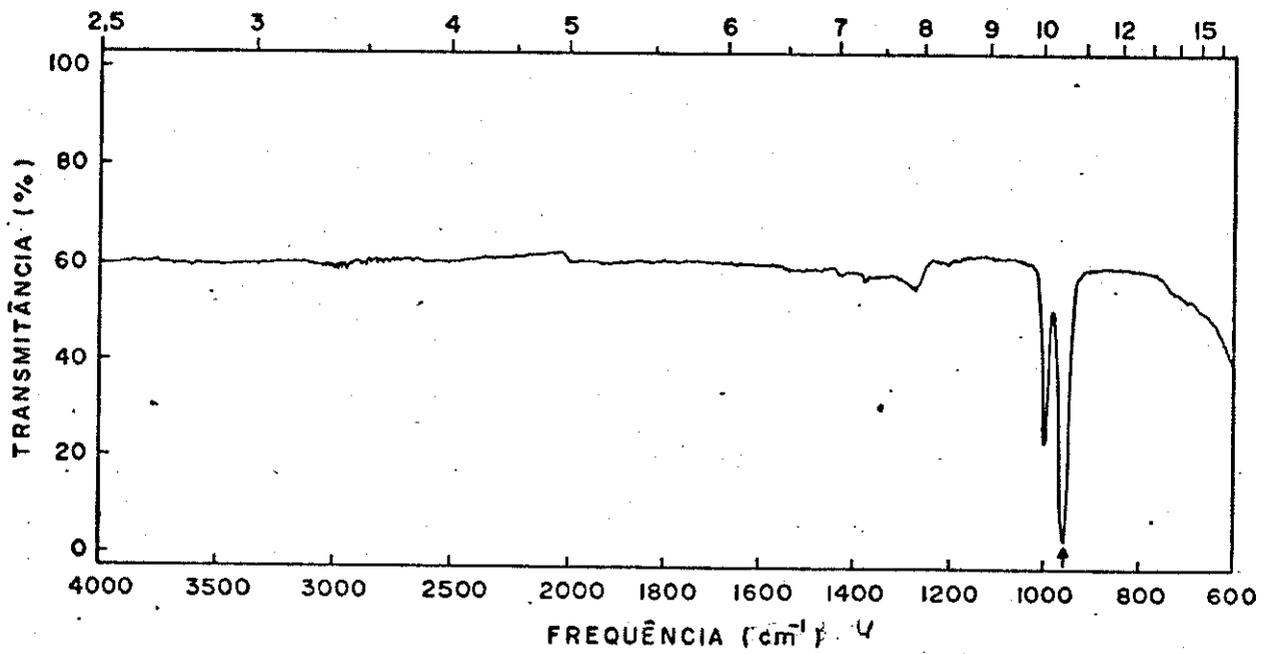
Os produtos e também os mecanismos e a própria dinâmica das reações ora investigadas irão depender fundamentalmente de duas séries de fatores. Uma, constituída por aqueles inerentes à irradiação em si, como frequência para excitação molecular, tipo de laser- contínuo ou pulsado, potência do laser na linha utilizada, frequência de pulsação, focalização da radiação, número de pulsos nos experimentos com descargas elétricas, duração de cada pulso, tempo de irradiação e de aquecimento, potência das descargas elétricas, distância entre os eletrodos, temperaturas nas reações induzidas termicamente, geometria das células de reação, etc. Outra, por fatores vinculados diretamente à própria natureza e constituição dos sistemas em estudo, como o emprego de gases puros ou de misturas, sistemas em regime estático ou de fluxo, pressão total e pressões parciais dos componentes nas misturas, coeficiente de absorção dos gases pela radiação do laser, seções de choque moleculares para colisões com os elétrons das descargas, etc. Inicialmente foi nosso interesse imediato a investigação das reações químicas entre BCl_3 e C_2H_4 , ambos na fase gasosa,

apenas em termos da segunda s̄erie de fatores, de modo que procuramos manter tanto quanto possıvel, os mesmos parâmetros relativos à irradiação, às descargas e ao aquecimento. Nas secções vindouras trataremos especificamente dos experimentos a que nos propuzemos investigar neste trabalho.

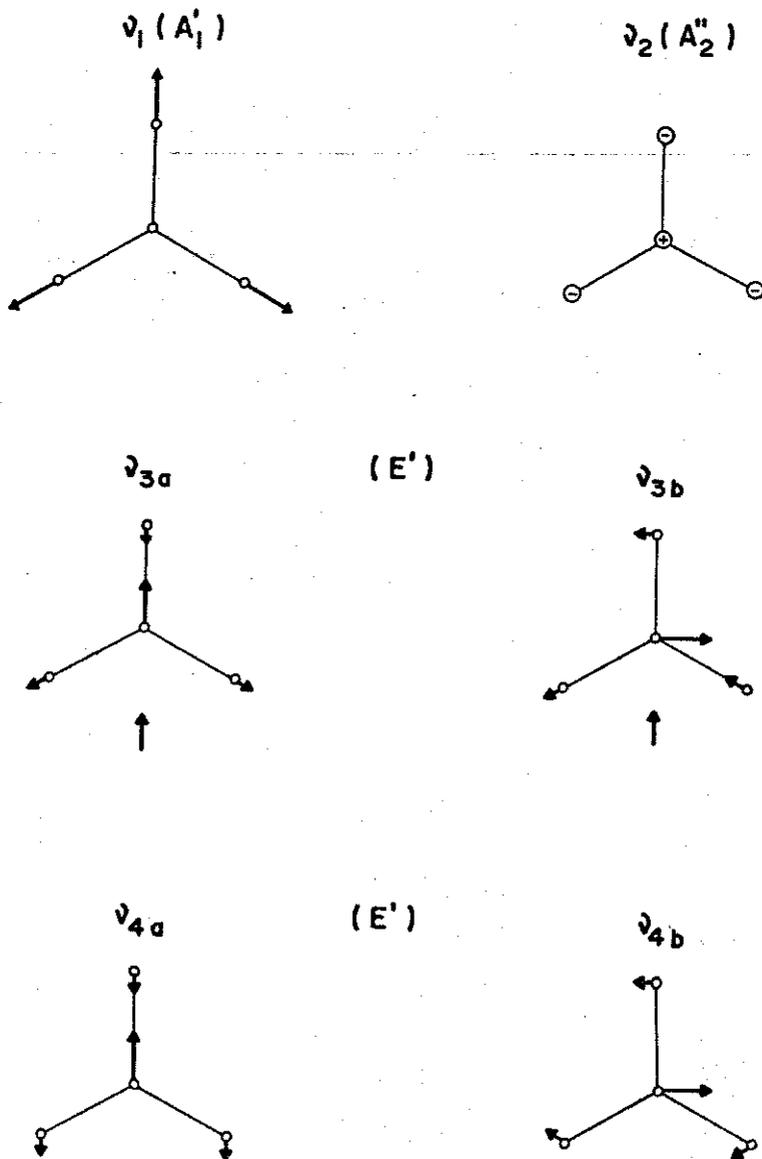
2.1. Reações químicas a serem induzidas pela radiação do laser CO₂

Nestes experimentos, empregamos sempre um laser pulsado operando à taxa de 3 pps, mantivemos a radiação focalizada com o auxílio de uma lente de germânio (distância focal: 6,2 cm), tempo de irradiação igual a 5 minutos, a mesma linha para excitação molecular (P(16) em 10,551 μm) e a mesma cela de reação. Em verdade, dada a natureza dos gases aqui utilizados, iniciamos os experimentos empregando duas frequências para excitação molecular, correspondentes às linhas P(16) e P(14), ambas da banda de emissão $00^0_1 - 10^0_0$. Voltaremos a este assunto logo adiante. A potência média de cada linha foi medida antes de cada experimento e se conservou aproximadamente constante e igual a 0,65 W/pulso com a luz não focalizada. A radiação correspondente à linha P(16) em 10,551 μm é ressonante (Fig. I-2.1.1.(a)) com a frequência fundamental do modo normal de vibração ν_3 (344) (estiramento assimétrico que absorve em 956 cm^{-1} (345)) da molécula BCl_3 (Fig. I-2.1.1.(b)) e aquela associada à linha P(14) em 10,532 μm está em sintonia (Fig. I-2.1.2.(a)) com a frequência fundamental do modo normal de vibração ν_7 (346) (deformação fora do plano, que absorve em 949,3 cm^{-1} (347)) da espécie C_2H_4 (Fig. I-2.1.2.(b)). É nosso pensamento estudar futuramente e de maneira detalhada a dinâmica das reações investigadas neste trabalho em função dos fatores relativos à irradiação, por exemplo, alterando a pulsação do laser, o tempo de irradiação, empregando um laser contínuo, radiação não focalizada, linha de excitação com intensidade semelhante à de P(16), mas completamente fora de ressonância com as absorções dos modos normais ν_3 e ν_7 mencionados. Também é nossa intenção examinar as reações que ocorrem em sistemas a baixa pressão (da ordem de 10^{-3} torr) de modo que podemos assegurar que a dissociação molecular ocorre pura e simplesmente por absorção de múltiplos fótons não sendo afetada por colisões intermoleculares. De início realizamos dois conjuntos de experimentos com a linha de excitação P(16) do laser CO_2 . Em um deles, mantivemos constante a pressão total do sistema gasoso e alteramos as proporções dos gases nas misturas. As composições dos sistemas (isto é, as relações entre as pressões parciais dos componentes da mistura) foram ditadas por dois fatores únicos :a) os coeficientes de absorção dos gases BCl_3 e C_2H_4 pela radiação correspondente à linha P(16): $\alpha(\text{BCl}_3) = 0,15 \text{ torr}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (348) e $\alpha(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,0075 \text{ torr}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (349) e b) nossa habilidade em medir com um manômetro de mercúrio, dada a carência de outros mais adequados, as pressões dos gases. Com isto, pretendemos investigar se é possível o controle das reações químicas que porventura venham a ser induzidas pela radiação do laser, somente pelas pressões parciais dos componentes gasosos, quando apenas as moléculas do gás BCl_3 são seletiva e vibracionalmente excitadas e/ou dissociadas por absorção multifotônica. Tendo em vista que $\alpha(\text{BCl}_3) = 20\alpha(\text{C}_2\text{H}_4)$ e admitindo que a intensidade da radiação absorvida segue, mesmo para um campo eletromagnético

Figura I-2.1.1 (a) Sintonia entre a linha P(16) do laser CO_2 e a frequência de absorção correspondente ao modo normal ν_3 da molécula BCl_3
(b) Modos normais de vibração da molécula BCl_3

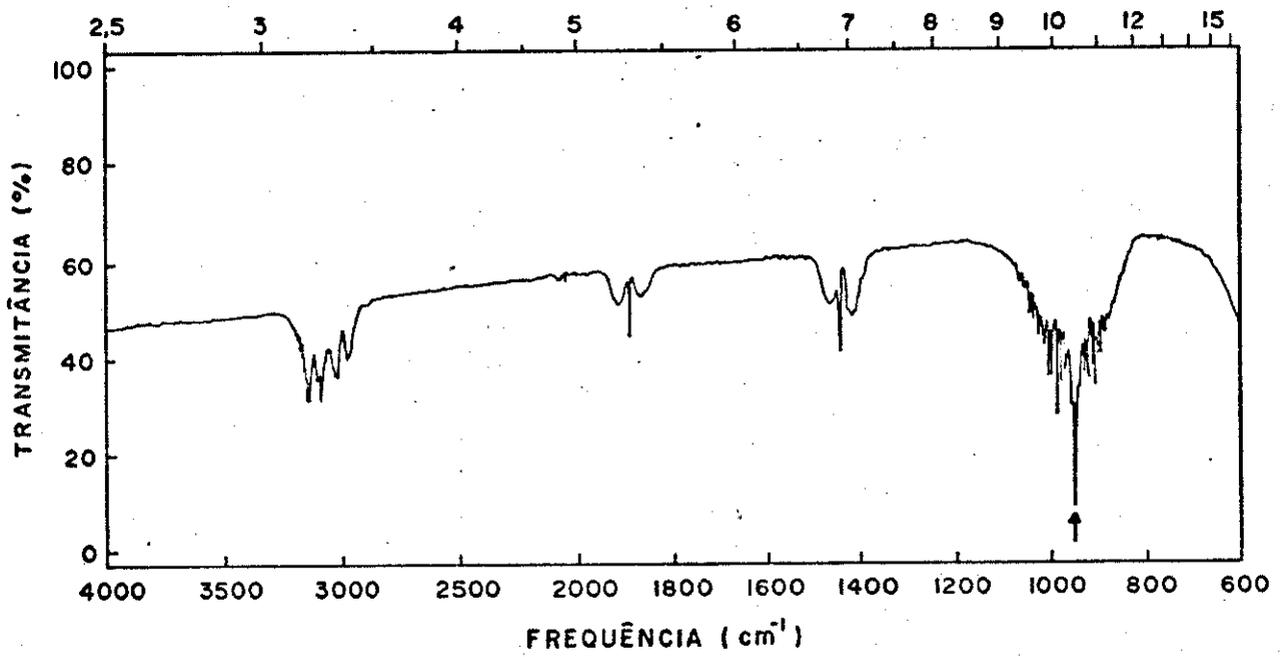


(a)

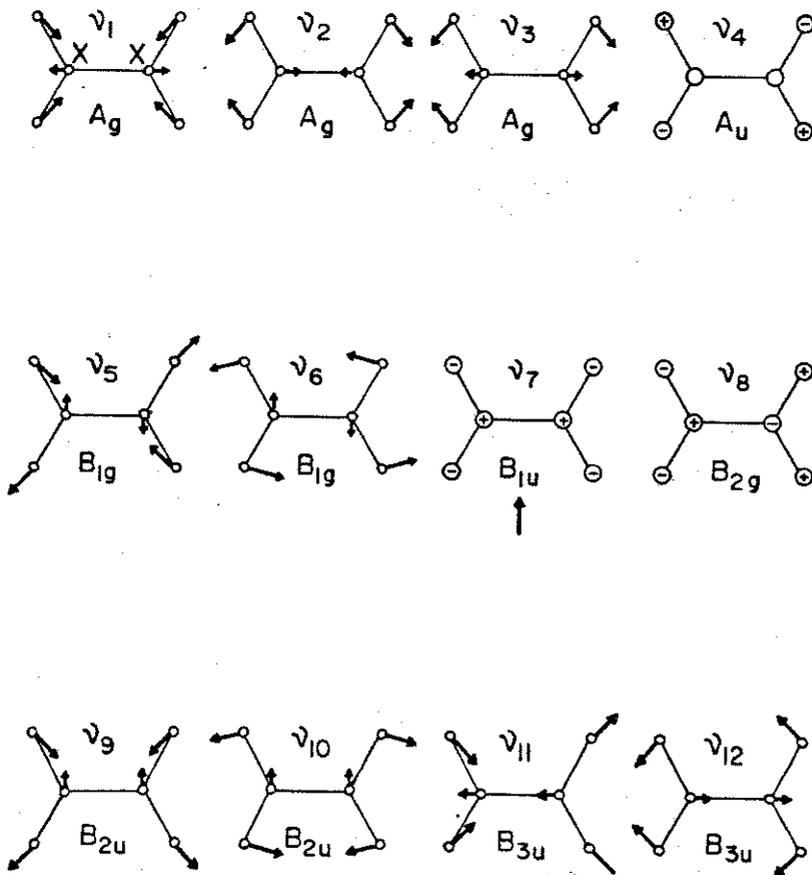


(b)

Figura I-2.1.2 (a) Sintonia entre a linha P(14) do laser CO_2 e a frequência de absorção correspondente ao modo normal ν_7 da molécula C_2H_4
(b) Modos normais de vibração da molécula C_2H_4



(a)



(b)

co tão intenso quanto o do laser, a lei de Beer-Lambert ($I = I_0 \exp(-\alpha P)$, onde I é a intensidade da radiação absorvida, I_0 a da incidente, α o coeficiente de absorção - em unidades de $\text{torr}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ - do gás pela radiação utilizada, ℓ o comprimento - em cm - da cela de reação e P a pressão do gás - em torr) realizamos uma série de experimentos, descritos a seguir:

$$\begin{array}{l} \text{a) } P(\text{BCl}_3) = 80 \text{ torr} \\ \quad P(\text{C}_2\text{H}_4) = 25 \text{ torr} \end{array} \quad \frac{I(\text{BCl}_3)}{I(\text{C}_2\text{H}_4)} = \exp(11,8125 \ell) > 1$$

Neste trabalho, desde que ambos, o coeficiente de absorção e a pressão parcial do gás tricloreto de boro tem valores maiores que os correspondentes àquelas quantidades para etileno, a radiação será preferencialmente absorvida pelas moléculas do primeiro gás, donde esperamos que os mecanismos e produtos de reação sejam fundamentalmente dependentes do comportamento das espécies BCl_3 vibracionalmente excitadas e/ou de seus produtos de dissociação.

$$\begin{array}{l} \text{b) } P(\text{BCl}_3) = 5 \text{ torr} \\ \quad P(\text{C}_2\text{H}_4) = 100 \text{ torr} \end{array} \quad \frac{I(\text{BCl}_3)}{I(\text{C}_2\text{H}_4)} = \exp(0) = 1$$

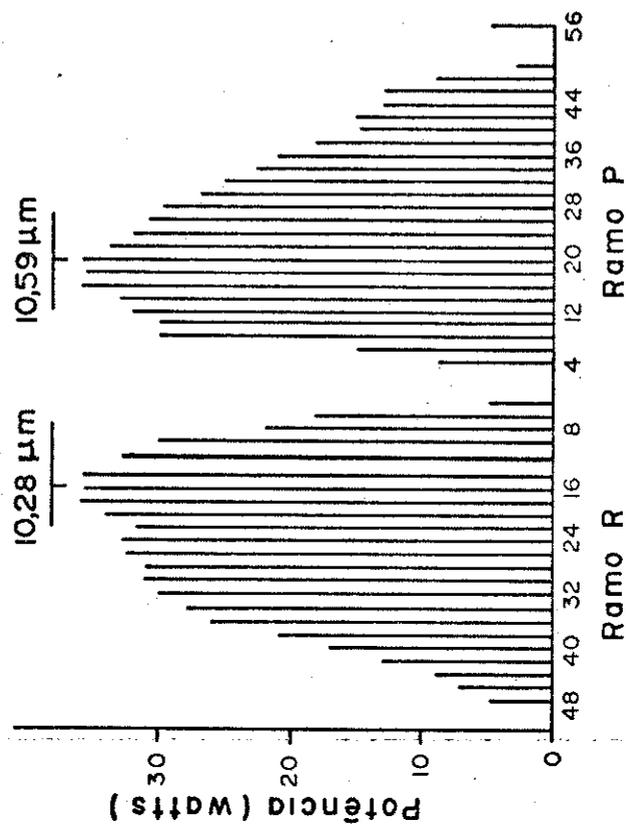
Neste caso, ambos os gases deverão absorver igualmente a radiação, haja - visto que o maior coeficiente de absorção do parceiro BCl_3 é exatamente compensado pela maior pressão de C_2H_4 . Contudo, justamente em razão da maior - quantidade de etileno, as moléculas deste gás terão, estatisticamente, maior probabilidade de serem excitadas e/ou dissociadas. Daí esperarmos serem os - mecanismos e produtos destas reações diferentes daqueles propostos e obtidos no experimento anterior.

$$\begin{array}{l} \text{c) } P(\text{BCl}_3) = 2 \text{ torr} \\ \quad P(\text{C}_2\text{H}_4) = 103 \text{ torr} \end{array} \quad \frac{I(\text{BCl}_3)}{I(\text{C}_2\text{H}_4)} = \exp(-0,4725 \ell) < 1$$

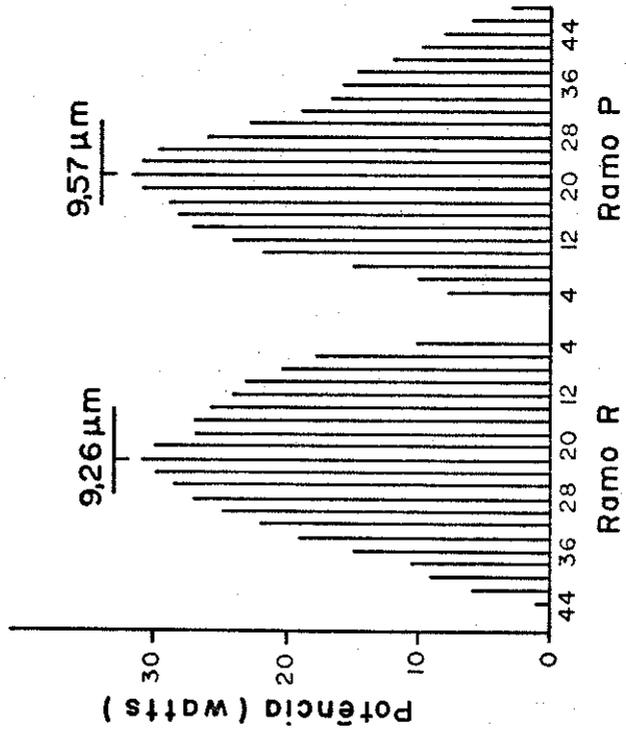
Aqui, em virtude dos valores das pressões parciais, as moléculas de etileno no serão preferencialmente excitadas e/ou dissociadas. Esperamos, pois, que os mecanismos e produtos das reações a serem induzidas nesta mistura gasosa sejam particularmente semelhantes aqueles verificados com o sistema mencionado em b).

Desde que o laser que tínhamos à nossa disposição era sintonizável, resolvemos utilizar também a linha de excitação P(14) em $10,532 \mu\text{m}$, cuja intensidade é quase igual à da anterior (Fig. I-2.1.3) em ressonância com a frequência fundamental do modo normal ν_7 das espécies C_2H_4 . Considerando que os coeficientes de absorção dos gases tricloreto de boro e etileno, àquele comprimento de onda, são ambos iguais a $0,04342 \text{ torr}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (348,349), teremos, neste experimento, o caso de excitação dupla onde a interação molecular com o campo de radiação se faz com igual intensidade. A diferença reside no fato de que enquanto as moléculas de etileno são excitadas em ressonância com a radiação associada à linha P(14) o mesmo não ocorre com as de tricloreto de boro. Chegamos a realizar três experimentos, a saber:

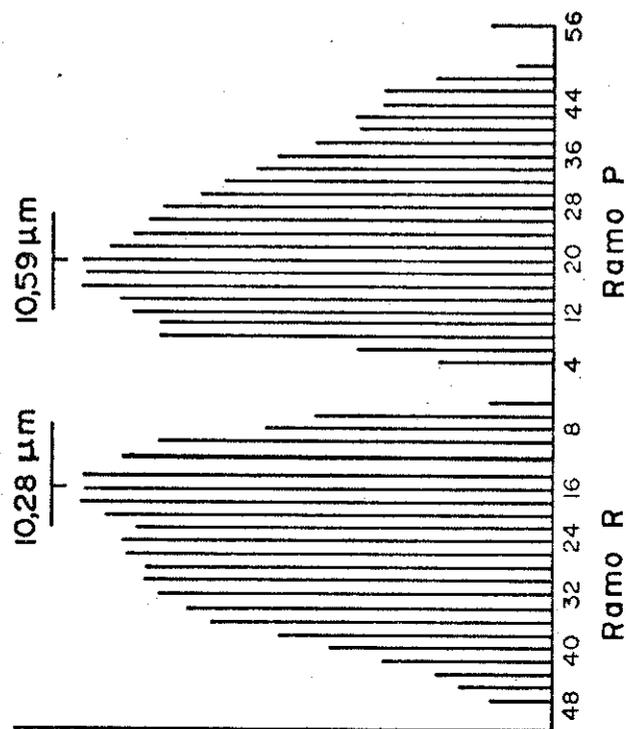
Figura I-2.1.3 Linhas para excitação molecular, e respectivas potências, disponíveis no laser CO₂ modelo T-250 da Molectron



Banda 00°1 - 10°0 (10,4 μm)



Banda 00°1 - 02°0 (9,4 μm)



Banda 00°1 - 10°0 (10,4 μm)

$$\begin{array}{l} \text{d) } P(\text{BCl}_3) = 80 \text{ torr} \\ P(\text{C}_2\text{H}_4) = 25 \text{ torr} \end{array} \quad \frac{I(\text{BCl}_3)}{I(\text{C}_2\text{H}_4)} = \exp(2,3882 \lambda) > 1$$

Neste trabalho, são as moléculas de BCl_3 vibracionalmente excitadas e/ou dissociadas fora de sintonia com a radiação que deverão comandar os mecanismos de reação, posto que, presentes em maior quantidade na mistura terão estatisticamente maior probabilidade de interagir com o campo de luz.

$$\begin{array}{l} \text{e) } P(\text{BCl}_3) = 52,5 \text{ torr} \\ P(\text{C}_2\text{H}_4) = 52,5 \text{ torr} \end{array} \quad \frac{I(\text{BCl}_3)}{I(\text{C}_2\text{H}_4)} = \exp(0) = 1$$

Nesta situação, a par dos gases exibirem idêntico coeficiente de absorção encontram-se também presentes em iguais quantidades. Em consequência, devemos ter moléculas de BCl_3 e de C_2H_4 vibracionalmente excitadas e/ou dissociadas durante a irradiação, as do primeiro gás fora de sintonia e as do segundo em ressonância com a frequência da radiação associada à linha P(14).

$$\begin{array}{l} \text{f) } P(\text{BCl}_3) = 5 \text{ torr} \\ P(\text{C}_2\text{H}_4) = 100 \text{ torr} \end{array} \quad \frac{I(\text{BCl}_3)}{I(\text{C}_2\text{H}_4)} = \exp(-4,125 \lambda) < 1$$

Aqui, teremos a excitação e/ou dissociação seletiva e preferencial das espécies C_2H_4 , respectivamente, por causa da linha e da maior pressão daquele gás.

Devemos, neste ponto, fornecer uma informação adicional. Como o próprio leitor poderá constatar, não figura nesta tese os resultados concernentes aos experimentos desde d) até f). Duas foram as razões para que os omitíssemos: 1) os resultados preliminares foram inconclusivos em virtude do que precisaríamos alterar as condições de irradiação para dar prosseguimento ao trabalho e 2) a impossibilidade, por motivos completamente alheios à nossa vontade e os quais, em razão da ética moral (?) preferimos não mencionar, de continuarmos utilizando o laser do Instituto de Física.

Considerando que os processos subsequentes à excitação molecular são, em vista das pressões que utilizamos, eminentemente colisionais e, portanto, dependentes da pressão total, havemos por bem investigar a dependência dos mecanismos e produtos de reação em termos daquela variável. Procedemos, então, a três outros experimentos durante os quais mantivemos inalterados os parâmetros de irradiação (tempo, pulsação, mesma frequência-correspondente à linha P(16)-para excitação molecular utilizada para induzir as primeiras reações) e misturamos os gases em mesma proporção, de modo que a pressão total assumisse os valores de 12 torr, 50 torr e 110 torr. Portanto, tendo em vista o maior coeficiente de absorção do gás BCl_3 pela radiação em $10,551 \mu\text{m}$, a intensidade da luz absorvida será maior para aquelas espécies (como está indicado a seguir) do que para as de etileno, embora estando os gases em mesmas proporções, estatisticamente as moléculas de ambos deverão ter a mesma probabilidade de interagir com o campo de radiação. Estes experimentos corresponderam às seguintes situações:

$$g) P(\text{BCl}_3) = P(\text{C}_2\text{H}_4) = 6 \text{ torr}$$

$$\frac{I(\text{BCl}_3)}{I(\text{C}_2\text{H}_4)} = \exp(1,71 \lambda) > 1$$

$$h) P(\text{BCl}_3) = P(\text{C}_2\text{H}_4) = 25 \text{ torr}$$

$$\frac{I(\text{BCl}_3)}{I(\text{C}_2\text{H}_4)} = \exp(3,5625 \lambda) > 1$$

$$i) P(\text{BCl}_3) = P(\text{C}_2\text{H}_4) = 55 \text{ torr}$$

$$\frac{I(\text{BCl}_3)}{I(\text{C}_2\text{H}_4)} = \exp(15,6750 \lambda) > 1$$

É nossa intenção completar futuramente esta investigação, dado que neste ano recebemos do CTA, em virtude dos trabalhos que estamos desenvolvendo - conjuntamente com aquela instituição, um laser de CO_2 que nos possibilitará levar adiante uma série de projetos até agora engavetados (vide Capítulo - VII). Devemos apresentar aqui uma outra informação extra: pode-se notar que os valores das pressões parciais nunca estiveram abaixo de 2 torr. A razão disto é que não dispúnhamos de nenhum manômetro adequado para determiná-las, a não ser os de mercúrio acoplados à linha de vácuo. É bem verdade que dispomos de um medidor de pressão, modelo TG-7, da Veeco Instruments Inc. que permite a mensuração de pressões até 10^{-3} torr. Entretanto, tendo em vista que o emprego do mesmo, para aquele fim, requer sua calibração para cada substância gasosa (pois a medida de pressão está relacionada à condução de calor pelas moléculas do gás) a sua utilidade ficou limitada, em nossos trabalhos, à verificação dos valores da pressão total em nossa linha de vácuo.

Vimos, pois, que o fato marcante em todos os experimentos mencionados é a excitação seletiva das moléculas de apenas um dos componentes da mistura. Pelo menos duas perguntas podem ser naturalmente levantadas neste ponto : 1) quais seriam os mecanismos e produtos de reação se as moléculas de ambos os gases fossem simultaneamente ativadas em processos desprovidos de quaisquer seletividades e para os que fosse dispensável o conhecimento dos valores dos coeficientes de absorção? ; 2) serão as reações induzidas nos experimentos desde a) até i) de natureza térmica? Uma das maneiras de conseguirmos respostas satisfatórias à primeira pergunta é através da realização de experimentos nos quais serão induzidas reações mediante descargas elétricas, assunto este que trataremos na próxima secção.

2.2. Reações químicas induzidas por descargas elétricas

Nestes experimentos teremos excitação e/ou dissociação molecular simultânea não por absorção de fótons, mas sim por meio de colisões entre moléculas e elétrons de alta energia. Estes trabalhos devem ainda nos revelar um outro fato importante. Nas reações induzidas pela radiação do laser a excitação e/ou dissociação molecular são provocadas por absorção, em cascata, de fótons dos pulsos de luz ou por colisões intermoleculares das espécies vibracionalmente excitadas. Nos experimentos a serem conduzidos com descargas elétricas, o mecanismo de excitação é eminentemente colisional: as moléculas são excitadas e/ou dissociadas ou ainda ionizadas (produzindo um plasma) por colisões com elétrons. Vale ressaltar, neste ponto, que sendo as regras de seleção para excitação molecular diferentes quando esta ocorre através da absorção de fótons ou mediante colisões com elétrons, apenas eventualmente teremos as espécies moleculares ativadas que participam das reações, excitadas ao mesmo estado rotacional/vibracional. Aqui, foram fixadas, de maneira algo arbitrária, a potência das descargas (50W), a voltagem das mesmas (10kV), a frequência de pulsação (12 ppm), a duração de cada pulso (não excedendo mais do que 1 seg.), o tempo de irradiação (10 minutos) e a distância entre os eletrodos (1 cm), parâmetros estes que pretendemos modificar num futuro próximo. Com a técnica em questão, realizamos dois tipos de experimentos. Em um deles fixamos a pressão total em 105 torr (mesmo valor daquela que vigorou nas irradiações com o laser) e alteramos a composição das misturas e empregando também os gases puros, de modo que os gases BCl_3 e C_2H_4 obedecessem às pressões parciais respectivas de 105 e 0 torr, 80 e 25 torr, 70 e 35 torr, 52,5 e 52,5 torr, 35 e 70 torr, 25 e 80 torr, 5 e 100 torr, 2 e 103 torr e 0 e 105 torr de modo que os resultados obtidos com descargas nesses sistemas pudessem ser confrontados com aqueles correspondentes aos experimentos efetuados com laser. Desde, porém, que inexistente a seletividade durante o processo de excitação nos trabalhos com descargas elétricas e as moléculas de ambos os componentes das misturas gasosas são simultaneamente ativadas, dissociadas e/ou ionizadas, optamos, também, por manter os gases em mesma proporção, alterando tão somente a pressão total que, arbitrariamente, passou a ser, além daquele já estipulado, os valores de 14 torr, 38 torr, 55 torr e 79 torr. Por conveniência, realizamos dois experimentos mais, cada um envolvendo isoladamente um dos componentes puros (à pressão aproximada de 30 torr) bem como iniciamos um estudo sobre a luminescência que aparece em todas estas irradiações e cujo resultado deixamos de apresentar nesta tese, dada a impossibilidade de concluirmos os experimentos com as condições materiais de que atualmente dispomos no Instituto de Química.

Quanto à segunda das perguntas feitas no final da seção anterior, para respondê-la devemos realizar uma série de experimentos em que as reações en-

tre BCl_3 e C_2H_4 sejam induzidas por aquecimento mediante fontes térmicas convencionais ou através da radiação IV de um laser CO_2 contínuo. Assim, - uma comparação entre os produtos conseguidos com ambas as fontes de excitação (isto é, com o laser pulsado e com aquecimento tradicional e/ou laser - contínuo) permite-nos distinguir entre os mecanismos de reação a serem propostos nos dois trabalhos. Este tópico será explicado mais detalhadamente na próxima secção.

2.3. Reações químicas a serem induzidas por aquecimento

Foram levados a termo, inicialmente, três experimentos em que BCl_3 puro às pressões de 26 torr, 28 torr e 29 torr era aquecido, as duas primeiras amostras a $100,0\text{ }^\circ\text{C}$ e a terceira a $200,0\text{ }^\circ\text{C}$ durante uma hora para nos certificarmos se, nessas temperaturas, BCl_3 reage sozinho com as janelas de NaCl empregadas para vedar a cela de reação. A seguir, repetimos os experimentos, agora com C_2H_4 , inclusive para testarmos até a que temperatura permanecem inalterados os anéis de borracha da cela de reação, sobre os quais repousam as janelas de NaCl . Findo os testes preliminares, misturamos BCl_3 e C_2H_4 em iguais proporções à pressão total, arbitrária, em torno de 60 torr e aquecemos os sistemas a diferentes temperaturas durante vários períodos. Em um dos trabalhos, a mistura foi intermitentemente aquecida a $100,0\text{ }^\circ\text{C}$ durante um total de 5 horas, sendo analisada por espectrofotometria IV após 1, 3 e 5 horas de aquecimento. Em outro, com um sistema análogo e sem alterar a temperatura, prolongamos o aquecimento por 16 horas e no terceiro, fixando este último tempo, aumentamos a temperatura para $200,0\text{ }^\circ\text{C}$. O emprego de temperaturas superiores a esta tornou-se proibitivo com a cela de reação que utilizávamos, haja visto que os anéis de borracha que servem de apoio às janelas na cela de reação começam a se decompor. Em razão disto, o aquecimento que efetuamos em uma mistura gasosa (1/1) à pressão total de 53 torr durante, inicialmente 1 hora e depois durante 5 horas à temperatura perto de $440\text{ }^\circ\text{C}$ foi realizado em uma cela inteiramente de vidro. Como teremos oportunidade de observar no Capítulo V este procedimento foi limitado pelo fato de que enquanto o aquecimento das misturas às temperaturas mencionadas não provocava a formação de produtos gasosos, quando a cela de reação era vedada com janelas de NaCl , notava-se o aparecimento de um material sólido que permanecia adsorvido internamente à mesma, embora macroscopicamente nenhuma alteração visível pudesse ser constatada seja nas paredes da cela de reação, seja nas janelas de NaCl . A detecção desse produto sólido foi realizada com espectrofotometria IV na própria cela de reação, fato este impossível quando a mesma era constituída apenas de vidro e, portanto, sem janelas transparentes à radiação IV.

Os problemas surgidos em todas as fases deste trabalho e os desdobramentos acarretados pelos mesmos serão expostos e discutidos pormenorizadamente nos Capítulos III, IV e V desta tese.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) C.H. Townes, Science, 159, 199 (1968)
- 2) N.V. Karlov et al, JETP Lett., 14, 117 (1971)
- 3) N.V. Karlov, Appl. Opt., 13, 301 (1974)
- 4) C.B. Moore, Annu. Rev. Phys. Chem., 22, 387 (1971) e referências citadas
- 5) C.B. Moore, Adv. Chem. Phys., 23, 41 (1973) e referências citadas
- 6) K.L. Kompa, Chemical Lasers, 1973, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 37 de Topics in Current Chemistry, Ed. A. Davison et al e referências citadas
- 7) Dye Lasers, Ed. F.P. Schafer, 1973, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 1 de Topics in Applied Physics, Ed. H.K.V. Lotsch e referências citadas
- 8) S.R. Leone e C.B. Moore in Chemical and Biochemical Applications of Lasers, Ed. C.B. Moore, Vol. 1, pag. 1, 1974, Academic Press, Inc., New York
- 9) M.J. Berry, Annu. Rev. Phys. Chem., 26, 259 (1975) e referências citadas
- 10) Capítulos I e II de Tunable Lasers and Applications, Ed. A. Mooradian et al, 1976, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 3 de Springer Series in Optical Sciences, Ed. L.A. MacAdam e referências citadas
- 11) S. Kimmel e S. Speiser, Chem Rev., 77, 437 (1977)
- 12) W.R. Wadt e J.H. Birely, First Latin American Seminar on the Laser and its Applications in Physics and in Chemistry, La Plata, Argentina, August 21, 1978 e referências citadas
- 13) T.R. Merton e H. Hartley, Nature (London), 105, 104 (1920)
- 14) T.R. Merton e H. Hartley, ibid., 105, 2630 (1920)
- 15) H. Hartley et al, Phil. Mag., 43, 430 (1922)
- 16) R.M. Badger e J.W. Urmston, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 16, 808 (1930)
- 17) W. Kuhn e H. Martin, Naturwiss., 20, 772 (1932)
- 18) W. Kuhn e H. Martin, Z. Phys. Chem. Abt. B, 21, 93 (1933)
- 19) S. Mrozowski, Bull. Acad. Poland, I, 464 (1930)
- 20) S. Mrozowski, Z. Physik, 78, 826 (1932)
- 21) S. Mrozowski, ibid., 78, 844 (1932)
- 22) K. Zuber, Nature (London), 136, 796 (1935)
- 23) K. Zuber, Helv. Phys. Acta, 8, 487 (1935)
- 24) K. Zuber, ibid., 9, 285 (1936)
- 25) W. Kuhn et al, Z. Phys. Chem. Abt. B, 50, 213 (1941)
- 26) H.C. Urey, Investigation of the Photochemical Method for Uranium Isotope Separation, 1943, Document A-750-CAE-USA (publicado em 1955)
- 27) R.L. Ferrar e F.F. Smith, Photochemical Isotope Separation as Applied to Uranium, K-L-3054, Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant, Oak Ridge, Tennessee, 1972
- 28) C.C. McDonald e H.G. Gunning, J. Chem. Phys., 20, 1817 (1952)

- 29) M. Zelikoff et al, ibid., 21, 376 (1953)
- 30) B.H. Billings et al, ibid., 21, 1762 (1953)
- 31) K.R. Osborn et al, ibid., 26, 124 (1957)
- 32) R. Pertel e H.E. Gunning, ibid., 26, 219 (1957)
- 33) H.E. Gunning, Can. J. Chem., 36, 89 (1958)
- 34) R. Pertel e H.E. Gunning, ibid., 37, 35 (1959)
- 35) C.C. McDonald, ibid., 37, 930 (1959)
- 36) K.R. Osborn e H.E. Gunning, ibid., 37, 1315 (1959)
- 37) J.R. McDowell et al, ibid., 37, 1432 (1959)
- 38) A.G. Sherwood e H.E. Gunning, ibid., 38, 466 (1960)
- 39) H.E. Gunning, J. Chim. Phys.-Chim. Biol., 60, 197 (1963)
- 40) H.E. Gunning e O.P. Strauzs, Adv. Photochem., 1, 209 (1963)
- 41) J.P. Morand e G. Nief, J. Chim. Phys., 65, 2058 (1968)
- 42) J.P. Morand et al, Energ. Nucl. (Paris), 10, 362 (1968)
- 43) G. Liuti et al, J. Chem. Phys., 44, 4052 (1966)
- 44) G. Liuti et al in Isotope Effects in Chemical Processes, Ed. W. Spindel, pag. 65, 1969, American Chemical Society, Washington, DC
- 45) G. Liuti et al, Adv. Chem. Ser., 89, 1 (1969)
- 46) O. Dunn et al, J. Phys. Chem., 77, 878 (1973)
- 47) C.F. Schmidt et al, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 72, 129 (1968)
- 48) H.M. Bazhin et al, JETP Lett., 20, 18 (1974)
- 49) J. Rozenberg, Isotopes and Radiation Technology, 3, 200 (1966)
- 50) V.S. Letokhov, Science, 180, 451 (1973)
- 51) A.M. Prokhorov in Nobel Lectures in Physics, 1972, Elsevier, Amsterdam
- 52) Veja, por exemplo, todos os exemplares de J. of Current Laser Abstracts
- 53) T.G. Spiro in Chemical and Biochemical Applications of Lasers, Ed. C.B. Moore, Vol. 1, pag. 29, 1974, Academic Press, Inc., New York
- 54) W.W. Parson, ibid., pag. 339
- 55) Laser Focus 10(9), 71 (1974); 11(4), 47 (1975); 11(6), 46 (1975); 12(7), 27 (1976); 12(8), 40 (1976); 13(1), 32 (1977); 13(3), 41 (1977); 14(2), 18 (1978); 14(6), 32 (1978); 14(8), 45 (1978)
- 56) K.J. Kaufmann e P.M. Rentzepis, Acc. Chem. Res., 8, 407 (1975) e referências citadas
- 57) V.S. Letokhov, Sov. J. Quant. Electron., 5, 506 (1975)
- 58) V.S. Letokhov in Tunable Lasers and Applications, Ed. A. Mooradian et al, pag. 122, 1976, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 3 de Springer Series in Optical Sciences, Ed. L.A. MacAdam
- 59) Capítulo VII de Tunable Lasers and Applications, Ed. A. Mooradian et al, 1976, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 3 de Springer Series in Optical Sciences, Ed. L.A. MacAdam
- 60) G. Marowsky et al, Opt. Commun., 22, 361 (1977)

- 61) V.S. Letokhov, Phys. Today, pag. 23, May 1977
- 62) A.J. Campillo e S.L. Shapiro in Ultrashort Light Pulses: Picosecond Techniques and Applications, Ed. S.L. Shapiro, 1977, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 18 de Topics in Applied Physics, Ed. H.K.V. Lotsch e referências citadas
- 63) Laser Focus 1(3), 3 (1965); 1(4), 3 (1965); 1(7), 4 (1965); 1(8), 3 (1965); 1(11), 2 (1965); 1(12), 3 (1965); 1(13), 2 (1965); 1(13), 3 (1965); 1(14), 2 (1965); 1(15), 3 (1965); 1(16), 3 (1965); 1(23), 3 (1965); 1(24), 3 (1965); 2(13), 4 (1966); 3(5), 21 (1967); 3(17), 32 (1967); 4(8), 2 (1968); 4(19), 34 (1968); 4(21), 12 (1968); 5(11), 36 (1969); 5(11), 40 (1969); 5(13), 28 (1969); 5(23), 41 (1969); 6(4), 22 (1970); 10(1), 14 (1974); 10(2), 22 (1974); 10(3), 54 (1974); 10(4), 24 (1974); 10(11), 32 (1974); 11(3), 24 (1975); 11(6), 45 (1975); 11(8), 36 (1975); 11(11), 17 (1975); 11(12), 8 (1975); 12(2), 36 (1976); 12(5), 44 (1976); 12(7), 26 (1976); 12(9), 26 (1976); 12(11), 28 (1976); 12(12), 30 (1976); 13(2), 29 (1977); 13(2), 38 (1977); 13(4), 28 (1977); 13(4), 30 (1977); 13(5), 53 (1977); 13(6), 36 (1977); 13(7), 35 (1977); 13(7), 41 (1977); 13(9), 18 (1977); 13(9), 35 (1977); 13(10), 14 (1977); 13(11), 16 (1977); 13(11), 73 (1977); 14(2), 22 (1978); 14(4), 26 (1978); 14(4), 33 (1978); 14(7), 28 (1978); 14(8), 45 (1978); 14(9), 34 (1978)
- 64) L. Goldman, Biomedical Aspects of the Laser, 1967, Springer-Verlag, New York e referências citadas
- 65) Laser Applications in Medicine and Biology, Ed. M.L. Wolbarsht, 1971, Plenum Press, New York e referências citadas
- 66) D. Pounds, Medical and Biological Applications of Lasers, IEEE/OSA Conference on Laser Engineering and Applications, 1971
- 67) T.L. Netzel et al, Annu. Rev. Phys. Chem., 24, 47 (1973)
- 68) P.M. Rentzepis, Adv. Chem. Phys., 23, 189 (1973)
- 69) Chemical and Biochemical Applications of Lasers, Ed. C.B. Moore, Vol. 1 (1974), Vol. 2 (1977), Vol. 3 (1977), Academic Press, New York
- 70) T.J. Knudtson e E.M. Eyring, Annu. Rev. Phys. Chem., 25, 255 (1974)
- 71) Physics of Quantum Electronics, Ed. S.F. Jacobs et al, 1975, Addison - Wesley Publ. Co., Reading
- 72) C.D. Cantrell et al, artigo submetido à publicação em Laser Handbook III, Ed. M.L. Stitch, 1978, North-Holland Publ. Co., New York.
- 73) H.R. Bachmann et al, Chem. Phys. Lett., 29, 627 (1974)
- 74) S. Shatas et al, Inorg. Chem., 17, 163 (1978)
- 75) C. Riley et al, J. Am. Chem. Soc., 100, 658 (1978)
- 76) S.D. Rockwood e J.W. Hudson, Chem. Phys. Lett., 34, 542 (1975)
- 77) S. Shatas, comunicação pessoal a F.B.T. Pessine

- 78) R.V. Ambartzumian et al, Opt. Commun., 18, 400 (1976)
- 79) V. J  rard, Boron Chemistry, pag. 79, 1966, Khimiya, Moscou, citado na referência 3
- 80) Referências citadas no Capítulo III-1. desta tese
- 81) V.S. Letokhov et al, Opt. Commun., 5, 168 (1972)
- 82) R.V. Ambartzumyan et al, Sov. Phys. -JETP, 37, 392 (1973)
- 83) N.R. Isenor et al, Can. J. Phys., 51, 1281 (1973)
- 84) R.V. Ambartzumian et al, Chem. Phys. Lett., 25, 1281 (1974)
- 85) R.V. Ambartzumian et al, JETP Lett., 21, 171 (1975)
- 86) R.V. Ambartzumian et al, ibid., 22, 43 (1975)
- 87) V.M. Akulin et al, ibid., 22, 45 (1975)
- 88) R.V. Ambartzumyan et al, ibid., 22, 177 (1975)
- 89) J.L. Lyman et al, Appl. Phys. Lett., 27, 87 (1975)
- 90) J.P. Aldridge et al in Laser Isotope Separation, Tunable Lasers & Other Topics, Ed. S.F. Jacobs et al, pag. 57, 1976, Addison Wesley Publ. Co., Reading, Vol. 4 de Physics of Quantum Electronics, Ed. S.F. Jacobs et al
- 91) F.G.M. Tablas et al, Opt. Commun., 16, 136 (1976)
- 92) G. Hancock et al, ibid., 16, 177 (1976)
- 93) G. Hancock et al, ibid., 16, 581 (1976)
- 94) J.D. Campbell, ibid., 17, 38 (1976)
- 95) R.V. Ambartzumian et al, Sov. Phys. -JETP, 42, 993 (1976)
- 96) J. Dupr   et al, C. R. Acad. Sci. Ser. C, 283, 311 (1976)
- 97) J. Dupr   et al, C. R. Acad. Sci. Ser. B, 282, 357 (1976)
- 98) J.L. Lyman e S.D. Rockwood, Opt. Commun., 18, 29 (1976)
- 99) T.P. Cotter e W. Fuss, ibid., 18, 31 (1976)
- 100) K.L. Kompa et al, ibid., 18, 91 (1976)
- 101) R.V. Ambartzumian et al, JETP Lett., 23, 22 (1976)
- 102) R.V. Ambartzumian et al, ibid., 23, 194 (1976)
- 103) G. Hancock et al, Chem. Phys. Lett., 43, 581 (1976)
- 104) J.D. Campbell et al, ibid., 44, 404 (1976)
- 105) J.D. Campbell et al, Opt. Commun., 16, 166 (1976)
- 106) R.V. Ambartzumian in Tunable Lasers and Applications, Ed. A. Mooradian et al, pag. 150, 1976, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 3 de Springer Series in Optical Sciences, Ed. L.A. MacAdam e referências citadas
- 107) M.C. Gower e K.W. Billmann, Nasa Technical Memorandum, Report NASA TMX-73, 133, 1976
- 108) P. Kolodner et al, Opt. Commun., 20, 119 (1977)
- 109) M.C. Gower e K.W. Billman, ibid., 20, 123 (1977)
- 110) P. Lavigne et al, ibid., 22, 75 (1977)
- 111) M.C. Gower e K.W. Billman, Appl. Phys. Lett., 30, 514 (1977)
- 112) M.G. Coggiola et al, Phys. Rev. Lett., 38, 17 (1977)

- 113) J.G. Black et al, ibid., 38, 1131 (1977)
- 114) M.L. Lesiecki et al, J. Chem. Phys., 66, 4317 (1977)
- 115) F. Brunner et al, ibid., 67, 1547 (1977)
- 116) J.L. Lyman et al, ibid., 67, 4545 (1977)
- 117) S. Bittenson e P.L. Houston, ibid., 67, 4819 (1977)
- 118) D. Tal et al, Chem Phys. Lett., 48, 67 (1977)
- 119) C.R. Quick, Jr. e C. Wittig, ibid., 48, 420 (1977)
- 120) F.M. Lussier e J.I. Steinfeld, ibid., 50, 175 (1977)
- 121) D.S. King e J.D. Stephenson, ibid., 51, 48 (1977)
- 122) A.J. Colussi et al, ibid., 52, 349 (1977)
- 123) E.R. Grant et al, ibid., 52, 595 (1977)
- 124) E.R. Grant et al in State-to-State Chemistry, Ed. P.R. Brooks e E.F. Hayes, 1977, ACS Symposium, Series 56, Am. Chem. Soc., Washington, DC
- 125) S.L. Chin, Phys. Lett. A, 61, 311 (1977)
- 126) R.V. Ambartzumian e V.S. Letokhov in Chemical and Biochemical Applications of Lasers, Ed. C.B. Moore, Vol. 3, pag. 197, 1977, Academic Press, New York
- 127) Multiphoton Processes, Ed. J.H. Eberly e P. Lambropoulos, 1978, John Wiley and Sons, Inc., New York
- ~~128) Aa.S. Sudbo et al, J. Chem. Phys., 68, 1306 (1978)~~
- 129) F. Brunner e D. Proch, ibid., 68, 4936 (1978)
- 130) J.L. Lyman e K.M. Leary, ibid., 69, 1858 (1978)
- 131) Aa.S. Sudbo et al, ibid., 69, 2312 (1978)
- 132) P.A. Hackett et al, ibid., 69, 2924 (1978)
- 133) D.J. Krajnovich et al, European Physical Society Conference, Edinburgh, Scotland, September 20-22, 1978
- 134) D.S. Frankel e T.J. Manuccia, Chem. Phys. Lett., 54, 451 (1978)
- 135) W.M. Jackson et al, ibid., 55, 254 (1978)
- 136) E. Bar-Ziv e O. Kafri, ibid., 56, 47 (1978)
- 137) J.R. McDonald et al, Chem. Phys., 33, 161 (1978)
- 138) S.L. Chin e D. Faubert, Appl. Phys. Lett., 32, 303 (1978)
- 139) J.D. Campbell, ibid., 32, 413 (1978)
- 140) Aa.S. Sudbo et al, artigo submetido à publicação em J. Chem. Phys.
- 141) S.A. Tuccio et al, IEEE J. Quant. Electron, QE-10, 790D (1974)
- 142) Laser Focus 10(7), 4 (1974); 11(6), 10 (1975); 11(12), 26 (1975)
- 143) S.A. Tuccio et al, IEEE J. Quant. Electron., QE-11, 101D (1975)
- 144) G.S. Janes et al, ibid., QE-11, 101D (1975)
- 145) B.B. Snavelly et al in Laser Spectroscopy, Ed. S. Haroche et al, pag. 268, 1975, Springer-Verlag, Berlin
- 146) L.J. Radziemski et al, Opt. Commun., 15, 273 (1975)
- 147) Laser Focus 12(1), 38 (1976); 12(1), 40 (1976); 12(3), 20 (1976); 12(4) 26 (1976)

- 148) C.D. Cantrell et al, Appl. Opt., 15, 1651 (1976)
- 149) R.J. Jensen, Laser Focus, 12(5), 51 (1976)
- 150) J.W. Eerkens, Appl. Phys., 10, 15 (1976)
- 151) L.R. Carlson et al, J. Opt. Soc. Am., 66, 846 (1976)
- 152) R.W. Solarz et al, Phys. Rev. A, 14, 1129 (1976)
- 153) N.V. Karlov e A.M. Prokhorov, Sov. Phys. Usp., 19, 285 (1976) e referências citadas
- 154) S.D. Rockwood in Tunable Lasers and Applications, Ed. A. Mooradian et al, pag. 140, 1976, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 3 de Springer Series in Optical Sciences, Ed. L.A. MacAdam e referências citadas
- 155) G.S. Janes et al, IEEE J. Quant. Electron., QE-12, 111 (1976) e referências citadas
- 156) A.M. Ronn e B.L. Earl, Chem Phys. Lett., 45, 556 (1977)
- 157) O. De Witte et al, ibid., 48, 505 (1977)
- 158) G.S. Janes et al, AICHE Symposium Series, 73, 62
- 159) C.P. Robinson et al in Lasers in Chemistry, Ed. M.A. West, 1977, Elsevier Scientific Publ. Co., Amsterdam
- 160) H.-D.V. Bohm et al, Opt. Commun., 26, 177 (1978)
- 161) P. Rabinowitz et al, ibid., 27, 381 (1978)
- 162) Artigos citados nos Capítulos II e IV da referência 11
- 163) Capítulo VIII de Tunable Lasers and Applications, Ed. A. Mooradian et al, 1976, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 3 de Springer Series in Optical Sciences, Ed. L.A. MacAdam e referências citadas
- 164) V.S. Letokhov e V.P. Chebotayev, Non Linear Laser Spectroscopy, 1977, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 4 de Springer Series in Optical Sciences, Ed. L.A. MacAdam e referências citadas
- 165) Artigos citados no Capítulo III da referência 11
- 166) V.S. Letokhov, Opt. Laser Technol., 9(5), 217 (1977); 9(5), 218 (1977); 9(6), 263 (1977); 10(1), 15 (1978); 10(3), 129 (1978); 10(4), 175 (1978); 10(5), 247 (1978); 10(6), 301 (1978); 11(1), 13 (1979)
- 167) R.W.F. Gross, Opt. Eng., 13, 506 (1974)
- 168) B.B. Snavely, paper G-9, VIII Int. Quant. Electron. Conf., San Francisco, 1974
- 169) V.S. Letokhov e C.B. Moore, Sov. J. Quant. Electron., 6, 129 (1976)
- 170) V.S. Letokhov e C.B. Moore in Chemical and Biochemical Applications of Lasers, Ed. C.B. Moore, Vol. 3, pag. 1, 1977, Academic Press, New York
- 171) C.B. Moore, Acc. Chem. Res., 6, 323 (1973)
- 172) R.D. McAlpine, Ann. Conf. of the Nuclear Target Dev. Soc., 1974
- 173) V.S. Letokhov e C.B. Moore, Sov. J. Quant. Electron., 6, 259 (1976)
- 174) C. P. Robinson, Ann. N. Y. Acad. Sci., 267, 81 (1976)
- 175) V.A. Job et al, Indian J. Phys., 50, 302 (1976)

- 176) N.G. Basov et al, Sov. Phys. Usp., 20, 209 (1977)
- 177) C.P. Robinson et al, in Lasers in Chemistry, London, England, 31 May -2 June, 1977
- 178) V.S. Letokhov, Annu. Rev. Phys. Chem., 28, 133 (1977)
- 179) H.N. Rutt, comunicação pessoal a F.B.T. Pessine
- 180) N.V. Chekalin et al, Appl. Phys., 13, 311 (1977)
- 181) R.V. Ambartzumyan et al, Sov. J. Quant. Electron., 7, 904 (1977)
- 182) S. Bittenson e P.L. Houston, J. Chem. Phys., 67, 4819 (1977)
- 183) A.N. Oraevskii et al, High Energ. Chem., 11, 223 (1977)
- 184) S.T. Lin et al, Chem. Phys. Lett., 53, 260 (1978)
- 185) A.C. Vikis, ibid., 53, 565 (1978)
- 186) J.J. Tise e C. Wittig, Appl. Phys. Lett., 32, 236 (1978)
- 187) T.J. Manuccia e M.D. Clark, J. Chem. Phys., 68, 2271 (1978)
- 188) S.M. Freund e J.L. Lyman, Chem. Phys. Lett., 55, 435 (1978)
- 189) R.E. Huie et al, ibid., 56, 193 (1978)
- 190) B.F. Gordiets et al, Sov. Phys. Dokl., 22, 325 (1978)
- 191) K. Suzuki et al, Appl. Phys. Lett., 31, 52 (1978)
- 192) J.B. Marling e I.P. Herman, preprint UCRL 81087
- 193) R.V. Ambartzumian et al, Opt. Lett., 3, 103 (1978)
- 194) J.J. Tise e C. Wittig, J. Chem. Phys., 69, 4756 (1978)
- 195) D.S.Y. Hsu e T.J. Manuccia, comunicação pessoal a F.B.T. Pessine
- 196) J.I. Davis e R.W. Davis, preprint UCRL 77981
- 197) J.H. Birely e W.R. Wadt, First Latin American Seminar on the Laser and its Applications in Physics and in Chemistry, La Plata, Argentina, August 21, 1978 e referências citadas
- 198) V.S. Letokhov et al, Prog. Quant. Electron., 5, 139 (1977)
- 199) B. Davies et al, Chem. Phys. Lett., 58, 28 (1978)
- 200) H. Boerner et al, Opt. Commun., 26, 351 (1978)
- 201) J.-C. Diels, comunicação pessoal a F.B.T. Pessine
- 202) W. Braun et al, Chem. Phys. Lett., 28, 440 (1974)
- 203) E. Bar-Ziv e R.J. Gordon, ibid., 52, 355 (1977)
- 204) H.R. Bachmann et al, ibid., 45, 169 (1977)
- 205) B.J. Orr, Paper J9 in IXth International Conference on Quantum Electronics, June 14-18, 1976, Amsterdam, The Netherlands
- 206) B.J. Orr e M.V. Keentok, Chem. Phys. Lett., 41, 68 (1976)
- 207) W.M. Shaub e S.H. Bauer, Int. J. Chem. Kinet., 7, 509 (1975)
- 208) J.T. de Maleissye et al, Chem. Phys. Lett., 42, 46 (1976)
- 209) W.E. Farneth et al, J. Am. Chem. Soc., 98, 7877 (1976)
- 210) C. Riley et al, artigo submetido à publicação em Inorg. Chem.
- 211) J.A. Merritt e L.C. Robertson, J. Chem. Phys., 67, 3545 (1977)
- 212) J.H. Clark e R.G. Anderson, Appl. Phys. Lett., 32, 46 (1978)
- 213) The Laser Revolution in Energy Related Chemistry, Workshop supported

by the National Science Foundation, MIT, May 9, 1976

- 214) R.V. Ambartzumian et al, J. Photochem., 6, 55 (1976)
- 215) K. Nagai e M. Katayama, Chem. Phys. Lett., 51, 329 (1977)
- 216) B. Davies et al, J. Am. Chem. Soc., 99, 7573 (1977)
- 217) C. Kleinermanns e H.Gg. Wagner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 81, 1283 (1977)
- 218) M.W. Schmidt e E.K.C. Lee, J. Chem. Phys., 51, 2024 (1969)
- 219) J.H. Clark et al in Advances in Laser Chemistry, Ed. A.H. Zewail, 1978, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 3 de Springer Series in Chemical Physics, Ed. V.I. Goldanskii et al
- 220) Artigos citados nas referências 3,4,9,11,12,70-72,127,213
- 221) N.G. Basov et al in Chemical and Biochemical Applications of Lasers, Ed. C.B. Moore, pag. 203, 1974, Academic Press, Inc., New York e referências citadas
- 222) V.S. Letokhov e A.A. Makarov, J. Photochem., 3, 249 (1974)
- 223) H.R. Bachmann et al, Chem. Ber., 109, 3331 (1976)
- 224) A.V. Eletsckii et al, High Energ. Chem., 10, 110 (1976)
- 225) V.V. Gerlevskii et al, ibid., 10, 389 (1976)
- 226) A.N. Oraevskii et al, ibid., 11, 121 (1977)
- 227) C.R. Quick e C. Wittig, Chem. Phys. Lett., 48, 420 (1977)
- 228) F.F. Crim et al, ibid., 49, 526 (1977)
- 229) M.L. Lesiecki e W.A. Guillery, J. Chem. Phys., 66, 4239 (1977)
- 230) J. Moy et al, ibid., 66, 5439 (1977)
- 231) M. Maestri e M. Gratzel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 81, 504 (1977)
- 232) E. Grunwald et al, J. Am. Chem. Soc., 99, 6515 (1977)
- 233) G.A. Hill et al, ibid., 99, 6521 (1977)
- 234) R.N. Rosenfeld et al, ibid., 99, 8063 (1977)
- 235) T.H. Richardson e D.W. Setser, J. Phys. Chem., 81, 2301 (1977)
- 236) A. Gandini et al, Can. J. Chem., 55, 4156 (1977)
- 237) E.K.C. Lee, Acc. Chem. Res., 10, 319 (1977)
- 238) W. Fuss et al in Lasers in Chemistry, Ed. M.A. West, pag. 235, 1977, Elsevier Scientific Publ. Co., Amsterdam
- 239) A.P. Baronavski et al, Chem Phys., 30, 119 (1978)
- 240) J.R. McDonald et al, ibid., 30, 133 (1978)
- 241) C.R. Quick e C. Wittig, ibid., 32, 75 (1978)
- 242) E. Bar-Ziv et al, J. Chem. Phys., 68, 1013 (1978)
- 243) K.K. Hui e T.A. Cool, ibid., 68, 1022 (1978)
- 244) I.P. Herman et al, ibid., 68, 1070 (1978)
- 245) J.H. Clark et al, ibid., 68, 1264 (1978)
- 246) R.R. Karl e J.L. Lyman, ibid., 69, 1196 (1978)
- 247) V. Slezak et al, Chem Phys. Lett., 54, 105 (1978)

- 248) T.F. Deutsch e S.R.J. Brueck, ibid., 54, 258 (1978)
- 249) A.P. Baronavski e J.R. McDonald, ibid., 56, 369 (1978)
- 250) M.P. Roellig e P.L. Houston, ibid., 57, 75 (1978)
- 251) D.M. Brenner, ibid., 57, 357 (1978)
- 252) F.M. Lussier et al, ibid., 58, 277 (1978)
- 253) G. Folcher e W. Braun, J. Photochem., 8, 341 (1978)
- 254) M. Stuke e E. Marinero, ibid., 9, 186 (1978)
- 255) V.E. Merchant, Opt. Commun., 25, 259 (1978)
- 256) K.J. Olszyna e E. Grunwald, J. Phys. Chem., 82, 2052 (1978)
- 257) C.T. Lin e C.A. Bertran, ibid., 82, 2299 (1978)
- 258) R.N. Zitter e D.F. Koster, J. Am. Chem. Soc., 100, 2265 (1978)
- 259) J.J. Ritter, ibid., 100, 2441 (1978)
- 260) R.A. Cracombe et al, ibid., 100, 6526 (1978)
- 261) D.S. King e J.C. Stephenson, ibid., 100, 7151 (1978)
- 262) R.V. Ambartzumian et al, Opt. Commun., 25, 69 (1978)
- 263) M.E. Umstead e M.C. Lin, Report of NRL Progress, May 1978
- 264) M.E. Umstead e M.C. Lin, J. Phys. Chem., 82, 2047 (1978)
- 265) M.E. Umstead et al in Laser Spectroscopy, Proc. Soc. Photo-Optical Inst. Eng., 158, 33 (1978)
- 266) D.E. Tevault et al, Proc. Int. Conf. on Lasers, 1978
- 267) M.R. Baklanov et al, Sov. Phys. Dokl., 19, 312 (1974)
- 268) A.V. Khmelev et al, Sov. J. Quant. Electron., 7, 1302 (1977)
- 269) C.N. Stewart et al, J. Chem. Phys., 62, 4672 (1975)
- 270) H.E. Bass et al, ibid., 64, 4417 (1976)
- 271) F. Schwirzke et al, J. Appl. Phys., 46, 4891 (1975)
- 272) V.S. Letokhov, Sov. J. Quant. Electron., 6, 1008 (1976)
- 273) T.E. Gangwer, Opt. Laser Technol., 10(2), 81 (1978)
- 274) K. Daree e W. Kaiser, ibid., 10(2), 65 (1978) e referências citadas
- 275) A.B. Bocarsly et al, Appl. Phys. Lett., 31, 568 (1977)
- 276) M.S. Wrigton et al in Radiation Energy Conversion in Space, Ed. K.W. Billman, Vol. 61 de Progress in Astronautics and Aeronautics e referências citadas
- 277) V.P. Chebotaev, Sov. J. Quant. Electron., 6, 1010 (1976)
- 278) R.T. Young et al, Appl. Phys. Lett., 32, 139 (1977) e referências citadas
- 279) K.S. Gochelashvili et al, JETP Lett., 21, 302 (1975)
- 280) N.G. Basov et al, ibid., 22, 102 (1975)
- 281) N.V. Karlov e A.M. Prokhorov, Sov. Phys. Usp., 20, 721 (1977) e referências citadas
- 282) V.D. Borman et al, At. Energ., 40, 69 (1976)
- 283) Yu.V. Brzhazovskii et al, JETP Lett., 23, 260 (1976)

- 284) J.T. Yardley, Science, 190, 223 (1975)
- 285) R.R. Patty et al, Appl. Opt., 13, 2850 (1974)
- 286) W. Schnell e G. Fischer, ibid., 14, 2058 (1975)
- 287) W. Schnell e G. Fischer, comunicação pessoal a F.B.T.Pessine
- 288) W. Schnell e G. Fischer, Z. Angew. Math. Phys., 26, 133 (1975)
- 289) J.M. Hoell et al, Int. Conf. on Environmental Sensing and Assessment, Las Vegas, Nevada, September 14-19, 1975
- 290) Proceedings of the NATO Expert Conference on Laser Spectroscopy of the Atmosphere, Opt. Quant. Electron., 8, March 1976
- 291) Capítulo VI de Tunable Lasers and Applications, Ed. A. Mooradian et al, 1976, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 3 de Springer Series in Optical Sciences, Ed. L.A. MacAdam
- 292) N. Kovijevic et al, Spectrosc. Lett., 10, 311 (1977)
- 293) R.L. Hanson et al, Anal. Chem., 49, 390 (1977)
- 294) C.K.N. Patel et al, Phys. Rev. Lett., 12, 588 (1964)
- 295) R.V. Ambartzumian e V.S. Letokhov, Acc. Chem. Res., 10, 61 (1977) e referências citadas
- 296) P.G. Kryukov et al, Chem. Phys. Lett., 61, 375 (1979)
- 297) J.H. Clark et al, artigo submetido à publicação em J. Am. Chem. Soc.
- 298) Artigos citados nos Capítulos III e IV da referência II
- 299) Artigos citados nas referências 72,126 e 126
- 300) B. Kivel, Infrared Phys., 17, 185 (1977)
- 301) C.M. Bowden et al, J. Phys. B, 10, 1789 (1977)
- 302) V.T. Platonenko, JETP Lett., 25, 46 (1977)
- 303) V.N. Genkin et al, Sov. J. Quant. Electron., 7, 71 (1977)
- 304) Laser Focus 3(13), 65 (1977)
- 305) A.M.F. Lau e C.K. Rhodes, Phys. Rev. A, 15, 1570 (1977)
- 306) D.P. Hodgkinson e J.S. Briggs, J. Phys. B, 10, 2583 (1977)
- 307) L.M. Narducci et al, Phys. Rev. A, 16, 247 (1977)
- 308) G. Koren et al, Opt. Commun., 22, 351 (1977)
- 309) B. Steverding e H.P. Dudel, J. Appl. Phys., 48, 3941 (1977)
- 310) M. Crance e S. Feneuille, Phys. Rev. A, 16, 1587 (1977)
- 311) S.A. Akhmanov et al, JETP Lett., 26, 453 (1977)
- 312) R.S. Taylor et al, J. Appl. Phys., 48, 4435 (1977)
- 313) A.S. Akhmanov et al, Opt. Commun., 23, 357 (1977)
- 314) C.M. Bowden et al, ibid., 23, 389 (1977)
- 315) A.V. Eletsii et al, Dokl. Phys. Chem., 237, 1196 (1977)
- 316) V.N. Sazonov e V.Yu. Finkel'shtein, Sov. Phys. -JETP, 46, 687 (1977)
- 317) V.S. Letokhov e A.A. Makarov, Appl. Phys., 16, 47 (1978)
- 318) J. Duprê et al, Infrared Phys., 18, 185 (1978)
- 319) B. Steverding et al, J. Appl. Phys., 49, 852 (1978)

- 320) B. Steverding et al, ibid., 49, 1260 (1978)
- 321) M. Rothschild et al, Opt. Commun., 24, 327 (1978)
- 322) R.V. Ambartzumian et al, ibid., 25, 69 (1978)
- 323) M.J. Shultz e E. Yablonovitch, J. Chem. Phys., 68, 3007 (1978)
- 324) P. Bado e H. van den Bergh, ibid., 68, 4188 (1978)
- 325) A. Ben-Shaul e K.L. Kompa, Chem. Phys. Lett., 55, 560 (1978)
- 326) N. Bloembergen e E. Yablonovitch, Phys. Today, pag. 23, May 1978 e referências citadas
- 327) H. Berger, Opt. Commun., 25, 179 (1978)
- 328) J.L. Lyman et al, ibid., 25, 391 (1978)
- 329) I.N. Knyazev et al, ibid., 25, 337 (1978)
- 330) B.W. Shore e M.A. Johnson, J. Chem. Phys., 68, 5631 (1978)
- 331) C.D. Cantrell e K. Fox, Opt. Lett., 2, 151 (1978)
- 332) S.S. Alimpev et al, Opt. Commun., 26, 45 (1978)
- 333) J.R. Ackerhalt e H.W. Galbraith, J. Chem. Phys., 69, 1200 (1978)
- 334) Y. Ben-Aryeh, Phys. Lett. A, 67, 363 (1978)
- 335) G. Koren e U.P. Oppenheim, Opt. Commun., 26, 449 (1978)
- 336) G.P. Quigley, Opt. Lett., 3, 106 (1978)
- 337) H.W. Galbraith e J.R. Ackerhalt, ibid., 3, 152 (1978)
- 338) J.L. Lyman et al, ibid., 3, 238 (1978)
- 339) G.P. Quigley in Advances in Laser Chemistry, Ed. A.H. Zewail, 1978, Springer-Verlag, Berlin
- 340) D.S. Bomse, ibid.
- 341) C.D. Cantrell et al, Heriot-Watt Conf. on Laser Induced Processes in Molecules, a ser publicado
- 342) J.H. Clark et al, artigo submetido à publicação em J. Am. Chem. Soc.
- 343) N. Bloembergen et al in Tunable Lasers and Applications, Ed. A. Mooradian et al, pag. 162, 1976, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 3 de Springer Series in Optical Sciences, Ed. L.A. MacAdam
- 344) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 2 de Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Fig. 63, pag. 179, 1964, D. Van Nostrand Co., Inc., New York
- 345) R.E. Scruby et al, J. Chem. Phys., 19, 386 (1951)
- 346) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 2 de Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Fig. 44, pag. 107, 1964, D. Van Nostrand Co., Inc., New York
- 347) G. Herzberg, Electronic Spectra of Polyatomic Molecules, Table 72, pag. 629, 1966, D. Van. Nostrand Reinhold Co., New York
- 348) P.L. Houston et al, J. Chem. Phys., 58, 3373 (1973)
- 349) W. Schnell e G. Fischer, Observatoire Cantonal, CH-2000, Neuchâtel, Suíça, comunicação pessoal a F.B.T. Pessine

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

1. MÉTODO

A mistura e introdução dos gases, que não reagem termicamente entre si à temperatura ambiente, nas celas de reação e posterior irradiação com laser, descargas elétricas e aquecimento obedeceu ao procedimento descrito a seguir. Inicialmente toda a linha de vácuo com a cela de reação conectada no lugar adequado (vide Fig. II-2.5.1) foi bombeada durante 3 horas com a pressão em 20 mtorr e testada a ausência de vazamentos com o auxílio de uma bobina tesla. A cela foi, em sequência, isolada juntamente com o tubo em U que lhe é adjacente e evacuadas as conexões entre os cilindros contendo os reagentes e as saídas laterais da linha. Em seguida, o tubo em U anexo ao recipiente com BCl_3 , permanecendo ligado apenas a este e ao manômetro de mercúrio, recebeu o gás mencionado cuja pressão foi determinada. Feito isto, rapidamente o gás foi transferido e armazenado no outro tubo em U previamente resfriado a -196°C com nitrogênio líquido. Isolando outra vez o recipiente com BCl_3 a linha de vácuo foi novamente bombeada, após o que introduzimos o gás C_2H_4 , determinamos sua pressão e o transferimos ao mesmo tubo em U que continha o BCl_3 . Retirando o dewar com N_2 líquido permitimos à mistura entrar em equilíbrio térmico com o ambiente e abrimos a cela de reação possibilitando a transferência dos gases para o seu interior. Dada a diferença entre os coeficientes de difusão dos mesmos deixamos propositalmente que essa transferência se processasse durante 2 horas quando, então, religamos o manômetro de mercúrio e determinamos a pressão da mistura gasosa dentro da cela de reação. Antes de proceder a qualquer dos experimentos, a cela de reação contendo os gases foi levada ao espectrofotômetro IV, previamente calibrado com um filme de poliestireno, para investigarmos a ocorrência de reações térmicas entre os reagentes ou entre estes e as janelas de KBr e NaCl utilizadas na vedação do sistema, à temperatura ambiente ou induzidas pela maior temperatura existente na câmara do aparelho. Constatada a inexistência dessas reações, demos sequência ao trabalho, ora irradiando a mistura com laser, ora submetendo-a a descargas elétricas, ora aquecendo-a.

As reações fotoquímicas induzidas por radiação do laser foram realizadas no Instituto de Física da UNICAMP para onde transportávamos a cela de reação dentro de um dessecador provido de sílica gel. As condições de irradiação, bem como as pressões dos gases estão resumidas na apresentação dos espectros IV de cada uma das misturas, ou das substâncias puras quando for o caso. Nestes experimentos focalizamos a luz do laser com uma lente de germânio apropriada à intensa radiação IV associada às linhas P(16) e P(14) e conservamos inalterada a frequência de pulsação, sendo-nos, todavia, impossível manter sempre a mesma potência de saída do laser. Uma vez estabilizada e focalizada a radiação seguimos com o experimento, e passado o tempo

regulamentar estabelecido para a reação, o gerador de pulsos foi desligado e a cela de reação imediatamente levada ao espectrofotômetro IV. Registramos seguidamente vários espectros IV que nos possibilitaram a constatação das reações ocorridas e, uma vez concluída esta etapa os gases foram transferidos, via linha de vácuo, a uma ampola de vidro evacuada e imersa em N_2 líquido. Assim armazenada, a mistura foi analisada por espectrometria de massas com o auxílio do sistema introdutor de gases por nós construído, e após o que evacuamos a cela de reação a 20 mtorr durante 1 hora. Findo este período, registramos novo espectro IV da cela para verificarmos a presença de produtos sólidos e/ou líquidos adsorvidos nas paredes e janelas da mesma. Nos trabalhos levados a efeito com descargas elétricas e com aquecimento, cujas condições experimentais também estão especificadas na apresentação dos espectros IV de cada um dos gases puros ou das misturas, adotamos o mesmo procedimento operacional. Considerando, porém, que nos experimentos com descargas foi-nos impossível manter a mesma pulsação que naqueles induzidos por laser, esta foi controlada manualmente e teve a sua frequência cronometrada de modo que procuramos manter a duração de cada um dos pulsos constante e não excedendo mais do que 1 seg.

2. EQUIPAMENTOS

2.1. Equipamentos para excitação molecular

2.1.1. Descrição do laser CO₂

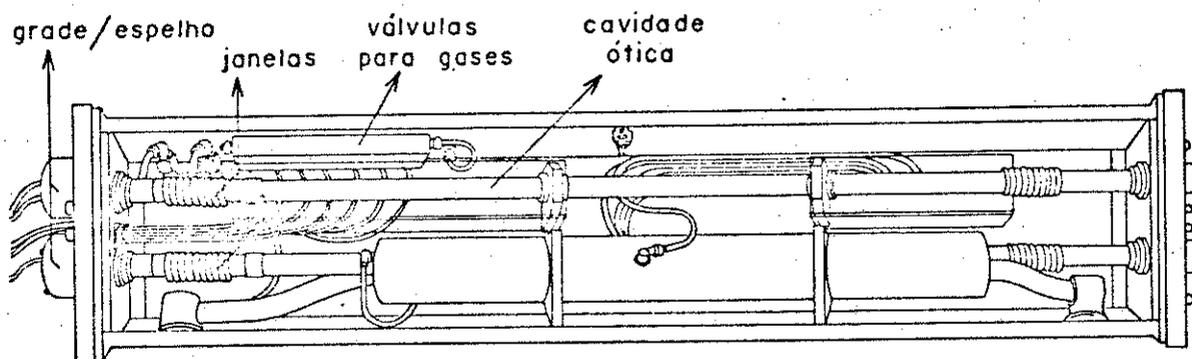
Três foram as fontes de excitação molecular empregadas neste trabalho. A primeira foi-nos proporcionada por um laser a gás carbônico (referido como laser CO₂ e assim chamado porque as radiações emitidas se originam de transições entre os níveis vibracionais das moléculas daquele gás) pulsado, operando na região do infravermelho (mais especificamente, de 1,8 μm a 10,6 μm) modelo T-250 da Molelectron Co., esquematizado na Fig. II-2.1.1, juntamente com o diagrama do arranjo experimental utilizado para irradiação das misturas gasosas. Neste sistema é empregada excitação transversal ao tubo do laser (daí o nome TEA laser- Transversaly Excitation Atmospheric laser, isto é um laser cuja substância de trabalho é uma mistura gasosa, quase à pressão atmosférica, a ser excitada mediante descargas elétricas oriundas de eletrodos dispostos coaxialmente à cavidade ótica) o que possibilita uma elevada potência de saída para uma série de linhas compreendidas nas regiões do infravermelho médio e próximo. Tais linhas foram calibradas com um analisador de espectro modelo 16-A CO₂ da Optical Engineering Inc. Com este laser, são conseguidos pulsos de radiação, cada um deles com potência da ordem de megawatt para, aproximadamente, 100 linhas em torno de 10 μm e pulsos com potência da ordem de quilowatt para cerca de 60 linhas entre 1,8 e 6 μm . Estes pulsos são repetidos a uma frequência de até 50 Hz e cada um apresenta duração, à meia altura, de 200 a 300 nseg. Como limite de segurança e confiabilidade, não é aconselhável que a frequência de repetição ultrapasse 30 Hz, haja visto que valores acima deste podem ocasionar interrupção na repetibilidade dos pulsos. Nos experimentos por nós realizados, o valor da frequência de repetição foi fixada em 10Hz propiciando energia de cada pulso, concentrada à meia altura, da ordem de 1J.

A elevada pureza espectral da radiação é assegurada por uma grade (modelo G 11, da própria Molelectron) interna à cavidade ótica, resfriada com água à temperatura ambiente, e que elimina as perdas inerentes à utilização de janelas. Acoplada à grade está um seletor de comprimentos de onda, modelo SD20 operado manualmente, que fornece leitura digital com precisão de $\pm 0,03 \mu\text{m}$ e reprodutibilidade de $0,005 \mu\text{m}$, linear em termos de comprimento de onda em unidades de μm .

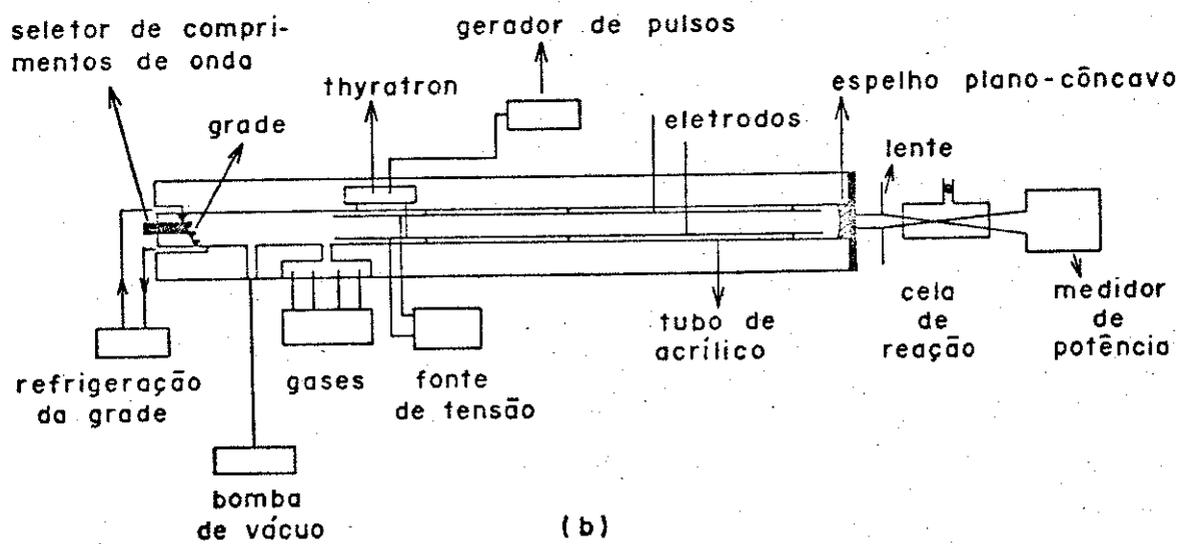
A cavidade ótica é constituída por um tubo de acrílico de 2,5 m de comprimento, contendo coaxialmente um par de eletrodos. O catodo é composto de um cilindro de aço inox dividido em duas secções e o anodo, de duas tiras de alumínio ligadas por um fio, originando um sistema de pré ionização. Tal sistema propicia descargas elétricas uniformes ao longo de toda a extensão -

Figura II-2.1.1 Arranjo para irradiação

-
- (a) Vista superior do laser
 - (b) Disposição experimental esquemática



(a)



(b)

dos eletrodos. O sistema ótico compõe-se de um espelho plano de reflexão total de 3,81m de diâmetro, recoberto por uma película de ouro e por outro, - plano côncavo, de germânio, com raio de 10m na face de transparência parcial e apresentando a superfície plana recoberta por um filme anti-refletor.

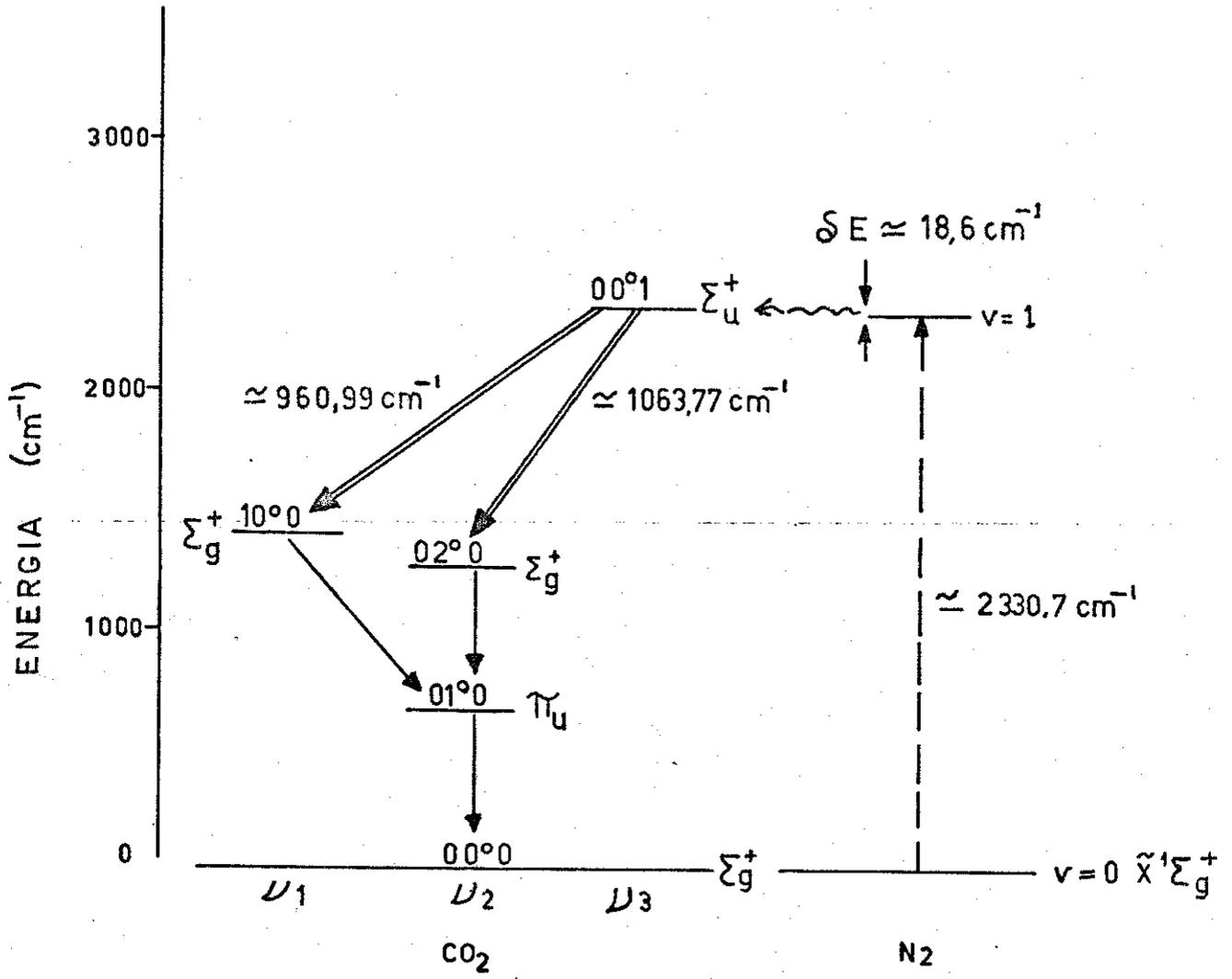
A descarga elétrica é proporcionada por um sistema de alimentação modelo PPS-TUV da própria Molectron que inclui uma fonte de tensão que opera - entre 20 e 30kV, um pulsador ("Thyratron") coaxial ao tubo do laser (e que possibilita a saída de radiação estabilizada durante longos períodos) e um gerador de pulsos, modelo TG-100, que possibilita a saída de 1 até 100 pulsos por segundo, cada um dos quais com, no máximo, 0,5 μ seg. de tempo de ascensão, energia de até 1J, potência de pico de 1,5MW e frequência de repetição de 50Hz. Segundo indicações do fabricante (no caso a Molectron), este gerador de pulsos pode operar até à frequência de repetição de 100 Hz. Todavia, valores desta ordem não são apropriados em virtude do excessivo aquecimento da mistura gasosa e da facilidade com que é produzido arco voltaico na mesma.

A evacuação do tubo do laser e posterior acerto da pressão total no interior do mesmo é possível graças a uma bomba mecânica duplamente selada, modelo 1397 da Sargent-Welch Scientific Co., acoplada a um motor trifásico, modelo 3N012-G, da Dayton Electric MFG. Co., com 1725 rpm e 1 HP de potência, que possibilita um bombeamento de 500 ℓ /minuto.

A pressão parcial dos gases (150 torr(He); 100 torr(CO₂); 90 torr(N₂); 10 torr(H₂)) é regulada mediante válvulas (tipo agulha) de ajuste fino localizadas na parte lateral posterior do laser. Os valores das pressões parciais podem variar de 5 a 10% sem que isto afete seriamente a potência de saída. O emprego do gás hélio se deve ao fato de que há necessidade de ser aumentada a capacidade calorífica da mistura gasosa devido ao aquecimento que ocorre no meio ativo. O gás nitrogênio é utilizado porque uma vez que suas moléculas tenham sido vibracionalmente excitadas ao nível $v=1$ do estado eletrônico fundamental ($^1\Sigma_g^+$) mediante colisões com os elétrons oriundos das descargas elétricas que se estabelecem entre os eletrodos, transfere quase ressonantemente, - também através de colisões, sua energia de excitação às moléculas do gás carbônico, levando-as ao nível vibracional 00^0_1 (que difere do nível $v=1$ das moléculas N₂ por apenas 18cm^{-1}) do modo normal de vibração ν_3 (estiramento assimétrico) e provocando inversão de população neste gás. A transição radiativa das moléculas de CO₂ do nível 00^0_1 ao nível 10^0_0 do modo normal de vibração ν_1 (estiramento simétrico) origina a emissão de luz coerente na região de $10,6\ \mu\text{m}$ e a transição ao nível 02^0_0 do modo normal de vibração ν_2 (deformação) ocasiona emissão laser em torno de $9,6\ \mu\text{m}$. Os processos de excitação das moléculas N₂, transferência quase ressonante de energia de excitação para as de CO₂ e consequente emissão radiativa estão indicados na Fig. II-2.1.2. O gás - hidrogênio presente na mistura gasosa é essencial na prevenção da tendência -

Figura II-2.1.2 Níveis vibracionais de energia envolvidos na excitação e de-excitação da molécula de CO_2^*

- * — — → excitação das moléculas de N_2
- ~~~~~ → transferência quase ressonante de energia vibracional das moléculas de N_2 para as de CO_2
- ====> emissão laser das moléculas de CO_2
- > decaimento radiativo das moléculas de CO_2



em se formar arco voltaico entre os eletrodos, cujo aparecimento interrompe a emissão de luz. A existência de arco voltaico é devida a qualquer dos 5 fatores abaixo relacionados:

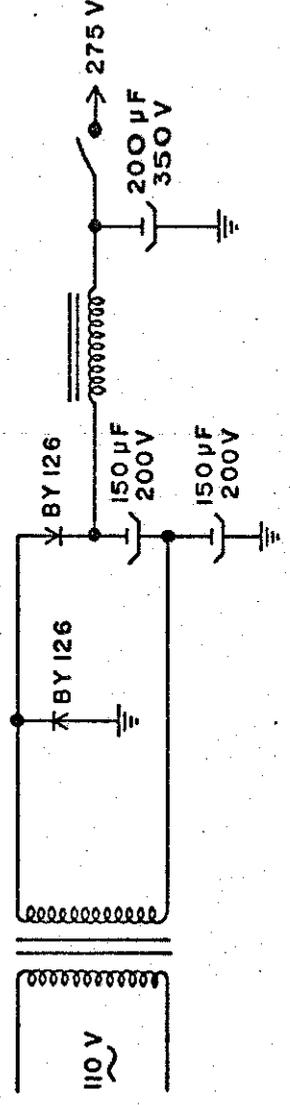
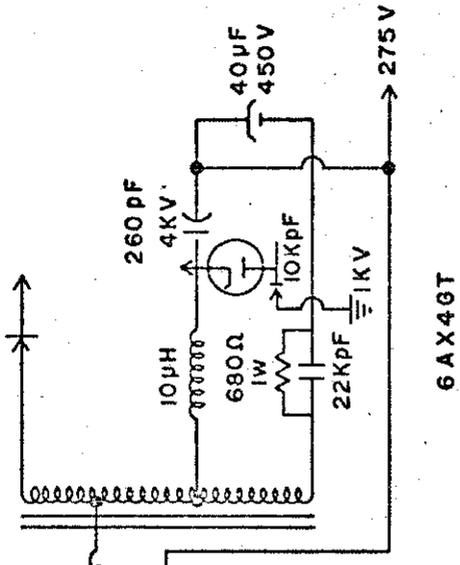
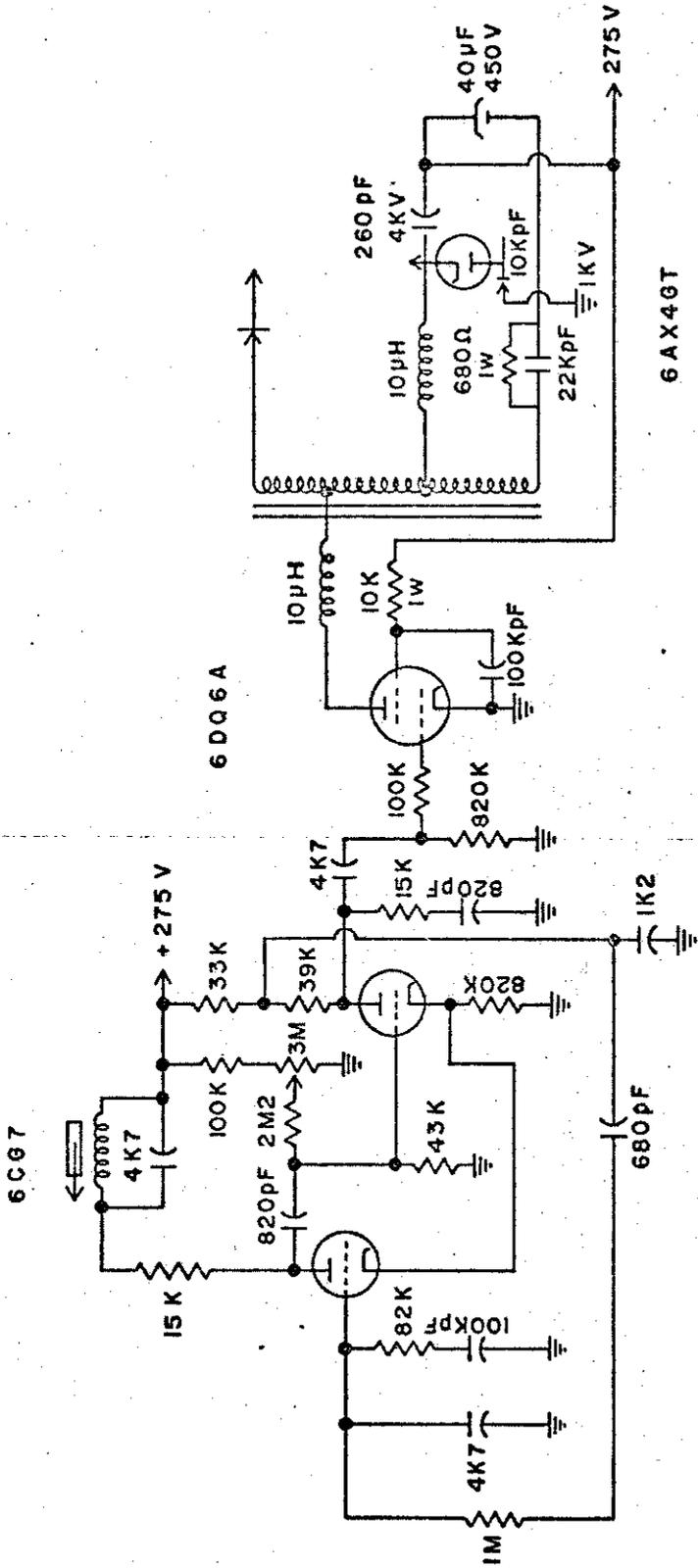
- (a) pressão parcial de CO_2 ou de N_2 muito alta
- (b) pressão parcial de H_2 muito baixa
- (c) pressão total muito alta
- (d) voltagem muito baixa
- (e) vazamento no tubo do laser com a subsequente entrada de ar

Em todos os experimentos com laser focalizamos a radiação com uma lente de germânio, adequada à intensa radiação infravermelha associada às linhas P(16) e P(14), modelo LS-20, comprada à Coherent Radiation, com 6,2 cm de distância focal e que possibilita obter nessa região, densidades de potência da ordem de GW/cm^2 .

2.1.2. Circuito eletrônico gerador de descargas elétricas

Nossa segunda fonte de excitação molecular é constituída por um sistema gerador de descargas elétricas, operado manualmente, análogo àquele - que alimenta o cinescôpio de um televisor comum e cujo circuito eletrônico está indicado na Fig. II-2.1.3. Quando em funcionamento, o sistema propicia uma ddp de 10kV entre os eletrodos da cela de reação, a uma frequência de pulsação de 15Hz, sendo a potência de cada pulso extremamente baixa (50W) em comparação com aquela obtida com o laser não focalizado (ordem de MW) . A bem da verdade, é-nos impossível obter com este sistema pulsos tão estreitos quanto aqueles oriundos do laser, em consequência do que procuramos gerar pulsos tão rapidamente quanto nos permite nossa habilidade manual. Assim, cada pulso teve duração média não superior a 1 seg. (lembramo-nos que a duração, à meia altura, de cada pulso proveniente do laser é de 200 a 300 nseg.), o que evita um caráter de continuidade às descargas elétricas , bem como aumenta o tempo de vida dos eletrodos de tungstênio, posto que observamos um lento desgaste dos mesmos se as descargas elétricas eram mantidas por longos períodos.

Figura II-2.1.3 Circuito eletrônico do sistema gerador de descargas elétricas



2.1.3. Sistema para aquecimento

A terceira e última fonte para excitação molecular nos foi dada por um resistor obtido enrolando-se um fio de níquel cromo externamente à cela de reação (Fig. II-2.3.1.(a)) utilizada nas irradiações com o laser, recoberta com cimento amianto. Ao resistor, foi conectado um reostato/estabilizador de tensão, previamente calibrados para nos fornecer, com o resistor em questão, temperaturas de $(100,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ e $(200,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$. O emprego de temperaturas mais elevadas causa-nos sérios problemas nos anéis de borra - cha existentes na torneira da cela de reação e nas extremidades vedadas - com janelas de NaCl. Optamos por colocar o resistor fora da cela de reação (e não interno à mesma) como precaução para evitar possíveis efeitos catalíticos do mesmo sobre as reações pretendidas.

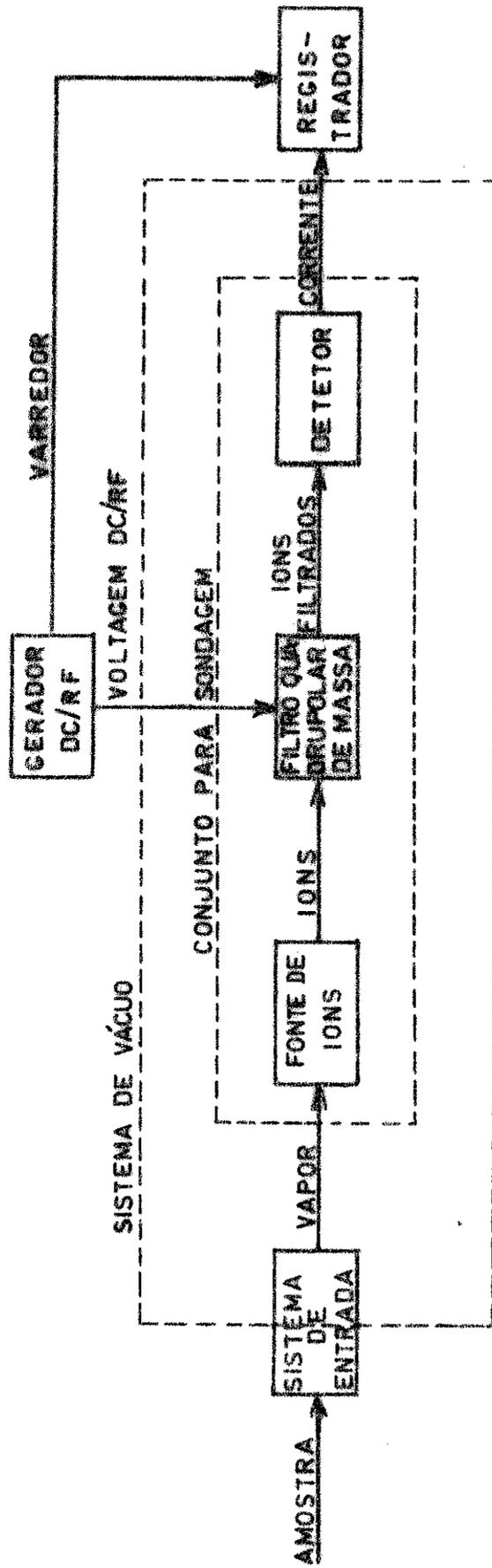
2.2. Equipamentos para análise

Dois foram os equipamentos convencionais empregados na análise dos reagentes e produtos envolvidos nas reações induzidas por laser, descargas elétricas e aquecimento. Um deles é o tradicional espectrofotômetro IV de duplo feixe, modelo 180, da Perkin-Elmer, calibrado com um filme de poliestireno antes de cada experimento e operado segundo suas condições padrão, devidamente especificadas no catálogo que o acompanha. Tendo em vista que é possível, nos experimentos aqui trabalhados, a formação de substâncias que apresentam bandas de absorção igualmente intensas em mesmas frequências, bem como, em alguns casos, que as bandas mais intensas e largas dos reagentes mascarem aquelas características de alguns produtos, torna-se sobremaneira difícil a identificação segura dos mesmos apenas em base à espectrofotometria IV. Em razão disto, é indispensável lançarmos mão de outros métodos e técnicas de análise que juntamente com aquela referida nos permitam um melhor desempenho na avaliação dos resultados experimentais. Assim é que, dentro das disponibilidades materiais oferecidas pelo Instituto de Química optamos, forçosamente, pela utilização do espectrômetro de massas quadrupolar, de baixa resolução, modelo 1015 S/L da Finnigan Instruments Co., acoplado a um computador Finnigan, modelo 6100, que possui uma unidade de processamento central de 16 bit com memória de 8 K palavras e que adquire e processa os dados espectrais do sistema MS. Um teletipo serve de intermediário entre o computador e um registrador digital, série 100 da Zeta Research Inc., que possibilita a obtenção dos espectros selecionados. A Fig. II-2.2.1 mostra um diagrama de blocos funcional para este espectrômetro cujas condições de operação, por ocasião da análise de nossas amostras, são especificadas abaixo:

- (a) tempo de varredura: 3 seg.
- (b) temperatura do analisador: 100 °C
- (c) sensibilidade: 10^{-6} A/V
- (d) energia dos elétrons: 20 eV
- (e) corrente de ionização: 20 μ A
- (f) corrente total: 300 μ A
- (g) energia dos íons: -2,0 keV

A resolução, que corresponde à medida da capacidade do aparelho distinguir entre dois picos adjacentes, do espectrômetro em questão é maior que o dobro do número de massa desde 1 até 500 u.m.a. . A resolução varia automaticamente durante a varredura da massa, de modo que se ela tem o valor de 120 em massa 60, o seu valor será 400 quando a massa for 200. A resolução é dada matematicamente por $M/\Delta M$ onde M é o número de massa e ΔM é a largura, à meia altura, do pico de massa M, dividida pela distância en-

Figura II-2.2.1 Diagrama de blocos funcional do espectrômetro de massas quadrupolar Finnigan, modelo 1015/SL



tre os máximos dos dois picos adjacentes.

Dado que o sistema introdutório de gases no espectrômetro Finnigan possui em seu interior contatos de prata que se deterioram rapidamente em presença do corrosivo gás BCl_3 e/ou de seus produtos de reação, tornou-se necessário a construção de um dispositivo especial, em aço inox 316, para aquela finalidade, o qual será apresentado na secção 2.4. deste Capítulo.

Embora a espectrometria de massas, como técnica de análise, não seja a mais adequada e mesmo aconselhável aos nossos propósitos, visto que sendo uma técnica de suporte à elucidação de estruturas moleculares é frequentemente empregada em outros ramos da química para o conhecimento do modelo de fragmentação molecular de uma substância pura, ela foi usada neste caso como uma tentativa auxiliar para a identificação de substâncias que não pudessem ser convenientemente caracterizadas por espectrofotometria IV. A principal restrição ao emprego da espectrometria de massas vem do fato de que, em nossos trabalhos, sequer temos uma substância pura e muito menos sabemos a priori quais e quantos produtos serão formados durante as reações. É perfeitamente possível que possam ser produzidas duas ou mais substâncias que apresentem os mesmos picos para determinados íons moleculares ou os mesmos padrões de fragmentação. Neste caso, o espectrômetro registrará os sinais correspondentes às intensidades totais dos picos. A menos, pois, que as intensidades relativas observadas para os mesmos estejam em concordância com aquelas calculadas para uma das substâncias puras, não teremos condições de decidir qual (ou quais) produtos predominam nas reações, exceto se eles puderem ser bem identificados por espectrofotometria IV. Isto acarreta, como consequência inevitável, as dificuldades que possivelmente teremos para sugerir os mecanismos das reações investigadas. A técnica mais adequada aos nossos trabalhos envolveria a utilização do binômio cromatografia de gás/espectrometria de massas, o qual, em virtude das peculiaridades de nossos sistemas em estudo (pressões relativamente baixas e pequeno tempo de irradiação) vimos-nos na impossibilidade de empregá-lo, mesmo porque não sabemos quais os produtos formados e nem os temos (com algumas exceções) em quantidades suficiente sequer para testar as colunas a serem empregadas em cada análise. A par da discussão feita, três outros sérios problemas estão relacionados à esta análise por espectrometria de massas. O primeiro se refere à possível inadequacidade do adaptador especial, por nós construído, como meio de entrada de gases no equipamento Finnigan (e não pudemos sanar esta falha com os materiais, especialmente válvulas cromatográficas, de que dispomos no mercado nacional). O segundo, às possíveis reações de produtos e reagentes com os resíduos internos à câmara de ionização do equipamento e que são responsáveis pelo assim-chamado espectro background, que sabemos ser função da história do aparelho. Outro diz respeito aos rearranjos e recombinações que podem também ocorrer no interior da câmara de ionização, entre as espécies ionizadas de produtos

e reagentes, com o inevitável registro de um sinal que não corresponde à substância realmente formada durante a irradiação da amostra gasosa. A estes junta-se um outro, possivelmente mais importante e que só viemos descobrir, por mero acidente, ao final de todo o trabalho. Ele se relaciona ao uso prolongado e contínuo do adaptador especial já referido. A válvula cromatográfica existente nesse sistema, adquirida da Varian aqui no Brasil como sendo de aço inox, era, na verdade, constituída por uma liga metálica (provavelmente latão) e de pouca resistência frente a gases altamente corrosivos como é o caso do BCl_3 (e, porque não, frente a alguns produtos de reação que não pudemos adequadamente identificar e sobre cujos comportamentos químicos nada sabemos). Como veremos na apresentação dos resultados, esta descoberta acidental talvez se constitua na explicação mais plausível para justificarmos a ausência, no espectro de massa, de compostos sabidamente identificados por espectrofotometria IV. Em virtude destes fatos, algumas das análises de nossas misturas gasosas, com a técnica referida, poderão estar incompletas e seriamente comprometidas, visto que não temos condições de analisar isoladamente os efeitos oriundos de cada um dos fatores relacionados. Ainda assim, tendo em mente todas essas dificuldades associadas à técnica em questão, procuramos registrar, quando possível, os espectros de massa das misturas irradiadas, na esperança de que pudessemos conseguir maior suporte à identificação dos produtos formados nas reações a serem discutidas logo adiante. Como veremos, o esforço não foi, de modo algum, em vão.

Em apenas um dos experimentos, correspondente ao aquecimento de BCl_3 puro (vide Capítulo V, secção 2.1.) houve por bem registrar o espectro Raman da cela de reação evacuada antes e após conter o gás. Para tal, empregamos um laser de Ar^+ , modelo 166 da Spectra Physics, o qual fornece uma potência de 500mW na linha em 5145 \AA , acoplado a uma célula fotomultiplicadora FW 130, catodo S20 e a um monocromador duplo, modelo 1402, adquirido à Spex.

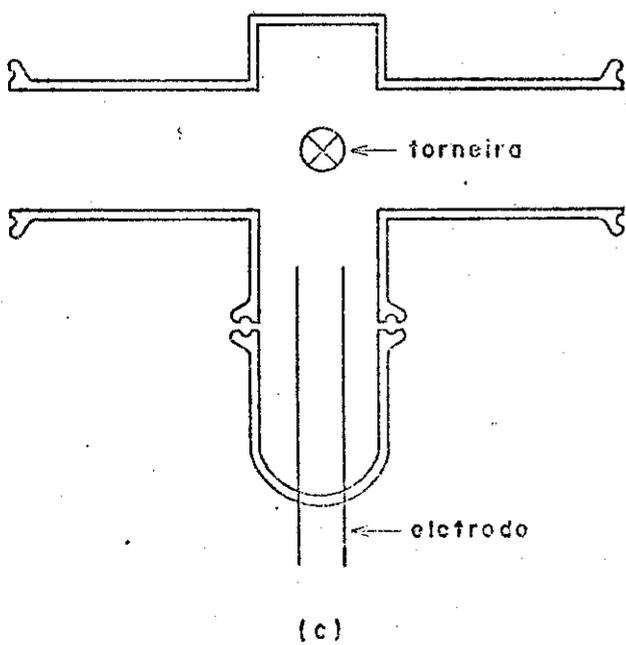
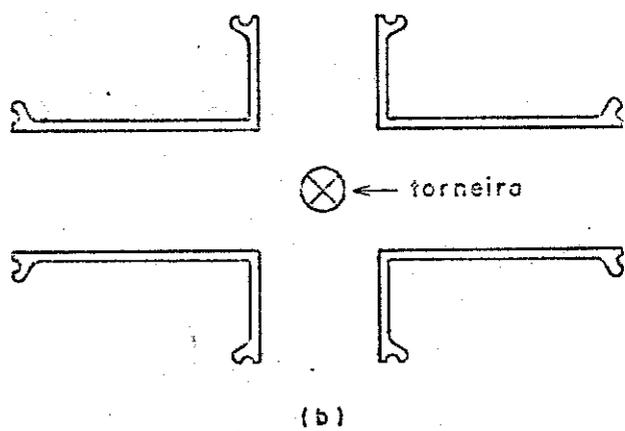
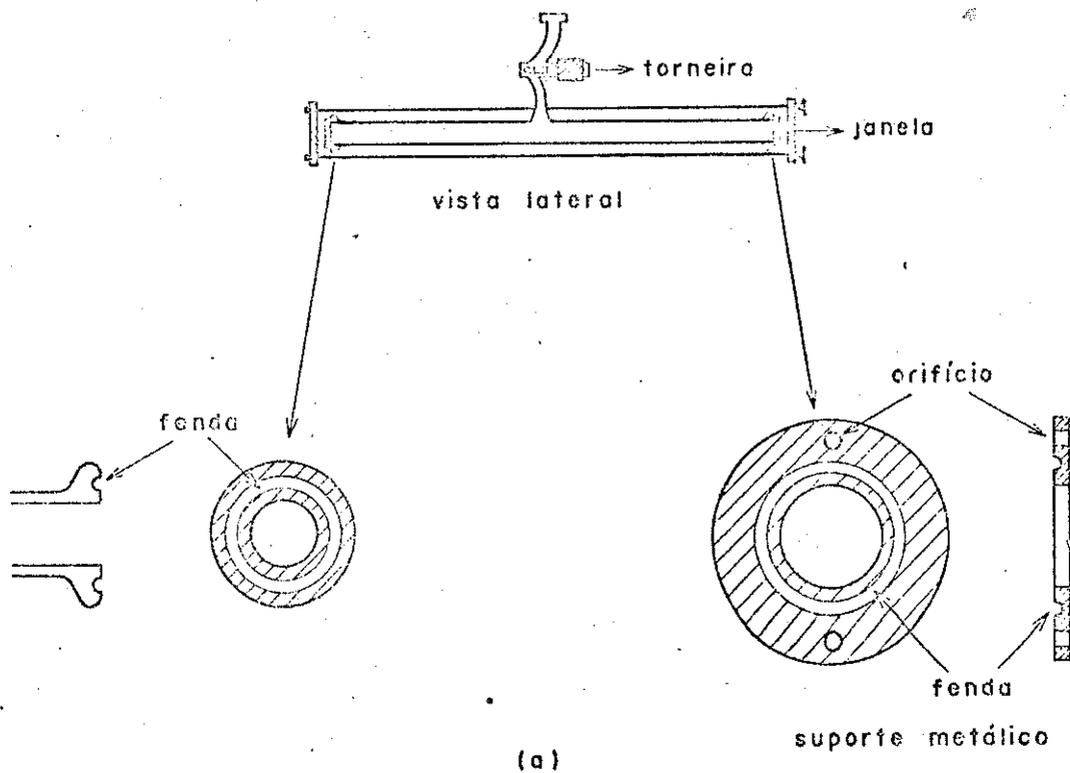
2.3. Celas para irradiação e espectrofotometria IV

A cela (comprimento: 12,0cm, diâmetro interno: 1,5cm) utilizada nas reações químicas induzidas por radiação de um laser em misturas gasosas cujos componentes não reagem entre si à temperatura ambiente está indicada na parte (a) da Fig. II-2.3.1 . Ela se constitui de duas juntas planas, marca Kontes, de pirex, soldadas e providas de anéis de borracha (Buna N) inertes aos reagentes aqui empregados. Sobre estes anéis são apoiadas duas janelas para espectrofotometria IV, mantidas presas mediante suportes metálicos contendo em sua face interna, ao redor do orifício central, uma fenda onde é colocado um anel para o descanso das janelas e provido, na lateral, de dois orifícios. Através destes são passados dois parafusos de rosca fina que possibilitam a fixação perfeita do par de janelas. No meio da cela é adaptada uma saída equipada com uma torneira, tipo agulha, de teflon e com uma junta plana que permite sua junção aos pontos apropriados da linha de vácuo e do sistema introdutor de gases no espectrômetro de massas.

Quando das reações induzidas por aquecimento, utilizamos 4 diferentes - celas de reação. Uma delas foi obtida pela adaptação, em todo o comprimento - da cela acima descrita, de um resistor (níquel/cromo) fixado mediante botões de vidro. A resistência após ser convenientemente recoberta com cimento amianto ou com fios de asbestos, foi ligada a um sistema varivolt calibrado para nos fornecer, com a mesma, temperaturas de $(100,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ e $(200,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$. Outra, análoga à anterior, foi construída em aço inox 316 e recoberta , externamente, com cimento amianto sobre o qual foi colocado o resistor. Ambas tiveram suas extremidades vedadas com janelas de NaCl apoiadas em anéis de borracha mediante o suporte metálico já referido. A terceira cela, também de pirex, difere das anteriores apenas no sentido em que suas extremidades eram fechadas com pirex e a última (Fig. II-2.3.1.(b)), de pirex, com quatro saídas (diâmetro interno: 2,0cm), havia sido projetada por nós para observação de luminescência proveniente das reações entre Br_2 e benzeno, ambos na fase vapor, induzidas pela radiação de um laser $\text{Nd}^+:\text{glass}$. As extremidades do corpo maior da cela (comprimento: 19,5cm) foram vedadas com janelas de pirex, enquanto que as do corpo menor (comprimento: 12,5cm) o foram com janelas de NaCl. As temperaturas foram determinadas com um termopar de cromel/alumel acoplado a um voltímetro digital Keithley, modelo 163 e conectados a um registrador Servogor para - determinarmos, uma vez ligado o varivolt, o tempo de ascensão a $100,0^\circ\text{C}$ e a $200,0^\circ\text{C}$, bem como a estabilidade dessas temperaturas durante os períodos de aquecimento.

Para o caso específico das reações induzidas por descargas elétricas , construímos outra cela (comprimento: 10,5cm; diâmetro interno: 2,0cm), de mesmo material que a anterior, com 3 saídas (Fig. II-2.3.1.(c)). As extremidades opostas da mesma adaptamos janelas de NaCl e a terceira saída foi fechada me-

- Figura II-2.3.1 (a) Cella para reação induzida pela radiação de um laser, por aquecimento e para espectrofotometria IV
- (b) Cella para reação induzida por aquecimento e para espectrofotometria IV
- (c) Cella para reação induzida por descargas e l_êtricas e para espectrofotometria IV

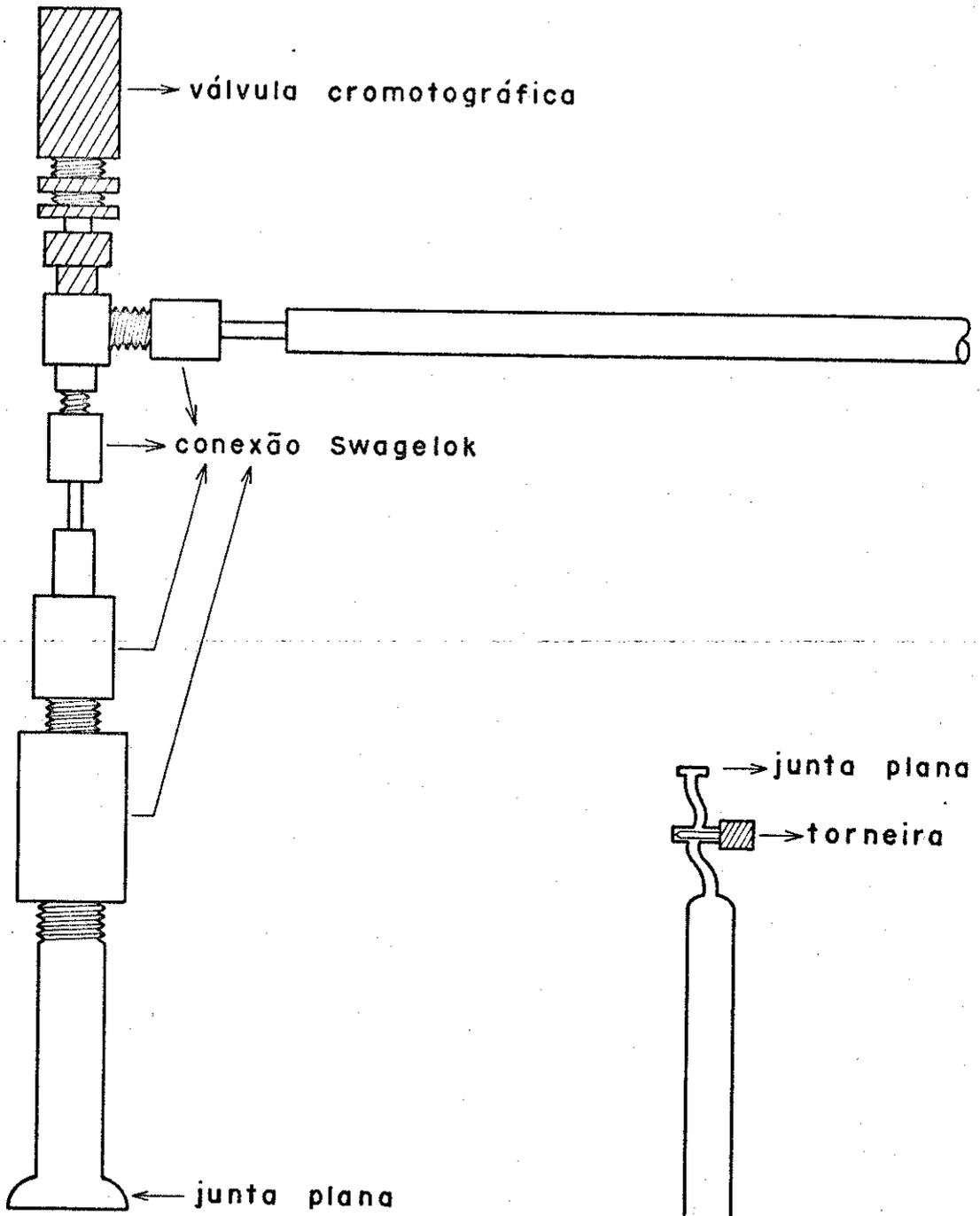


diante um capuz de pirex contendo dois eletrodos de tungstênio distanciados entre si de 1,0cm.

2.4. Sistema para introdução de gases no espectrômetro de massas

Tendo em vista a impossibilidade de utilizarmos a entrada normal para gases disponível no espectrômetro de massas Finnigan em virtude da mesma possuir internamente contatos de prata facilmente atacados pelas misturas gasosas que contêm BCl_3 e dada a inexistência de outras que pudessem ser adaptadas a aquele aparelho, tornou-se necessária a construção de um dispositivo que nos possibilitasse o uso do referido instrumento de análise. Tal adaptador, indicado na Fig. II-2.4.1.(a), é constituído por uma válvula cromatográfica, tipo agulha, pseudamente de aço inox (fato que somente vimos descobrir muito mais tarde) em cujo interior existem anéis de teflon inertes aos gases empregados e que permitem perfeita vedação do sistema e ajuste fino do fluxo de gás que penetra na câmara de ionização do espectrômetro. Esta válvula possui duas saídas em ângulo reto, ambas com diâmetro interno de 1/4", cada uma das quais é ligada, mediante redutores Swagelok, a um tubo de aço inox 316, mais fino (diâmetro interno: 1/8") previamente soldado a um outro de maior calibre (diâmetro interno: 1/4"). A saída horizontal da válvula se constitui no sistema introdutório ao espectrômetro, enquanto que a vertical é unida, através de conectores Swagelok, a uma junta plana de aço inox que pode ser adaptada às células de reação e às ampolas de vidro (Fig. II-2.4.1.(b)) utilizadas para o armazenamento de gases cujos espectros de massa desejamos registrar. Quando fora de uso, as saídas do dispositivo são protegidas com um secante (sílica gel) o que permite reduzir o teor de água adsorvida internamente às paredes do mesmo. Tal substância causa-nos problemas na obtenção dos espectros de massa, posto que o gás BCl_3 é facilmente hidrolizável e nada conhecemos, conforme já afirmamos, sobre as propriedades químicas dos produtos de reação induzidas pelo laser, descargas elétricas e aquecimento (a menos, obviamente, daqueles produtos passíveis de identificação). Infelizmente, não nos foi possível a eliminação completa da água presente no referido sistema, quer por aquecimento, quer por exaustivo bombeamento do mesmo com uma difusora.

- Figura II-2.4.1 (a) Sistema para entrada de gases no espectrômetro de massas
- (b) Ampola de vidro utilizada para o armazenamento de gases



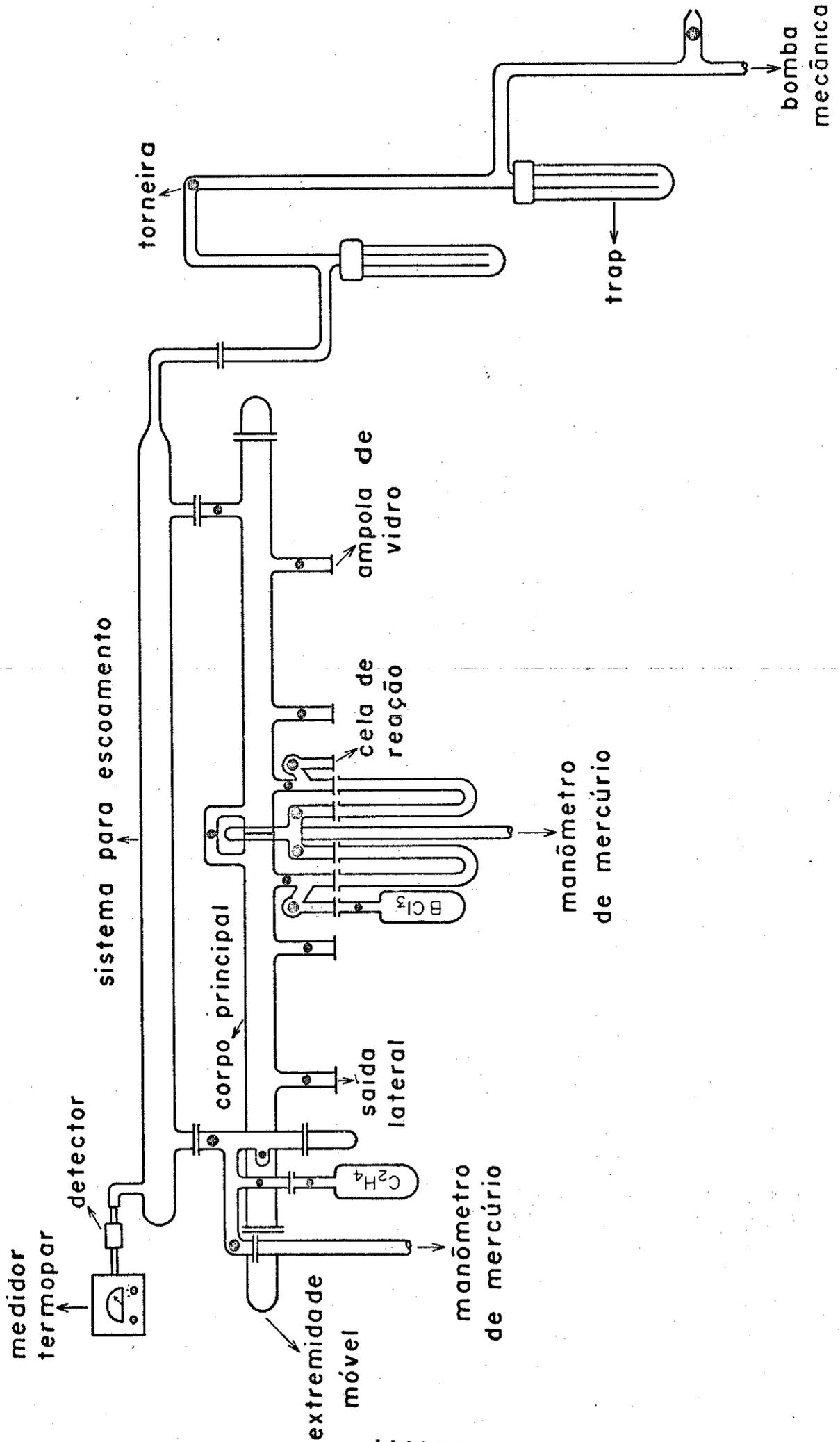
(a)

(b)

2.5. Linha de vácuo

Considerando-se a extrema reatividade do gás BCl_3 , a manipulação segura do gás puro e das misturas gasosas que o contém exigiu a construção de uma linha de vácuo (Fig. II-2.5.1) de pirex, totalmente equipada com torneiras (de teflon) tipo agulha, para alto vácuo, marca Kontes. Estas contém 4 anéis de borracha (Buna N) e são isentas de graxa à base de silicone (Apiezon N, Apiezon T, Fluorlube, etc.) comumente usadas nas juntas e torneiras esmerilhadas existentes nas linhas de vácuo comuns. Nosso sistema consta de um corpo principal unido a um sistema de escoamento através de duas conexões providas de anéis de borracha, firmemente seguras mediante presilhas de rosca (Thomas Co.) o que possibilita uma vedação perfeita. O corpo principal contém ainda duas extremidades descartáveis o que facilita a limpeza da linha de vácuo. A comunicação desta com as celas de reação, ampolas para o armazenamento de gases e recipientes contendo os reagentes é assegurada por várias saídas laterais, cada uma delas formada por uma junta plana (diâmetro interno: 1,2cm) provida de anéis de borracha. Os traps, mantidos à temperatura de N_2 líquido se fazem necessários para impedir que os gases bombeados se misturem ao óleo da bomba mecânica. Deste modo, evitamos não só a troca frequente do mesmo, como também o desgaste das partes internas da bomba ocasionado pela elevada corrosividade das misturas contendo BCl_3 . Antes de receber quaisquer gases, a linha de vácuo foi desmontada, lavada com alcoolato de sódio, solução diluída de HCl, água destilada e acetona (evidentemente nessa ordem) e posta a secar em um forno a 150°C . Após isto, a linha foi montada e bombeada durante 3 horas a 20mtorr, com a cela de reação, previamente limpa, conectada ao local adequado. A pressão mencionada é atingida graças a uma bomba mecânica duplamente selada, modelo 1405 da Sargent-Welch Scientific Co., acoplada a um motor, modelo 5KH3RGA0059, da General Electric, com 1/3 HP de potência e que funciona a 1725 rpm. A medida daquela pressão é feita através de um detetor, modelo DVIM, da Veeco Instruments Inc., fixado ao sistema de escoamento por meio de uma cera para alto vácuo (Apiezon W) de hidrocarboneto com baixa pressão de vapor e inerte aos gases utilizados, pelo menos durante o tempo em que os mesmos permanecem em contato (isto é, durante o bombeamento). Este detetor é ligado a um medidor termopar (Thermocouple Gauge Control), modelo TG-27, também da Veeco, com escala de 1 a 10^{-3} torr e possibilidade de conexão simultânea com mais outros dois detectores. Este medidor foi empregado apenas para determinarmos a pressão absoluta na linha de vácuo. A rigor, para conseguirmos o valor real dessa pressão, deveríamos calibrar o detetor para cada tipo de gás, haja visto que a medida de pressão depende, neste caso, da condutividade térmica do gás. Isto se torna praticamente impossível para alguns gases, como etileno e tricloreto de boro, dos quais dispúnhamos em quantidades extremamente limi

Figura II-2.5.1 Diagrama esquemático da linha de vácuo



tadas. A pressão absoluta em qualquer ponto da linha de vácuo pode ser facilmente determinada através de outro detetor, ligado ao mesmo medidor termopar e soldado a uma junta plana de pirex que pode ser adaptada a qualquer saída lateral da referida linha. As pressões relativas dos gases foram determinadas mediante manômetros de mercúrio. Considerando que as substâncias contendo cloro reagem, embora lentamente, com o mercúrio dos manômetros, produzindo HgCl_2 e outros compostos aos quais não nos demos ao trabalho de identificar, tivemos a precaução de permitir o contato entre os gases e o mercúrio apenas durante o tempo estritamente necessário para determinarmos a pressão. Isto feito, o gás de interesse foi isolado e mantido em um dos dois tubos em U e o sistema prontamente evacuado. A inexistência de reações entre BCl_3 e outros gases com possíveis substâncias adsorvidas internamente à linha de vácuo pode ser comprovada mediante espectrofotometria IV.

3. REAGENTES

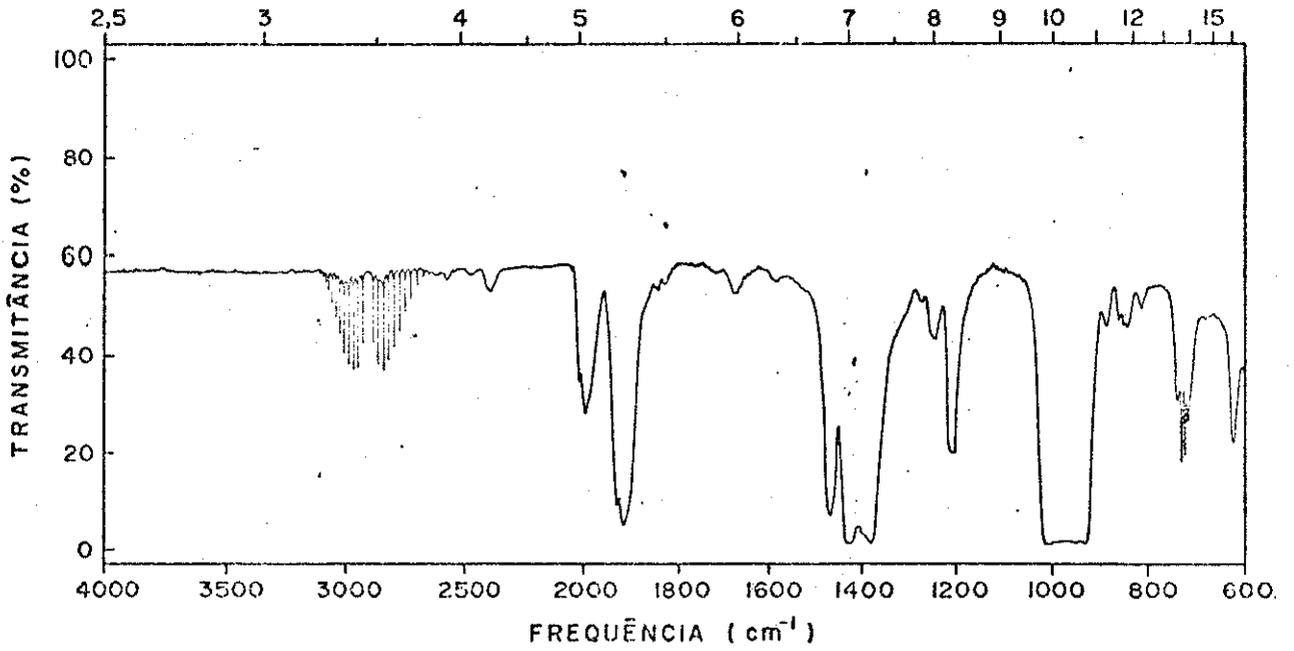
Os gases utilizados neste trabalho não foram submetidos a quaisquer processos de purificação, sendo aproveitados diretamente de suas embalagens originais, haja visto a prévia constatação de apenas traços, e em alguns casos completa ausência de impurezas que, justamente em virtude de existir em quantidades extremamente pequenas comparadas às pressões dos reagentes empregados, não devem interferir de maneira acentuada nos experimentos. Este fato, que pode ser convenientemente comprovado no decurso dos trabalhos, justifica nosso aparente descuido. Dois foram os componentes iniciais das misturas gasosas: tricloreto de boro e etileno.

(a) BCl_3 .

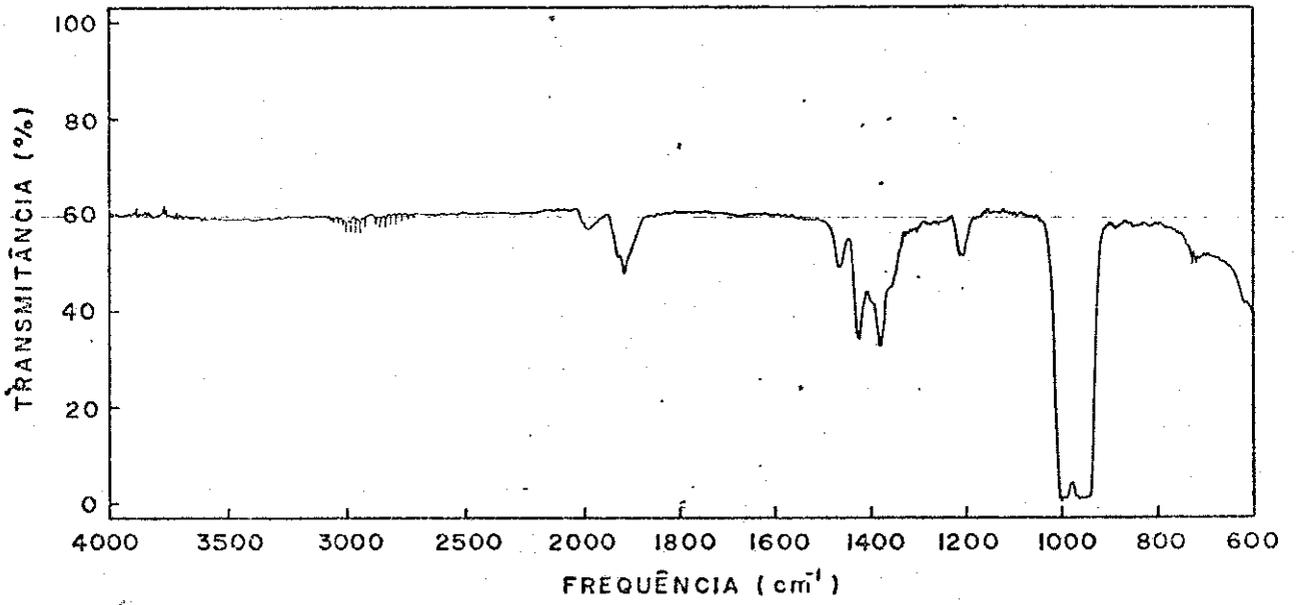
Este gás (grau para pesquisa, pureza de 99,9%) foi importado à Matheson Co. e, segundo recomendações do produtor, contém como impurezas pequena quantidade (cerca de 2%) de HCl , facilmente identificável por espectrofotometria IV devido a sua estrutura rotacional característica que aparece na região de 2880cm^{-1} , e traços de fosgênio. A concentração deste pode ser apenas levemente diminuída por destilação, tendo em vista a proximidade de sua temperatura de ebulição ($8,39^\circ\text{C}$) com a do BCl_3 ($12,59^\circ\text{C}$). Considerando pois, que as quantidades das impurezas presentes naquele gás são diminutas, conforme pode ser inferido no espectro IV (Fig. II-3.1) não nos demos ao trabalho de purificá-lo. Este procedimento foi ainda reforçado pelo fato de que a impureza HCl , presente em maior quantidade, não absorve as radiações correspondentes às linhas P(16) e P(14) empregadas nos experimentos com laser. A Tab II-3.1 resume a identificação das bandas de absorção que figuram no espectro IV do gás BCl_3 (1). Foi nossa intenção analisar o gás por espectrometria de massas. Entretanto, deparamo-nos sempre com vários problemas, desde a inexistência de uma entrada apropriada para gases corrosivos (como BCl_3) no espectrômetro de massas, até a decomposição do gás no interior do equipamento. A impossibilidade de obtenção de um espectro de massa confiável do gás BCl_3 deveu-se, basicamente, a dois tipos de reações sofridas pelo mesmo: hidrólise com água adsorvida nas paredes internas da entrada especial (e que não conseguimos eliminar por completo seja por aquecimento, seja por exaustivo bombeamento do referido adaptador) e com o material (que originalmente pensávamos tratar-se de aço inox) que constitui o corpo da válvula de ajuste fino existente no sistema introdutor de gases. As limitações e os problemas inerentes à análise de nossos reagentes e produtos pela técnica em questão foram apresentados em seções anteriores. Entretanto, a título de ilustração sobre o assunto em foco, apresentamos o espectro de massa (Fig. II-3.2.(a)) por nós obtido para o gás BCl_3 . Podemos observar a quase ausência de picos nas regiões de 81 e 115 unidades m/e e que correspondem conforme o espectro de massa (Fig. II-3.2.(b)) simulado pelo pro

Figura II-3.1 Espectro IV do tricloreto de boro na fase gasosa

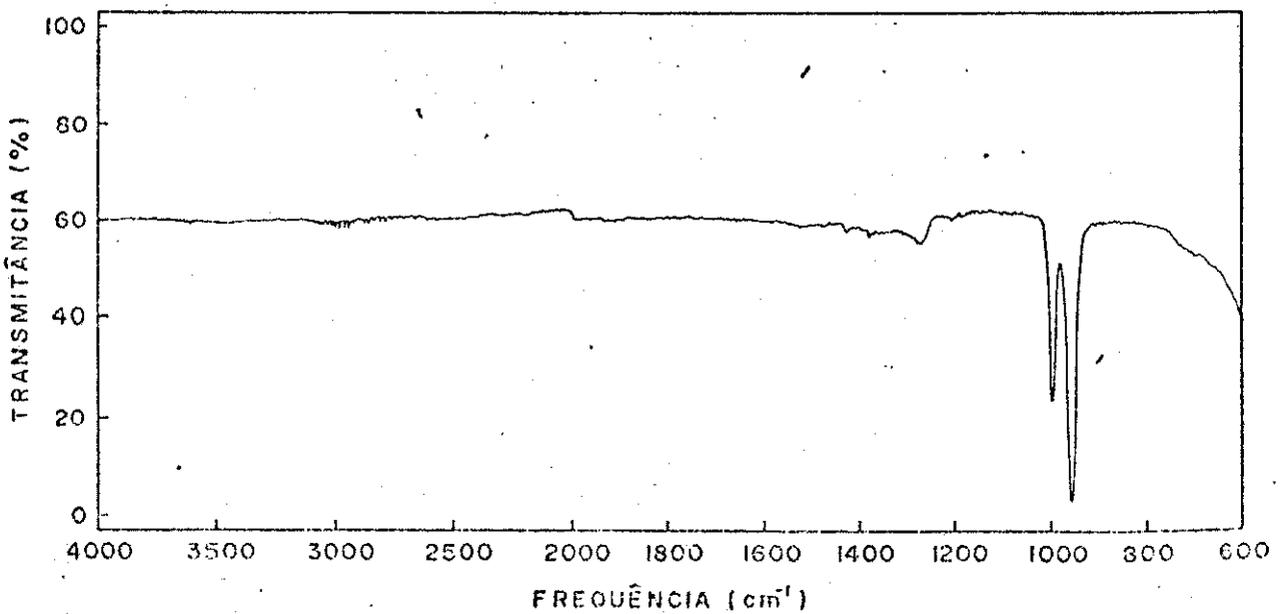
- (a) Pressão: 80 torr
- (b) Pressão: 30 torr
- (c) Pressão: 5 torr



(a)



(b)



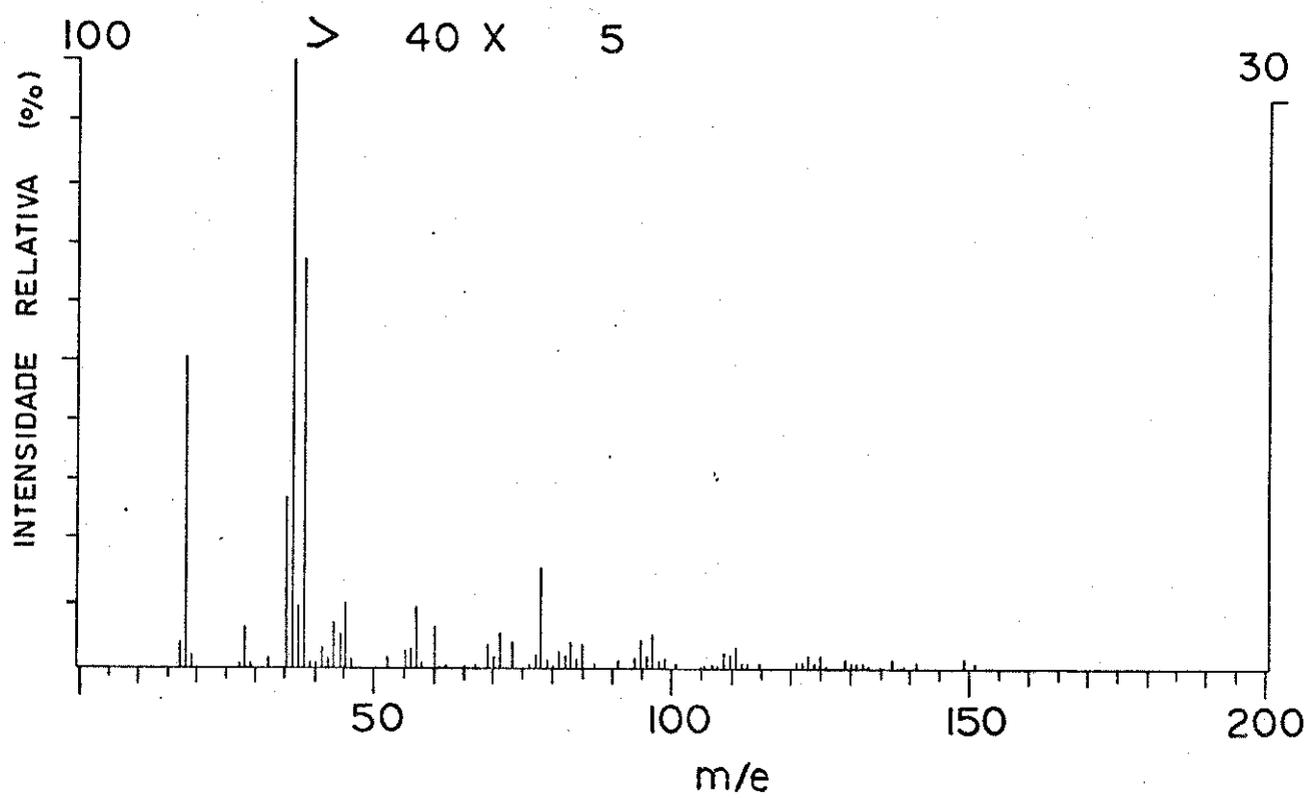
(c)

Tabela II-3.1 Frequências de absorção da molécula BCl_3

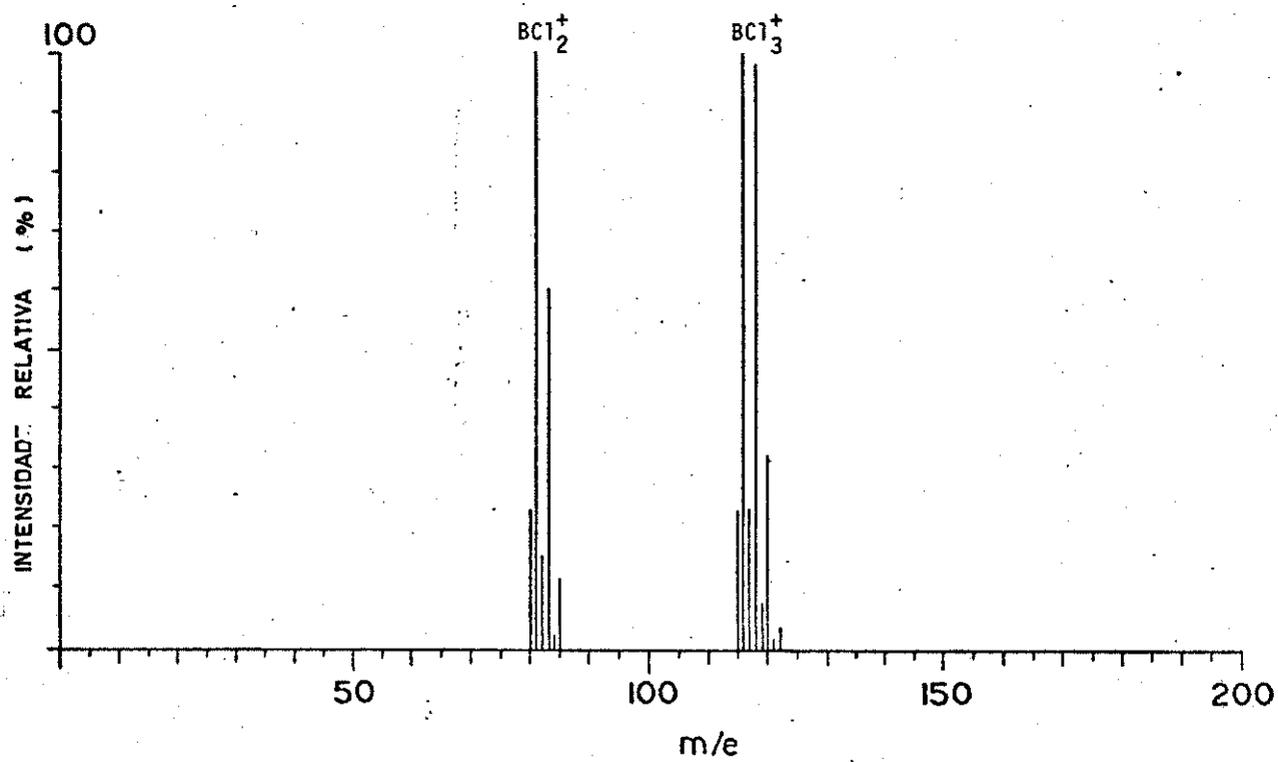
<u>atribuição</u>	<u>movimento</u>	$\nu(^{11}\text{BCl}_3)$ (cm^{-1})	$\nu(^{10}\text{BCl}_3)$ (cm^{-1})
$\nu_1(a_1')$	estir. B-Cl sim.	471	471
$\nu_2(a_2'')$	deformação fora do plano	460	480
$\nu_3(e')$	estir. B-Cl assim.	956	995
$\nu_4(e')$	deformação no plano	243	244

Figura II-3.2 Espectro de massa do tricloreto de boro

-
- (a) Experimental
 - (b) Simulado pelo programa ISOTOP



(a)



(b)

grama ISOTOP (2), aos diferentes isótopos dos elementos B e Cl nas espécies BCl_3 e BCl_2 , esta última sabidamente formada durante a espectrometria de massas do reagente em questão (3). Na Tab. II-3.2 sugerimos identidades para os picos associados a algumas espécies presentes durante a análise do referido gás no espectrômetro de massas.

(b) C_2H_4

A empresa S.A. White Martins, nossa fornecedora do gás etileno, não especifica o grau de pureza dessa substância, em razão do que houvermos por bem registrar os espectros IV (Fig. II-3.3) e de massa (Fig. II-3.4) de uma amostra da mesma para nos certificarmos, qualitativa e quantitativamente, da presença, ou não, de impurezas. Embora por espectrofotometria-IV não detectássemos quaisquer substâncias estranhas na amostra do gás em questão, o espectro de massa obtido exibe alguns picos, fora obviamente àqueles correspondentes à molécula mãe $C_2H_4^+$ e a seus fragmentos, que não sabemos ao certo se se relacionam a impurezas do gás analisado ou ao espectro "background" do próprio equipamento. A Tab. II-3.3 e a Tab. II-3.4 resumem, nessa ordem, a identificação de todas as bandas fundamentais de C_2H_4 (4) e uma sugestão para as identidades dos picos observados e correspondentes a algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas do composto analisado. Com respeito a estes últimos, exceto os que aparecem em 26m/e e em 27m/e, os quais são devidos, respectivamente, aos fragmentos $C_2H_2^+$ e $C_2H_3^+$ da espécie C_2H_4 , os demais apresentam contribuições do espectro "background". Destes, os que ocorrem em 18m/e e em 28m/e merecem especial atenção. O primeiro, corresponde, muito provavelmente, à espécie H_2O^+ que pode provir tanto do "background" quanto da água adsorvida nas paredes internas do já referido adaptador especial. O segundo contém contribuições de, basicamente, três substâncias. A maior delas deve-se ao gás ora analisado e as outras duas provêm dos gases residuais N_2 e CO presentes, em todo o tempo, na câmara de ionização do aparelho.

Tabela II-3.2 Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas do BCl_3 §

m/e	espécie
17	OH^+
18	H_2O^+
19	$\text{H}_2^{17}\text{O}^+$
28	N_2^+ , CO^+
32	O_2^+
35	$^{35}\text{Cl}^+$
36	H^{35}Cl^+
37	$^{37}\text{Cl}^+$, D^{35}Cl^+
38	H^{37}Cl^+
81	$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^+$
82	$^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$
83	$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$
84	$^{10}\text{B}^{37}\text{Cl}_2^+$
85	$^{11}\text{B}^{37}\text{Cl}_2^+$

§ Corresponde ao espectro de massa representado na Fig. II-3.2.(a)

Figura II-3.3 Espectro IV do etileno na fase gasosa*

* Pressão: 29 torr

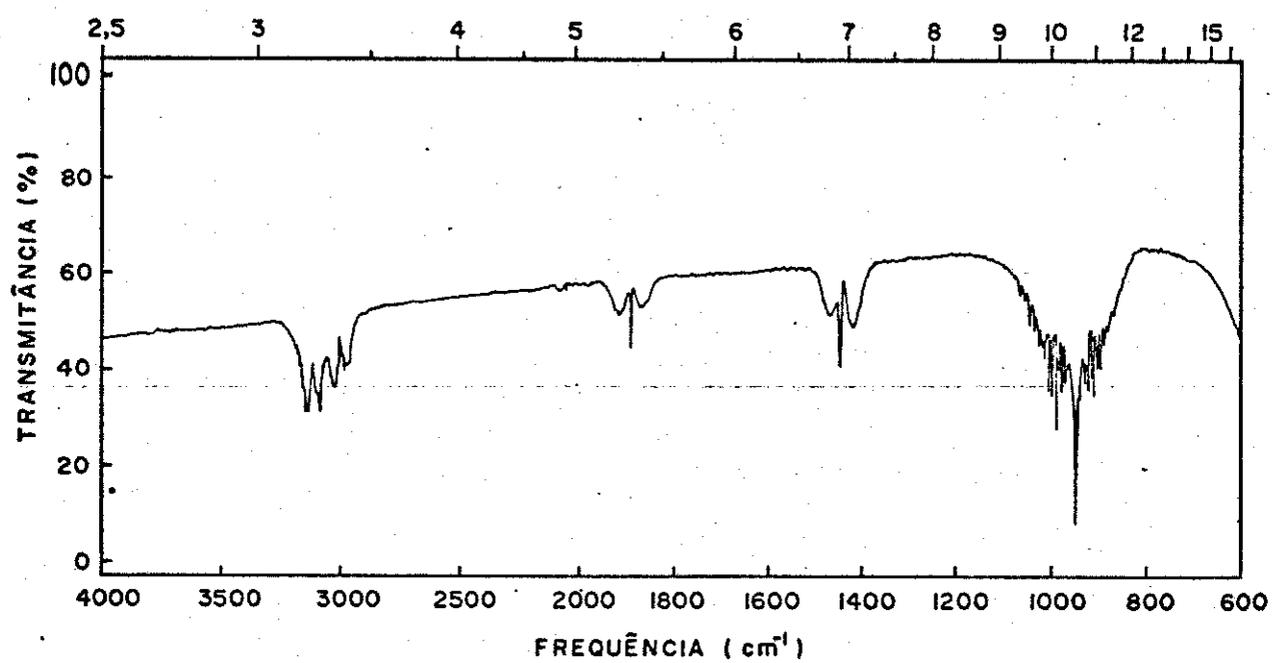


Figura II-3.4 Espectro de massa do etileno

- (a) Experimental
- (b) Simulado pelo programa ISOTOP

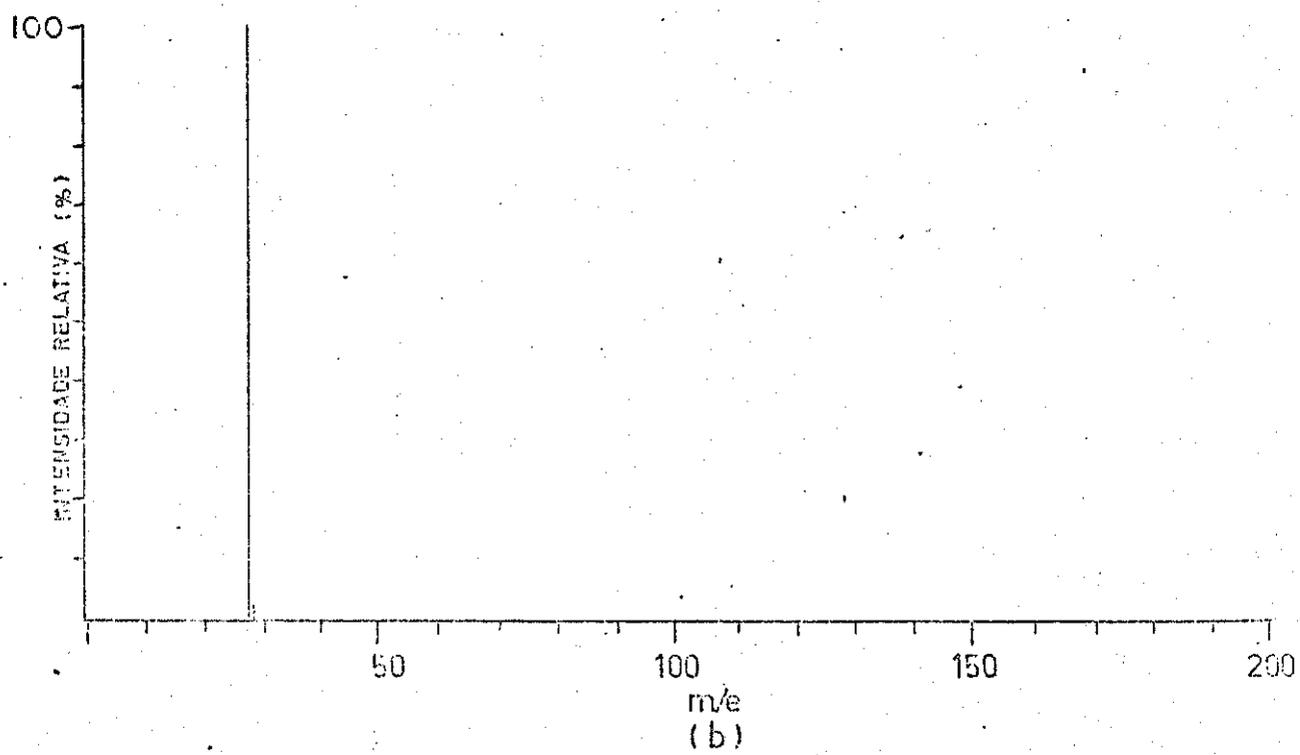
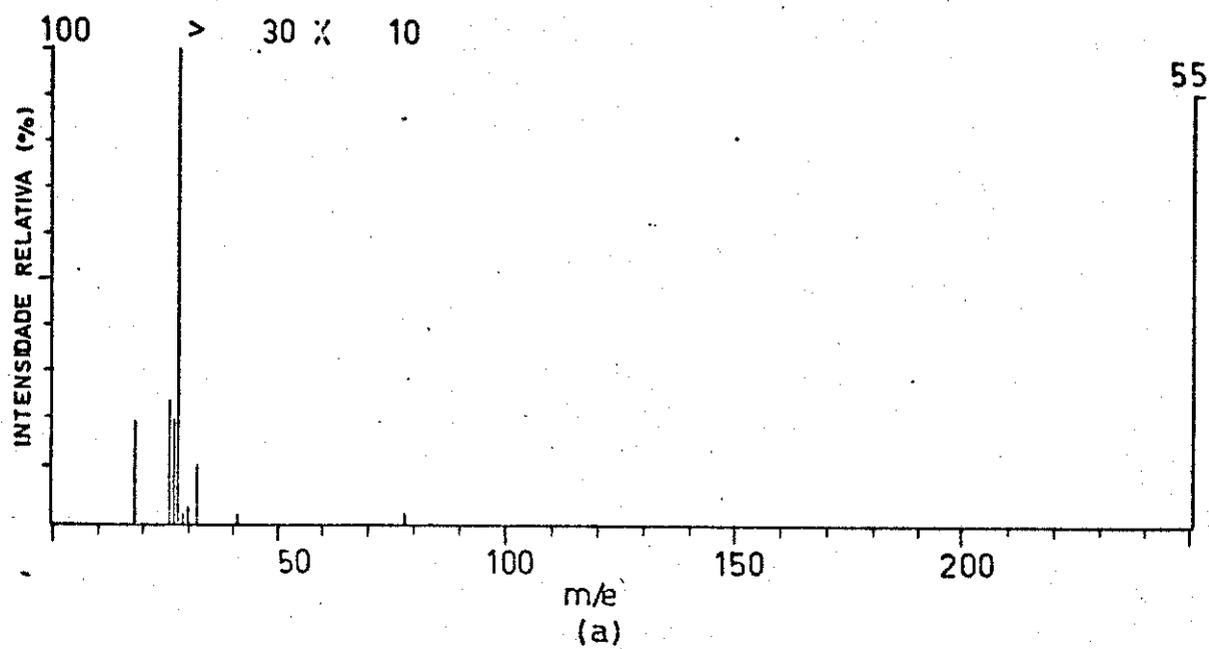


Tabela II-3.3 Frequências de absorção da molécula C_2H_4

<u>atribuição</u>	<u>movimento</u>	<u>ν(cm^{-1})</u>
$\nu_1(a_g)$	estir. C-H sim.	3026,4
$\nu_2(a_g)$	estir. C-C sim.	1622,6
$\nu_3(a_g)$	tesoura	1342,2
$\nu_4(a_u)$	torsão	1027
$\nu_5(b_{1g})$	estir. C-H assim.	3102,5
$\nu_6(b_{1g})$	balanço	1236
$\nu_7(b_{1u})$	abano CH_2	949,2
$\nu_8(b_{2g})$	abano CH_2	950,0
$\nu_9(b_{2u})$	estir. C-H assim.	3105,3
$\nu_{10}(b_{2u})$	balanço	810,3
$\nu_{11}(b_{3u})$	estir. C-H sim.	2988,6
$\nu_{12}(b_{3u})$	tesoura	1443,6

Tabela II-3.4 Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas de C_2H_4 §

m/e	espécie
18	H_2O^+
26	$C_2H_2^+$
27	$C_2H_3^+$
28	$C_2H_4^+$, N_2^+ , CO^+
29	$C_2H_5^+$
30	$C_2H_6^+$
32	O_2^+

§ Corresponde ao espectro de massa representado na Fig. II-3.4.(a)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) R.E. Scruby et al, J. Chem. Phys., 19, 386 (1951)
- 2) B. Mattson e E. Carberry, The Peaks Isotope Abundance Program, South - west Minnesota State College, Marshall, Minnesota 56258
- 3) V.H. Dibeler e J.A. Walker, Inorg. Chem., 8, 50 (1969)
- 4) G. Herzberg, Electronic Spectra of Polyatomic Molecules, Table 72, pag. 629, 1966, D.V. Nostrand Reinhold Co., New York

CAPÍTULO III

ESTUDOS SOBRE OS EFEITOS DA RADIAÇÃO IV
DE UM LASER CO₂ PULSADO EM MISTURAS GA
SOSAS DE TRICLORETO DE BORO E ETILENO

1. INTRODUÇÃO

Pretendemos, nesta secção, fornecer um breve relato dos mais significativos trabalhos em que os gases BCl_3 e/ou C_2H_4 puros ou em misturas binárias são irradiados com luz IV de um laser CO_2 . Em 1970 Ambartzumian e Letokhov, ambos do Instituto de Espectroscopia da Academia Soviética de Ciências e - mais tarde N.V. Karlov e col. do P.N. Lebedev Physics Institute, iniciaram estudos sistemáticos sobre dissociação molecular isotopicamente seletiva ad vinda da excitação vibracional, a elevados níveis, de moléculas que absorvem na região de 10,6 μm . Conforme foi constatado (1,2), uma vez seletivamente excitadas as moléculas poderiam sofrer dissociação, seja por interações com o feixe de um segundo laser (ou mesmo de uma lâmpada UV) ou seja ainda mediante processos colisionais. No ano seguinte, os mesmos pesquisadores deram partida ao estudo sobre luminescência visível originada em gases moleculares submetidos a pulsos de laser CO_2 . Este fenômeno já havia sido observado quando da excitação molecular com luz de um laser contínuo, por Bordé e col. (3,4), Cohen e col. (5), Losev e col. (6) e Karlov e col. (7) e foi explicado (3,6) como sendo devido ao simples aquecimento do gás, a elevadas temperaturas, em virtude da radiação absorvida, acompanhado da decomposição molecular, embora, como notou Karlov (7) tenha também sido aventada a possibilidade de dissociação das moléculas excitadas a elevados níveis vibracionais através de processos de colisão que promovem a transferência de energia V/V. Luminescência visível, também proveniente de gases moleculares irradiados, havia sido detectada por Isenor e Richardson (8) durante experimentos nos quais gases puros eram submetidos a pulsos de um laser CO_2 TEA, cuja fluência ($10^{10} - 10^{11} \text{ W/cm}^2$) era suficientemente elevada para produzir ruptura ótica (optical breakdown). Neste caso, porém, a intensidade da luminescência era cerca de 10^3 a 10^5 vezes maior que aquela acompanhando a dissociação, sendo, além disso, produzido um plasma no qual são observadas linhas espectrais de íons, enquanto que no espectro de emissão oriundo da dissociação molecular são observadas linhas espectrais correspondentes a radicais (8,9). Ambos os fenômenos, dissociação e a consequente luminescência moleculares em um intenso campo de radiação IV não são, do ponto de vista físico, triviais e se analisados detalhadamente não poderiam ser explicados mediante processos colisionais entre moléculas vibracionalmente excitadas, como havia sido sugerido por Artamonova e col. (10), desde que a luminescência (9) é produzida sincronizadamente com o pulso do laser, de modo que não há tempo suficiente para a realização de colisões. De acordo com Letokhov e col. (9) os níveis vibracionais de menor energia são instantaneamente excitados por colisões com elétrons aquecidos pelo intenso campo de radiação, mas como menciona Ambartzumian e col. (11) é difícil explicar, nesse modelo, o caráter ressonante da emissão luminescente. Suspeitando, então, que a

principal contribuição à fragmentação molecular e, por conseguinte, à luminescência decorrente da mesma, era devido não a efeitos térmicos, mas principalmente à interação entre moléculas e a intensa radiação do laser. Ambarzumian e Letokhov (11,12) decidiram investigar mais cuidadosamente o processo de dissociação molecular, empregando para isto o gás BCl_3 . Estes trabalhos pretendiam tornar claros dois pontos: a) o papel das colisões intermoleculares na produção da luminescência instantânea com o pulso do laser e b) a seletividade do processo de dissociação molecular. Nestes experimentos foi utilizado o gás BCl_3 puro, a várias pressões (0 a 20 torr) irradiado com a luz de um laser CO_2 que fornece pulsos com energia de 1,5J e com duração, à meia altura, de 150nseg. (400 nseg. na base) e tempo de ascensão não superior a 25nseg. A densidade de potência, 10^7 a 10^9 W/cm^2 , é insuficiente para produzir a ruptura ótica (12). Duas fases de luminescência foram detectadas (11,12). A primeira, observada a pressões abaixo de 0,05torr e com elevada densidade de potência da radiação (10^9 W/cm^2), apresentava uma defasagem de 2×10^{-8} seg. em relação ao início do pulso do laser, tempo este insuficiente para a ocorrência de colisões, donde o fenômeno deve ser exclusivamente decorrente da interação direta das moléculas com o intenso campo de radiação. Na verdade, este faz com que ocorra um alargamento (11,12) das bandas de absorção em $\approx 1 \text{ cm}^{-1}$, o qual compensa parcialmente o defeito de anarmonicidade, estimado por Karlov e col. (7) em $\approx 1,65 \text{ cm}^{-1}$ para o modo normal de vibração ν_3 , permitindo, assim, a participação, no processo de excitação, de um maior número de estados rotacionais (10^3 estados/ cm^{-1} segundo estudos de Lavigne e Lachambre (14)). Como mencionamos na introdução geral (vide Capítulo I), o efeito de armazenamento de energia em uma molécula poliatômica, isolada, imersa em um intenso campo de luz é, do ponto de vista físico, extremamente intrigante dado que, em vista de sua anarmonicidade, os níveis vibracionais moleculares do modo normal excitado ficarão fora de ressonância com a frequência da luz emitida pelo laser se a molécula absorver tão somente um único fóton IV. A isto deve-se acrescentar o fato de que a molécula, para ser dissociada, requer energia de vários cm^{-1} e, portanto, deverá, para tal, absorver muitos, e não apenas um fóton. Em realidade, o espectro de emissão das moléculas BCl_3 nas condições dos experimentos aqui tratados mostra, também, uma série de bandas que correspondem a transições entre níveis vibracionais altamente excitados (acima de $v = 43$) do modo normal ν_3 (7). De acordo com Ambartzumyan e col. (11) a anarmonicidade poderia ser efetivamente compensada pelo alargamento dos níveis acarretado pelo campo, cuja intensidade deverá ser da ordem de 10^{11} W/cm^2 , o que não é o caso daquele empregado nos experimentos que ora discutimos. A teoria mais aceita que explica a dissociação de moléculas poliatômicas na ausência de um mecanismo colisional está bem apresentada na introdução geral (Capítulo I) o que torna dispensável a sua repetição neste Capítulo. Outra fase de lumines

cência visível ocorria quando o gás era iluminado com a radiação de um laser menos potente (10^7 W/cm^2 , ou mesmo a fluência de 10^9 W/cm^2) e depende fortemente da pressão, evidenciando, desta maneira, que colisões envolvendo espécies altamente excitadas devem contribuir, em processos secundários, de maneira decisiva para o fenômeno (11-13). Os autores (7,12) admitem que durante o pulso do laser são populados os níveis vibracionais de menor energia e, como notou Karlov (7), em princípio as moléculas BCl_3 podem se dissociar por excitação radiativa do modo normal ν_3 excitado mediante a pré-dissociação através do modo normal ν_2 . Para que isto ocorresse, seria necessário (11) que a molécula fosse excitada ao nível $v=42$, o que é impossível no modelo proposto, em vista da anarmonicidade molecular que implicaria num defeito de $\approx 65 \text{ cm}^{-1}$ até o nível vibracional $v=40$, valor este que apenas parcialmente poderia ser compensado pelo alargamento dos níveis provocado pelo intenso campo de radiação. Para que houvesse uma compensação completa (11) seria necessário um campo com fluência de 10^{11} W/cm^2 o que não é o caso, posto que a luminescência instantânea aparece quando se empregam campos de intensidades uma centena de vezes menor e que levam a uma excitação molecular até, no máximo, aos níveis $v=7$ a $v=10$ e que a luminescência retardada em relação aos pulsos do laser é observada em campos ainda menos intensos (10^7 W/cm^2). Com respeito a esta última, Ambartzumian e col. (11,12) e Oraevskii e col. (15) julgam que o fenômeno está intimamente vinculado a processos de transferência colisional de energia, visto ter sido verificado que a intensidade da mesma é proporcional ao quadrado da pressão do gás. Além disso, foi também mostrado que a adição (11,15), ao sistema em estudo, de gases transparentes à radiação em $10,6 \mu\text{m}$ leva à supressão da luminescência não instantânea devido ao aceleração da termalização da energia vibracional através da redução do tempo de relaxação V/T , processo este governado pelas seções de choque dos parceiros de colisão. Ambartzumian e col. (12) indicam ainda que ambos, o aquecimento e dissociação térmica, devem também ser considerados no estudo da dissociação molecular mas, até o momento, é impossível separar cada um destes efeitos, posto que, ainda não são conhecidos a distribuição molecular nos estados vibracionais após a excitação com o laser e os tempos de relaxação das espécies que ocupam os níveis vibracionais com $v \gg 1$. Entre os métodos empregados para a separação isotópica com laser, há considerável interesse nos que envolvem a separação heterogênea seletiva de moléculas vibracionalmente excitadas mediante adsorção (16,17). A principal vantagem do método é que a energia cinética para adsorção é pequena quando comparada às de ativação de reações químicas que ocorrem na mesma fase. Isto faz com que o método de adsorção seja altamente sensível a pequenas alterações nas energias de excitação molecular em razão do que a separação das moléculas ativadas pode ser altamente seletiva. Acrescente-se ainda o fato de que é possível a aplicação do método para gases em pressões

variadas, além de não ser necessária a subsequente purificação do reagente inicial. Em um dos experimentos, Kochelashvili e col. (16) empregaram um fluxo contínuo (velocidade igual a 50m/seg.) de uma mistura gasosa a baixa pressão e temperatura (195K) de BCl_3 (pressão de 10^{-2} torr) e He (pressão de 10^{-1} torr), em uma coluna cromatográfica cujas paredes eram mantidas a 77K, irradiada com o feixe de um laser CO_2 contínuo de baixa intensidade (1 a 10 W/cm^2). Foi obtido um enriquecimento isotópico de 3,5 com 0,4g/hora de gás BCl_3 enriquecido no isótopo desejado. Em outro trabalho (17), um fluxo (8 l/seg.) de BCl_3 puro (a pressão de $1,5 \cdot 10^{-3}$ torr) passou em um tubo de aço inox esfriado a 160K e iluminado com radiação de um laser CO_2 cw com 30W de potência, sendo estimado um valor de 1,57 para o coeficiente de enriquecimento isotópico e 2,2mg de BCl_3 enriquecido foram acumulados durante duas horas. Segundo os autores (17), os resultados evidenciam que as diferenças nas velocidade de adsorção das moléculas excitadas a vários níveis de vibração levam a um enriquecimento isotópico. Os pesquisadores lembram dois pontos importantes no trabalho: a) o método é de grande interesse porque requer excitação molecular ao primeiro nível vibracional, o que pode levar, em princípio, a uma elevada eficiência no enriquecimento isotópico e b) ainda não está de todo claro, mesmo para o caso mais simples em que existe fisissorção, como a eficiência do processo está relacionada às condições experimentais e em particular, à escolha do sistema apropriado adsorvente/adsorbato. Experimentos de controle (17) levados a efeito na ausência de irradiação com laser não mostram alterações na composição isotópica do gás. Kochelashvili e col. (16,17) sugerem ainda a utilização de outros processos heterogêneos como quimissorção, solubilidade de gases em líquidos, difusão de gases em adsorventes porosos e a relaxação de moléculas de um gás que interagem com partículas de aerossóis. Em outro trabalho, os autores (18) propõem o emprego da diferença na penetração e filtração de moléculas seletivamente excitadas e não excitadas que sofrem difusão através de estruturas porosas transparentes à radiação de um laser, o emprego do filtro constituindo-se no ponto essencial de todo o experimento. Este foi realizado com amostras gasosas de BCl_3 de composição isotópica natural irradiadas com luz correspondente à linha P(20) de um laser CO_2 contínuo operado à potência de 60W. O gás, passado em um filtro de difusão feito com partículas finamente divididas e dispersas de NaCl previamente recozidas e secadas, foi analisado por espectrofotometria IV e espectrometria de massas quando se constatou o seu enriquecimento em $^{10}\text{BCl}_3$. A quantidade de gás (pressões à entrada e saída do filtro, respectivamente, de 0,3torr e 0,03torr) coletado em 30 minutos foi de 8,3mg e o coeficiente de separação, 1,23. Experimentos de controle sem radiação do laser e com a coluna filtrante esfriada por água corrente, mostram um coeficiente de apenas 1,03 que passa a um valor de 1,05 quando o filtro é aquecido a 150°C.

A substituição do filtro de NaCl por um de monocristal de ZnSe com 10mm de espessura leva a um maior enriquecimento isotópico por causa de pequenos canais que adentram a placa de ZnSe, além do que este material não é, contrariamente ao que ocorria com NaCl, aquecido pela radiação do laser. Recentemente, Karlov e col. (19) estudaram, pela primeira vez, o efeito da evaporação seletiva, mediante radiação de um laser, de gases congelados. No experimento, BCl_3 gasoso foi congelado com N_2 líquido sobre um substrato (ZnSe) transparente à radiação IV de modo a formar um filme fino (100 a 500 camadas moleculares). Tal congelamento causa o mesmo deslocamento nas bandas ν_3 das espécies $^{11}\text{BCl}_3$ e $^{10}\text{BCl}_3$ de, aproximadamente, 20cm^{-1} em direção a frequências mais baixas, sem ocasionar alteração substancial na largura das mesmas. A preservação da estrutura espectral após o congelamento se constitui no ponto crucial de todo o experimento, pois permite a conservação da seletividade durante o processo de excitação, não possibilitando, todavia, um tratamento ressonante para com as espécies $^{10}\text{BCl}_3$ em virtude do deslocamento acima mencionado. Durante irradiação, por breve período (1 a 3 minutos), com luz de um laser CO_2 pulsado de baixa intensidade ($1\text{W}/\text{cm}^2$) foi observada evaporação preferencial das moléculas $^{11}\text{BCl}_3$ seletivamente excitadas, processo este que diminui com o aquecimento do substrato pela radiação. Wada (20,21) relata o resultado da irradiação das moléculas BCl_3 congeladas em uma matriz de xenônio (diluição 1/100) com luz de um laser CO_2 contínuo de baixa potência. O autor encontrou migração isotopicamente seletiva das espécies $^{11}\text{BCl}_3$ ativadas na matriz. Outro método empregado na separação fotoquímica de isótopos foi desenvolvido por Karlov e col. (22,23). Ele se refere à formação de íons, observada experimentalmente, quando um intenso campo de radiação de um laser foi aplicado a uma amostra de BCl_3 em condições sob as quais não ocorrem colisões intermoleculares. A pressões abaixo de 10^{-3} torr o gás se tornou condutor e a elevada densidade relativa de íons indica que a fotoionização ressonante foi altamente eficiente. O processo é limitado por densidades de potências da ordem de $10\text{MW}/\text{cm}^2$ sendo efetivo em fluências da ordem de $50\text{MW}/\text{cm}^2$, valor este muito aquém da quele referido para fotoionização por luz não coerente. Em altas pressões, a formação de íons, que é acompanhada de luminescência visível, deve obedecer a processos colisionais pois o limiar da intensidade de radiação diminui neste caso. Uma vez investigados os processos acima referidos no gás BCl_3 puro, cumpre-nos dizer que a grande maioria dos trabalhos relacionados na literatura trata de estudos pertinentes à seletividade isotópica durante excitação seletiva, com laser CO_2 , das espécies BCl_3 em misturas gasosas com a subsequente ocorrência de reações químicas, como pode ser observado na Tab. III-1.1 onde figura um resumo das condições experimentais a que foram submetidos, para estudos fotoquímicos, uma série de sistemas contendo BCl_3 . É bem verdade que, pelo menos dois trabalhos pioneiros, os de Karlov

e col. (24) e de Basov e col. (25), referentes a reações químicas haviam sido publicados mesmo anteriormente a alguns dos estudos que acabamos de relatar. No primeiro (24), os autores irradiaram uma mistura gasosa de BCl_3 e H_2 (1/20, à pressão atmosférica) com a linha em $10,6 \mu\text{m}$ de um laser CO_2 pulsado com 600W de potência, observando uma violenta reação química propagando-se em uma onda cilíndrica explosiva. Na parte frontal desta, ocorriam, segundo os autores, reações em cadeia com formação e decomposição de HCl e de hidretos de boro. O processo foi acompanhado de intensa luminescência visível produzida após o pulso do laser e que atinge o máximo em intensidade quando a onda de reação alcançava as paredes da cela contendo os gases reagentes. Nesse instante, a pressão no interior da mesma chegava ao máximo, alcançando valores de 40 a 50 atm. A defasagem observada entre o término do pulso do laser e o início da emissão luminescente dependia da pressão parcial de BCl_3 , da intensidade da radiação excitante e da pureza dos reagentes de partida. A investigação espectroscópica mostrou que, durante a propagação da onda explosiva, as moléculas de BCl_3 sofriam decomposição irreversível formando os radicais BCl_2 , BCl e Cl . No segundo trabalho, Basov e col. (25) induziram reações em misturas de BCl_3 e N_2F_4 (1/1, pressão total de 228 torr) e de BCl_3 e SiH_4 (1/1 (1/1, pressão total de 224 torr) nas quais as moléculas de ambos os componentes absorvem a radiação em $10,6 \mu\text{m}$, as de BCl_3 , como vimos, em 956cm^{-1} , as de N_2F_4 em 934cm^{-1} e em 958cm^{-1} e as de SiH_4 em 914cm^{-1} . Ambos os sistemas foram irradiados, no máximo durante 0,5 seg., com luz de um laser CO_2 , o primeiro com um feixe contínuo de 50W e o segundo com um de 40W de potência. Dos resultados os autores concluem que: a) todos os produtos (BF_3 , N_2 , fluoretos de cloro na primeira mistura e BHCl_2 , SiH_3Cl e B_2H_6 na segunda) são, dado à intensa luminescência, formados no estado excitado; b) existe um limite inferior para a potência do laser (40W) e para a pressão total (200 torr) abaixo dos quais não ocorre dissociação molecular, exceto para SiH_4 puro e c) as reações ocorridas são de caráter não térmico. Dentre os trabalhos mais recentes e importantes certamente incluem-se os do grupo do Instituto de Espectroscopia da Academia Soviética de Ciências, liderado por Vladilen S. Letokhov, seguramente o grande pioneiro e estrela-mor neste campo de investigação científica. Ambarzumyan e col. (11,26) e Bourimov e col. (27) estudaram, respectivamente, a seletividade isotópica de reações químicas envolvendo BCl_3 excitado num intenso campo IV e a cinética da luminescência dos radicais BCl e BO formados durante a fotólise IV de BCl_3 mediante pulsos de radiação de um laser CO_2 . No primeiro dos trabalhos (11,26), foi empregada uma mistura gasosa de BCl_3 e $\text{O}_2 + \text{N}_2$ (1/4) na qual o componente O_2 atua como sequestrador dos átomos B produzidos na fotólise e o gás N_2 funciona como tampão (buffer) carreando o excesso de energia. Para investigar a seletividade no processo de dissociação não colisional das espécies BCl_3 e subsequentes reações químicas dos produtos com moléculas O_2 , foi monitorada a luminescência dos radicais ^{10}B e ^{11}B (formados

nos estados excitados $^2\Pi_{1/2}$ e $^2\Pi_{3/2}$, resultantes do desdobramento do estado $^2\Pi$ por interação spin órbita) cujos espectros de emissão apresentam um deslocamento devido às diferentes composições isotópicas. Como apontam os autores (11,26) experimentos desta natureza são cruciais sob dois aspectos: a) podem clarificar de vez se o processo de dissociação molecular, a baixas pressões, resulta tão somente da interação de uma molécula isolada com o campo de radiação e b) podem se constituir em um método fotoquímico simples e eficiente para enriquecimento ou separação isotópica. Os resultados experimentais permitiram a Ambartzumyan e col. (11,26) concluir que: a) a seletividade do processo de dissociação, inferida do estudo das fases de luminescência instantânea e retardada à que nos referimos, é elevada mesmo em altas pressões (4 a 20 torr) e b) a dissociação molecular ocorre, como vimos no início desta introdução, em virtude do armazenamento de energia no modo normal excitado e não em decorrência de interações não ressonantes entre as moléculas $^{10}\text{BCl}_3$ e $^{11}\text{BCl}_3$ e o campo de radiação. No segundo estudo, Bourimov e col. (27) investigaram detalhadamente a cinética da formação dos radicais BCl^* e BO^* num intenso campo IV. Os fragmentos BCl^* produzidos no estado eletrônico $A^1\Pi$, através de processos secundários (quando, por exemplo, os radicais BCl formados durante a dissociação das espécies BCl_3 sofrem excitação colisional) apresentam pulsos de luminescência sem a fase instantânea, evidenciando que os mesmos não se devem à dissociação não colisional das espécies BCl_3 , mas são oriundos de reações químicas dos produtos de dissociação destas últimas ou por colisões das mesmas excitadas, posto que, no intervalo de 1 a 10 torr o máximo da intensidade de luminescência dos radicais BCl^* aumenta quadraticamente com a pressão de BCl_3 e diminui com a elevação da quantidade de gás tampão, pois que, tornam-se mais eficientes, neste último caso, os mecanismos de transferência não radiativa de energia V/T. Foi também encontrado que as velocidades com que os pulsos de luminescência aparecem e desaparecem variam linearmente com a pressão de BCl_3 quer este se encontre puro ou em presença do gás tampão, sendo, além disso, independente da pressão deste último. Com relação aos radicais BO^* , as observações dos experimentos levam (27) à proposição de dois modelos para a formação e decaimento dos mesmos, embora nenhum deles forneça uma explicação plenamente satisfatória para todos os resultados experimentais. No primeiro, é admitido que os fragmentos provenientes da dissociação das espécies BCl_3 reagem com as moléculas O_2 produzindo BO^* que pode ser desativado por emissão radiativa ou por colisões. No segundo, é considerado que os radicais em evidência não são produtos de uma reação primária entre os fragmentos de dissociação das espécies BCl_3 e as de O_2 , mas são formados através de um mecanismo que envolve um estágio intermediário. Neste modelo, reações entre fragmentos da dissociação molecular de BCl_3 e O_2 produzem radicais BO não excitados. Estes

tornam-se excitados, em uma etapa seguinte, devido a colisões com outras espécies BCl_3 vibracionalmente ativadas e/ou com seus produtos de dissociação ou ainda podem reagir com O_2 originando o produto estável B_2O_3 detectado posteriormente em outros experimentos (28). A desativação dos radicais BO^* poderá ser feita mediante emissão radiativa ou através de um processo colisional. Como nos relatam os autores (27), embora este último modelo se ajuste - melhor aos dados experimentais, não pode ser de todo descartada a hipótese de que os radicais em questão possam ser formados através de reações entre fragmentos das moléculas BCl_3 e as de O_2 vibracionalmente excitadas. Neste caso, a ativação vibracional das espécies O_2 corresponderia ao mencionado estágio intermediário. Vários outros trabalhos sobre estimulação de processos químicos em misturas gasosas contendo BCl_3 apenas com intensa radiação IV ou mediante a combinação desta com luz UV tem sido realizados. Karlov (29) - relata-nos as reações induzidas em misturas de BCl_3 e C_2H_2 (este gás transparente à radiação em $10,6 \mu\text{m}$) pela radiação de um laser CO_2 . É sabido que os gases em questão reagem apenas quando aquecidos a 200°C em presença de calomelano como catalisador fornecendo um produto de adição ($\text{HCl}=\text{CHBCl}_2$). Como tivemos oportunidade de nos referir (vide Capítulo I), Karlov (29) afirma haver induzido, em misturas de BCl_3 e C_2H_2 , com pressão total variando de 15 a 50 torr, reações químicas com laser CO_2 pulsado (pulsos com duração de 10 μseg e energia de 2J e com 0,5 μseg e energia de 0,5J ambos à frequência de repetição de 1,5Hz) as quais originam um produto de substituição ($\text{HC}\equiv\text{CBCl}_2$) e HCl , fato este deduzido apenas a partir da estequiometria da reação (1 mol de BCl_3 consome 1,65 moles de C_2H_2). Por outro lado, se idêntico sistema reagente é irradiado com um feixe de luz de um laser CO_2 contínuo com elevada potência (50W) ocorre formação de um precipitado, pois a radiação aquece a mistura a elevadas temperaturas decompondo as moléculas de C_2H_2 . O mesmo resultado, segundo o autor (29), é conseguido na pirólise da mistura a $600\text{-}700^\circ\text{C}$ e na sua irradiação com ondas, muito intensas, na região de radio-frequência. No trabalho é ainda mencionado que a radiação de um laser contínuo de baixa potência (10W) não causa alterações no sistema sob enfoque. O mesmo autor relata uma comparação entre as reações térmicas de BCl_3 e vapor de benzeno a temperaturas superiores a 600°C em presença de paládio como catalisador e a induzida pela radiação de um laser CO_2 pulsado durante 10 minutos tendo sido, em ambos os experimentos, encontrados os produtos HCl e $\text{C}_6\text{H}_5\text{-BCl}_2$. Cabe-nos dizer, entretanto, que os resultados constantes nos trabalhos a que nos referimos são altamente questionáveis, dada a completa - sonegação de informações essenciais (dados cinéticos, espectros IV, etc.) - a uma análise mais elucidativa dos mesmos, de modo que duvidamos seriamente, em que pese à capacidade científica e experiência profissional do autor, da lisura com que estes trabalhos foram conduzidos. Rockwood e Rabideau (30,31) apresentam uma série de experimentos nos quais é investigada a fotoquímica de

BCl_3 puro e em presença de vários receptores de radicais (C_2H_4 , C_2H_2 , cis-buteno 2 e O_2) sob influência de ambas, fontes convencionais de radiação - (lâmpadas com D_2 , com vapor de I_2 e com xenônio) e luz IV de um laser CO_2 pulsado de baixa densidade de potência (10^5W/cm^2). Uma análise do primeiro experimento nos revela que, durante a irradiação de BCl_3 puro (pressão: 4 torr) com luz contínua de uma lâmpada com D_2 (potência: 1kW) durante uma hora existe produção de radicais livres (provavelmente BCl_2 e Cl) posto - que a irradiação é acompanhada de um aumento da transmitância da cela que contém a amostra. Contudo, BCl_3 permanece inalterado dada a recombinação - dos radicais produzidos no ato fotolítico. Nos demais experimentos, uma das intenções dos autores foi examinar, a exemplo do que seria mais tarde feito por Ambartzumian e col. (28), a ação sequestradora de algumas substâncias para com os radicais mencionados. Com esta finalidade, foi irradiado um sistema contendo BCl_3 e C_2H_4 (as condições experimentais estão indicadas na Tab. III-1.1) com a luz de uma lâmpada a deutério, após o que foi observada a formação de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$. Em outro experimento, procurou-se induzir reações entre BCl_3 e O_2 com radiação pulsada de uma lâmpada de xenônio, ao fim do qual dois produtos foram observados por espectrofotometria IV: o gás $(\text{BOCl})_3$ e um material sólido não identificado, adsorvido internamente à cela de reação. Esta última substância poderia, segundo os autores (31), ser proveniente da reação entre $(\text{BOCl})_3$ e H_2O adsorvida nas paredes internas do vaso de reação. Nenhum processo químico pôde ser induzido nessa mistura apenas com a radiação, não focalizada, de um laser CO_2 pulsado de baixa potência não sendo, além disso, observada qualquer luminescência visível. Num trabalho seguinte, 6 torr de BCl_3 reagiu completamente com O_2 em excesso, após 15 pulsos de radiação UV da lâmpada anteriormente usada, através de um processo que não corresponde a uma reação em cadeia, visto que, uma vez cessada a radiação, a mistura permaneceu inalterada por, no mínimo, 24 horas. A etapa seguinte no trabalho consistiu no estudo das reações induzidas em misturas de BCl_3 e O_2 com outras pressões devido à irradiação, não perfeitamente sincronizada (o pulso do laser foi engatilhado 200nseg antes que o da luz UV atingisse o máximo), da mesma com pulsos de um laser CO_2 e de uma lâmpada de xenônio, cuja radiação UV era filtrada por uma jaqueta - contendo 600 torr de BCl_3 em torno da cela de reação. A conclusão (31) é que esta excitação em duas etapas leva a um processo de separação isotópica mais eficiente que a excitação de idêntico sistema, em um só estágio, - apenas com luz UV filtrada. Na procura de um melhor agente receptor para os radicais produzidos na fotólise das espécies BCl_3 , foram ainda empregados C_2H_2 e cis buteno 2. Enquanto a primeira substância reagiu espontaneamente com BCl_3 à temperatura ambiente produzindo um sólido branco, não identificado, com elevada pressão de vapor, fato este que impossibilitou o prosseguimento do estudo, o composto cis buteno 2 forma com BCl_3 excitado, quer

por radiação de um laser, quer por radiação UV, ambas isoladamente, uma substância escura, na fase líquida, que também carece de identificação. Na verdade, o que se pode notar nos trabalhos publicados, é que relativamente pouca atenção tem sido dada à parte química das reações induzidas por radiação de um laser em misturas contendo BCl_3 , pois que na maioria dos experimentos os autores se preocupam de modo especial com os meios mais adequados à separação dos isótopos ^{11}B e ^{10}B , embora através de métodos fotoquímicos, e com a física associada aos processos. Entretanto, este fato não deve ser levado por nós como motivo suficiente para que nós esquivemos de abordar assuntos mais importantes relativos a cada um dos experimentos conduzidos sobre o tema em questão. Exceto nos experimentos de Ambartzumyan e col. (26,28,32) quando o enfoque especial é na procura de um melhor sequestrador de radicais que possibilite maior eficiência e maior seletividade na conversão das moléculas BCl_3 isotopicamente excitadas, todos os demais fazem, a par da idéia central do trabalho, uma leve abordagem sobre a química dos processos observados. De fato, aqueles autores (26,28,32), talvez devido à suas formações de físicos (e sem que isto signifique necessariamente uma crítica) não se preocupam, com raras exceções (11), em apresentar e discutir aspectos de maior relevo químico, como por exemplo, análise e identificação dos produtos formados, cinética e mecanismos de reação, etc. A nosso ver, torna-se impraticável, nesta tese - uma comparação, mesmo que supérflua, entre os resultados experimentais de todos os trabalhos por nós catalogados (Tab. III-1.1), dada a situação peculiar de cada um deles, referente a: a) natureza dos agentes receptores de radicais; b) pressões parciais nas misturas utilizadas; c) fontes de excitação; d) tipos, frequências e intensidades das radiações de excitação; e) número e duração dos pulsos de excitação; f) tempo de irradiação, etc., de modo que nos cabe apenas relatar, sucintamente, os aspectos mais importantes de cada um deles. Ambartzumyan e col. (28,32), com o objetivo primordial de investigar a separação dos isótopos ^{11}B e ^{10}B induziram reações químicas entre as espécies $^{11}\text{BCl}_3$ e $^{10}\text{BCl}_3$ vibracionalmente excitadas e alguns receptores de radicais, entre eles ar seco (isto é, misturas de O_2 e N_2 na proporção 1/4), C_2D_2 , NO , H_2 , HBr e O_2 sob várias condições experimentais, ou seja, alterando: a) as pressões parciais dos componentes das misturas; b) o tempo de irradiação e c) a linha de excitação (foram empregadas as linhas P(32) em $929,02\text{ cm}^{-1}$ e R(30) em $982,08\text{ cm}^{-1}$ para a excitação vibracional, respectivamente, de $^{11}\text{BCl}_3$ e $^{10}\text{BCl}_3$). Os resultados obtidos (28,32) permitiram aos autores concluir, entre outras coisas, que: a) ar seco atua também como um gás tampão impedindo o aquecimento excessivo de BCl_3 pois aumenta a capacidade calorífica do meio (28); b) o processo de conversão das espécies isotopicamente excitadas foi mais eficiente nas misturas de BCl_3 com O_2 , cada pulso de luz convertendo de 15 a 20% da espécie excitada, não importando se ela contém o isótopo ^{11}B ou ^{10}B ; c) a maior seletividade do processo foi observada nas misturas em que HBr estava presen-

Tabela III-1.1 Fotoquímica em misturas gasosas contendo BCl_3

Receptor	P(receptor) torr	$\text{P}(\text{BCl}_3)$ torr	Fonte de excitação	ν cm^{-1}	I (radiação)	Nº de pulsos	t (pulso)	t (irradiação)	Produtos finais	Ref.
O_2/N_2	20	4	CO_2 p. [*]	var.	1,5J/p	?	150 nseg	?	?	11
O_2/N_2	idem	idem	idem	var.	idem	?	idem	?	?	11
O_2	2	var.	idem	945,99	?	?	80 nseg	?	?	12
H_2	380	380	idem	?	90W/cm ²	?	50 nseg	?	?	15
H_2	idem	idem	idem	?	100W/cm ²	?	idem	?	?	15
H_2	724	36	idem	944,21	600W/p	?	30 nseg	?	HCl, hidretos de boro	24
N_2F_4	114	114	CO_2 cw [†]	idem	50W	-----	-----	<0,5 seg	BF_3, N_2 , fluoretos de cloro	25
SiH_4	112	112	idem	idem	40W	-----	-----	idem	$\text{BHC}_2, \text{SiH}_3\text{Cl}, \text{B}_2\text{H}_6$	25
O_2/N_2	20	4	CO_2 p.	938,71	5MW	?	100 nseg	?	?	26
O_2/N_2	idem	idem	idem	978,49	idem	?	idem	?	?	26
O_2	var.	var.	idem	945,99	?	?	80 nseg	?	?	27
C_2D_2	2,3	0,88	idem	982,08	2J/p	?	90 nseg	30 min	?	28
HBr	idem	idem	idem	idem	idem	?	idem	idem	?	28
NO	idem	idem	idem	idem	idem	?	idem	idem	?	28
H_2	idem	idem	idem	idem	idem	?	idem	idem	?	28
ar	var.	var.	idem	929,02	idem	?	idem	idem	?	28
ar	idem	idem	idem	982,08	idem	?	idem	idem	?	28
ar	idem	0,44	idem	var.	idem	?	idem	idem	?	28
ar	idem	1	idem	?	idem	?	idem	60 min	?	28
ar seco	10,5	0,44	idem	982,08	idem	?	idem	?	?	28
ar seco	idem	idem	idem	929,02	idem	?	idem	?	?	28
O_2	2,3	0,88	idem	982,08	idem	?	idem	30 min	B_2O_3	28
C_2H_2	var.	var.	idem	944,21	var.	?	var.	?	HC_2BCl_2	29
C_2H_2	idem	idem	CO_2 cw	idem	idem	-----	-----	?	?	29
C_6H_6	?	?	CO_2 p.	idem	1J/p	?	10 μ seg	10 min	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$	29
C_2H_4	23	40	D_2 cw [§]	?	1kW	-----	-----	2 min	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (1%)	30
C_2H_4	idem	idem	I_2 cw ^F	48520	?	-----	-----	?	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (1%)	30

Tabela III-1.1 cont.

Receptor	P(receptor) torr	P(BCl ₃) torr	Fonte de excitação	ν cm ⁻¹	I(radiação)	Nº de pulsos	t(pulso)	t(irradiação)	Produtos finais	Ref.
C ₂ H ₂	?	?	-----	-----	-----	-----	-----	-----	sólido branco volátil	30
buteno 2	?	?	±CO ₂ p.	944,21	10 ⁵ W/cm ²	?	1,5 useg	?	líquido escuro	30
buteno 2	?	?	?	?	?	?	?	?	líquido escuro	30
O ₂	?	6	L Xe p. ⁸	48170	0,1 J/p	15	250 useg	-----	?	30
O ₂	6	3	idem	idem	idem	3	idem	-----	(BOCl) ₃ , sólido branco	30
O ₂	?	?	±CO ₂ p.	944,21	10 ⁵ W/cm ²	?	1,5 useg	-----	?	30
O ₂	12	6	L Xe p.	48170	0,1 J/p	10	250 useg	-----	(BOCl) ₃ , sólido branco	30
O ₂	idem	idem	dupla**	dupla	dupla	10	var.	-----	idem	30
O ₂	20	var.	idem	idem	idem	5	idem	-----	?	30
O ₂	idem	0,44	±CO ₂ p.	?	var.	?	90 nseg	60 min	B ₂ O ₃	32
IBr	?	?	idem	?	idem	?	idem	?	?	32
ar	11	0,44	idem	?	idem	?	idem	?	?	32
H ₂ S	4	2	idem	982,13	3,3x10 ⁵ W	18000	300 nseg	300 min	HCl, HSBCl ₂ , (HS) ₂ BCl	33
H ₂ S	10	idem	idem	947,75	idem	36000	idem	600 min	HCl, HSBCl ₂	33
H ₂ S	2	2	idem	idem	idem	idem	idem	idem	HCl, sólido não volátil	33
H ₂ S	?	idem	±CO ₂ cw	idem	2W	-----	-----	?	?	33
D ₂ S	10	idem	±CO ₂ p.	idem	3,3x10 ⁵ W	36000	300 nseg	600 min	DCl, DSBCl ₂	33
H ₂	var.	var.	idem	944,21	var.	var.	200 nseg	?	HCl, BHC1 ₂	34
H ₂ S	20	var.	idem	idem	7,5x10 ⁶ W	?	idem	?	?	35
H ₂ S	var.	20	idem	idem	idem	?	idem	?	BSCl ₂	35
H ₂ S	20	20	idem	idem	idem	?	idem	?	?	35
H ₂ S	20	20	idem	idem	idem	?	idem	?	?	35
H ₂	2,4	0,6	idem	idem	5x10 ⁶ W	var.	idem	?	HCl, BHC1 ₂	36
CF ₄	?	?	idem	idem	idem	?	idem	?	CF _n Cl _{4-n} (0<n<4), BF ₃ , BF ₂ Cl	36
SF ₆	?	?	idem	idem	idem	?	idem	?	BF ₃ , BF ₂ Cl, cloratos de enxofre	36
H ₂ /Ti	20	10	idem	947,75	7W	27000	250 nseg	90 min	?	38
H ₂ /Ti	25	13	idem	idem	10 ⁶ W/cm ²	360	idem	-----	HCl, B ₂ H ₂ Cl ₄	39

Tabela III-1.1 cont.

Receptor	P(receptor) torr	P(BCl ₃) torr	Fonte de excitação	ν cm ⁻¹	I(radiação) 10 ⁶ W/cm ²	Nº de pulsos	t(pulso)	t(irradiação)	Produtos finais	Ref.
H ₂ /Pb	25	13	λCO ₂ P.	947,75*	10 ⁶ W/cm ²	360	250 nseg	-----	HCl, B ₂ Cl ₄	39
H ₂ /Ti	idem	idem	idem	idem	idem	180	idem	-----	HCl, B ₂ H ₂ Cl ₄	39
H ₂ /Pb	idem	idem	idem	idem	idem	idem	idem	-----	HCl, B ₂ Cl ₄	39
H ₂	var.	var.	idem	944,21	0,7J/p	300	200 nseg	10 min	HCl, CO, BHCl ₂	40
C ₂ Cl ₄	?	idem	λCO ₂ CW	?	6W	-----	-----	?	C ₂ Cl ₆	41
BMe ₃	30	60	idem	?	var.	-----	-----	30 seg	MeBCl ₂	42
SIF ₄	100	100	λCO ₂ P.	?	25W	?	0,03 seg	?	?	44
H ₂	380	380	idem	?	idem	?	0,07 seg	?	?	44
SIF ₄	230	380	idem	?	360W/cm ²	?	0,33 seg	?	?	44

* laser de CO₂ pulsado+ laser de CO₂ contínuo

§ lâmpada de deutério

£ lâmpada de iodo

& lâmpada de xenônio

** excitação dupla realizada com um laser CO₂ e com uma lâmpada de xenônio, ambos pulsados

te (28); d) nas misturas de BCl_3 e O_2 não são formados novos produtos gasosos mas a exposição prolongada (1 hora ou mais) das mesmas à luz do laser origina um sólido branco depositado nas paredes da cela de reação adjacentes à zona focal de reação, identificado posteriormente como B_2O_3 (28); e) a dissociação de BCl_3 em presença dos receptores de radicais constitui-se num processo reversível, não sendo observada perda de BCl_3 mesmo após várias horas de irradiação. No caso específico do receptor HBr , aproximadamente 30 minutos após a excitação, as concentrações finais de $^{11}\text{BCl}_3$ e de $^{10}\text{BCl}_3$ retornaram a seus valores iniciais (32) e f) enquanto o número de moléculas de BCl_3 que reagem diminui com o aumento de concentração de O_2 , o qual atua também como um tampão, a seletividade do processo de separação isotópica aumenta monotonicamente o que nos dá uma idéia do papel exercido pela pressão do agente receptor nos processos de relaxação vibracional e de aquecimento térmico (32). Freund e Ritter (33) submeteram misturas de BCl_3 e H_2S (e D_2S) à radiação IV de um laser TEA adotando as seguintes condições: a) pressão de BCl_3 fixa (2 torr) e de H_2S (ou D_2S) variável (2 a 40 torr); b) duas linhas de excitação, a saber, P(16) em $10,55 \mu\text{m}$ e R(30) em $10,18 \mu\text{m}$; c) 10 horas de irradiação com a luz correspondente à linha P(16) e 5 horas com aquela associada à linha R(30). Dos resultados experimentais obtidos foi concluído que: a) as moléculas de BCl_3 seletivamente excitadas não constituem o único composto de boro participando das reações isotopicamente seletivas, pois a substância HSBCl_2 (ou DSBCl_2) absorvem na mesma região espectral que o reagente BCl_3 sendo, portanto, muito provável que também sejam excitadas pela radiação do laser; b) as irradiações com as linhas P(16) e R(30) quase certamente dão origem a diferentes mecanismos de reações, pois, além de outras anomalias, nos experimentos com R(30) formou-se adicionalmente a substância $(\text{HS})_2\text{BCl}$ não observada nas irradiações com a linha P(16); c) as reações induzidas pelas radiações de um laser pulsado são diferentes daquelas ocasionadas pela correspondente à linha P(16) de um laser contínuo (2W de potência) ou à temperatura ambiente, donde se descarta a possibilidade de uma rota térmica às primeiras; d) nos experimentos conduzidos com a linha P(16) a estequiometria da reação é de 1 mol de BCl_3 para 2 de H_2S originando 2,5 a 3 moles de HCl sendo, ainda, altamente provável que esta relação seja diferente nas reações que procedem com a linha R(30) ou com D_2S . Em Los Alamos, Rockwood e col. (34-36) levaram a efeito uma série de trabalhos que representam uma continuidade e aperfeiçoamento, não só relativo à parte experimental, mas também à teoria, dos experimentos iniciados por Rockwood e Rabideau (30,31). Em um deles (34) os autores sintetizaram, via laser, a substância BHCl_2 irradiando misturas gasosas estequiométricas de BCl_3 e H_2 com pulsos focalizados de luz em $10,6 \mu\text{m}$ de um laser CO_2 . A concentração do produto referido é analisada em termos de três fatores: a) pressão total das misturas; b) número de pulsos e c) fluência dos pulsos de luz. BHCl_2 e HCl são os únicos produtos da reação que exhibe eleva-

do rendimento quântico (≈ 122 fótons/molécula BHCl_2), tornando-se esta maior a medida em que aumentam os valores das variáveis mencionadas. Os resultados mostram que a reação é iniciada, pelo menos em parte, por dissociação não térmica das espécies BCl_3 as quais absorvem um número de fótons (≈ 43) suficiente para originar os fragmentos BCl_2 e Cl que dão início a um processo em cadeia. Os dados experimentais deste trabalho foram criteriosamente analisados por Kivel (37) em termos de um modelo envolvendo um mecanismo que postula a existência de colisões binárias para a reação $\text{BCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{BHCl}_2 + \text{HCl}$. Este modelo admite que a troca de átomos ocorre durante colisões e utiliza a velocidade já determinada para a reação $\text{H}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$ para explicar os resultados de Rockwood e Hudson (34). O trabalho de Kivel (37) fornece também uma explicação qualitativa para a dependência da quantidade de BHCl_2 com a fluência da radiação e com a pressão inicial do sistema reagente. Em outro estudo, Rockwood (35) analisa a quimiluminescência que acompanha a irradiação de misturas gasosas contendo BCl_3 e H_2S , a qual havia sido detectada anteriormente por Freund e Ritter (33), com pulsos de luz focalizada em $10,6\mu\text{m}$ proveniente de um laser CO_2 . Foi notado um espectro de emissão visível estritamente vinculado à potência da radiação e consistindo de duas componentes distintas, uma delas observada apenas quando da irradiação de misturas e outra também detectada durante os experimentos de BCl_3 puro. A coloração da primeira componente poderia ser alterada do amarelo ao vermelho unicamente através de mudanças nas pressões dos gases e/ou na potência da radiação. Nos experimentos com elevadas pressões de BCl_3 e/ou altas potências, predomina a emissão amarela, que aparece num intervalo de tempo pequeno, insuficiente para que ocorram colisões intermoleculares. Esta emissão pode ser, então, provavelmente atribuída a um processo unimolecular correspondente à dissociação multifotônica das espécies BCl_3 nos radicais BCl_2 e Cl . A componente vermelha da emissão, que surge quando se empregam elevadas pressões de H_2S e baixas potências de radiação, é devida às reações químicas quando os fragmentos mencionados reagem com H_2S , antes de sofrerem recombinações, formando BSCl_2 no estado excitado e cujo decaimento deve originar a emissão referida. Conforme mencionamos, esta também é favorecida quando são empregadas radiações de baixa potência porque em tais condições ocorre um decréscimo das quantidades de BCl_2 e Cl . O autor aponta que o processo não linear relativo às absorções multifotônicas não pode ser, de per si, o responsável exclusivo pela componente amarela da emissão, dada a existência de um limiar que mostra uma dependência da mesma com as pressões e que pode ser interpretado como desativação colisional das moléculas BCl_3 vibracionalmente excitadas. Lyman e Rockwood (36) investigaram o enriquecimento isotópico do elemento boro ocasionado pela absorção de muitos fótons, em pulsos de radiação IV, por moléculas BCl_3 isotopicamente ativadas em misturas de composição fixa com H_2 , observando como únicos produtos BHCl_2 e HCl detectados anteriormente em ou-

tros experimentos. Além do receptor H_2 foram ainda empregados SF_6 e CF_4 os quais, reagindo com os fragmentos de dissociação das espécies BCl_3 , originam freons (de fórmula geral CF_nCl_{4-n} onde $0 < n \leq 4$), BF_3 , BF_2Cl e fluoretos de enxofre. Embora nenhuma análise mais cuidadosa tenha sido realizada a respeito das reações em que são formados os produtos acima, podemos notar que os resultados não são fáceis de serem interpretados visto que, no caso do receptor SF_6 , suas moléculas além de absorverem a radiação em $10,6 \mu m$ requerem, inclusive, menor energia para serem dissociadas (por exemplo, são necessários ≈ 40 fótons de mesma energia para ocasionar a ruptura da ligação F_5S-F) donde seria preciso um melhor conhecimento das pressões parciais dos componentes das misturas gasosas para que pudessem ser melhor estudados os processos de transferência intermolecular de energia entre os vários estados vibracionais. Lin e col. (38,39) examinaram experimentalmente, pela primeira vez, os efeitos de catalisadores metálicos em processos de separação isotópica induzidos pela radiação IV de um laser CO_2 pulsado. Em um dos trabalhos (38), foram empregadas misturas gasosas de BCl_3 e H_2 (na proporção 1/2) em presença de pequena quantidade (1g) de titânio em pó (o qual quimissorve fortemente hidrogênio molecular) e irradiadas com luz IV não focalizada, com densidade de potência da ordem de MW/cm^2 . Três foram os principais fatos observados: a) o metal melhora visivelmente o processo de separação isotópica; b) tal eficiência é função da natureza e granulação do sólido e c) a estrutura deste não mostrou qualquer alteração quando analisada por difração de raios X. Em experimentos posteriores (39), além do titânio foi também utilizado o chumbo (que interage com hidrogênio molecular mediante fisissorção) e a radiação focalizada de modo a fornecer, na região focal, uma intensidade da ordem de GW/cm^2 . A análise dos produtos de reação e do gás BCl_3 residual por espectrofotometria IV e espectrometria de massas permitiu aos autores concluir que: a) no sistema irradiado contendo titânio formam-se exclusivamente os produtos HCl e $B_2H_2Cl_4$, a diferença sendo atribuída à atuação e natureza dos catalisadores; b) é possível que os isótopos ^{11}B sejam absorvidos ou sofram difusão nos catalisadores, fato este a ser confirmado futuramente mediante análise dos metais com espectroscopia fotoeletrônica e c) embora o enriquecimento isotópico não tenha sido observado nos produtos de reação, o gás residual exibiu um aumento de 17% em termos da concentração de $^{10}BCl_3$. Apesar dos fatos mencionados não serem absolutamente conclusivos de modo a nos possibilitar a proposição de um mecanismo global de atuação de um catalisador neste processo, sendo necessário mais experimentos e análise mais cuidadosa e completa das espécies nas fases gasosa e sólida, sugerimos que o metal atua como catalisador seletivo para as espécies isotopicamente ativadas ao mesmo tempo em que adsorve os radicais produzidos na fotólise das moléculas BCl_3 e/ou nas reações entre os fragmentos de dissociação de BCl_3 e H_2 . Estudos espectroscópicos de Tanton e col. (40) em misturas gasosas de BCl_3 e

H_2 irradiadas com pulsos de luz IV de um laser CO_2 , mediante um espectrofotômetro IV com transformada de Fourier, demonstram que a substância foscênio - (que figura como impureza habitual nas amostras de BCl_3 adquiridas comercialmente) inibe a formação de $BHCl_2$, pois que as moléculas de H_2 aparentemente - atuam como intermediárias no processo de transferência de energia das espécies BCl_3 vibracionalmente excitadas para as de $COCl_2$ as quais, em consequência, produzem principalmente CO. O espectro de emissão da mistura irradiada revela, ainda, uma série de bandas características da molécula C_2 e do radical BO o que vem mais uma vez comprovar os efeitos danosos exercidos por $COCl_2$ e alertar os pesquisadores no campo para com os cuidados que devem ser tomados em relação à pureza dos reagentes utilizados neste tipo de trabalho. Em experimentos recentes, Bachmann e col. (41,42) descrevem outras reações químicas induzidas pela radiação IV de um laser envolvendo a participação de BCl_3 . No primeiro (41), é relatada a trimerização de tetracloroetileno sensibilizada por BCl_3 , quando foram obtidas grandes quantidades do produto (88%) mediante a irradiação de uma mistura de BCl_3 e C_2Cl_4 , em altas pressões (150 a 200 torr), com luz IV de um laser CO_2 contínuo de baixa potência (6W), havendo perda mínima de BCl_3 . Com a intenção de descartar a possibilidade da ocorrência de efeitos térmicos (que existiriam se BCl_3 atuasse como um banho de calor) foram irradiadas misturas de SF_6 (o qual absorve a radiação do laser melhor que BCl_3) e C_2Cl_4 em condições experimentais idênticas às do sistema anterior, não sendo observadas quaisquer reações. Outro teste realizado envolveu misturas de BCl_3 , O_2 e C_2Cl_4 também submetidas à irradiação nas mesmas condições experimentais que as anteriores quando se observou CO como principal produto, ao lado de quantidades menores de C_6Cl_6 e CCl_4 . Em base a estes dados, os autores concluíram que a conversão de C_2Cl_4 , principalmente, em C_2Cl_6 na presença de espécies BCl_3 vibracionalmente excitadas se constitui numa reação laser-específica que não pode se explicada através de um processo puramente térmico. No segundo (42), foi investigada a reação entre BCl_3 e $B(CH_3)_3$ (2/1, pressão total de 90 torr), induzida pela radiação IV de um laser contínuo com potência variando de 3 a 6W durante 30 seg. Segundo os autores, o único produto formado, CH_3BCl_2 - que também absorve na frequência de excitação, resulta de reações não térmicas nas quais seguramente participam espécies BCl_3 excitadas pelo feixe de luz, sendo observado, além disso, maior eficiência no processo quando são isotopicamente ativadas as moléculas $^{11}BCl_3$. Adamova e col. (43) do P.N. Lebedev Institute da Academia Soviética de Ciências estudaram a luminescência visível observada quando misturas gasosas de BCl_3 e SiF_4 e BCl_3 e H_2 eram iluminadas com radiação de um laser CO_2 , assunto este investigado anteriormente, em ambos, gases puros (44) e sistemas análogos (45,46) por outros membros daquela instituição. Segundo os autores, o aparecimento da luminescência simultânea com o início das reações químicas (que formam BCl_2F e SiF_3Cl na primeira mistura e HCl e $BHCl_2$ na segunda) indica que a emissão observada não está

relacionada ao mecanismo de população dos níveis vibracionais moleculares excitados das espécies BCl_3 .

A interação entre moléculas de etileno, puro ou em misturas, na fase gasosa e um intenso campo de radiação IV gerado por um laser CO_2 tem sido investigado sob três aspectos distintos, quais sejam: a) estudos sobre luminescência (que ocorre nas regiões visível e infravermelha do espectro) que acompanha a fotólise de amostras gasosas e sobre a dinâmica dos processos de transferência de energia V/V e V-T/R (4,5,13,47-56); b) estudos sobre fotopirólise e fotopolimerização com particular ênfase à análise quali e quantitativa dos produtos obtidos (4,5,57-67) e c) estudos sobre reações químicas induzidas em sistemas gasosos contendo C_2H_4 e nos quais apenas as moléculas deste gás absorvem a radiação (68-72). Torna-se, entretanto, necessário informar que há uma série interessante de reações químicas entre etileno e substâncias produzidas mediante a evaporação seletiva de compostos sólidos através da irradiação dos mesmos com pulsos de luz focalizada na superfície do alvo e proveniente de um laser de rubi (73-78). Em um estudo preliminar, Bordé e col. (4) irradiaram etileno puro, a várias pressões, com luz em $10,591 \mu\text{m}$ de um laser CO_2 contínuo operando à potência de 150 W. A análise espectral da luminescência observada, de cor amarelo avermelhada, revelou tão somente um espectro contínuo, cuja origem está vinculada à rápida decomposição do gás em produtos ricos em carbono e em alcatrão, ambos resultantes de possíveis reações de polimerização ensejadas por radicais livres formados durante a pirólise. A identificação dos produtos mencionados foi conduzida, em uma etapa posterior, por Cohen e col. (5) que, reproduzindo o trabalho em condições experimentais quase análogas às anteriores (empregando neste caso radiação focalizada, durante 1 minuto, de um laser com 100 W de potência), concluíram: a) a pressões inferiores a 120 torr não se observa emissão visível e/ou decomposição da amostra gasosa; b) a pressões entre 120 e 200 torr a decomposição do gás (em H_2 , C_2H_2 , C_6H_6 , CH_4 e butadieno) não é acompanhada de emissão intensa; c) a pressões superiores a 200 torr, a amostra exhibe luminescência muito intensa, de mesma coloração que aquela observada no experimento precedente, junto com o aparecimento de alcatrão (este, segundo os autores, devido à polimerização de acetileno produzido durante a irradiação) e de produtos já referidos. A análise do alcatrão (que também absorve a radiação do laser tornando-se incandescente) revelou que o mesmo é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos, principalmente fenantreno, fenilantraceno e pireno. Estes resultados estão de acordo com os obtidos durante a pirólise térmica do reagente sob enfoque. Nos trabalhos seguintes (47-53), os autores se preocupam em analisar, às vezes detalhadamente, a dinâmica e mecanismos dos processos de relaxação bem como o espectro da emissão detectada por ocasião da fotólise das moléculas de etileno. Nesta linha de ação, Ronn (47) excitou, com radiação de um laser CO_2

contínuo (50W de potência) a banda fundamental ν_7 das espécies C_2H_4 (à pressão de 50 torr) estimando o tempo gasto para que as moléculas ativadas se distribuam, mediante colisões termalizantes, em todos os estados rotacionais do modo excitado e o tempo de relaxação vibracional entre, respectivamente, 0,1 e 10 μ seg e 0,1 e 10 mseg. Yuan e col. (48-50) visaram estudar, de modo especial, a dinâmica dos processos de transferência de energia V/V e V-T/R e dos mecanismos de desativação colisional das espécies C_2H_4 seletivamente excitadas em misturas gasosas com CH_4 , C_2H_6 , gases nobres (He, Ne, Ar, Kr, Xe) e moléculas diatômicas leves (H_2 , D_2 , N_2 e O_2). Para isto, procederam à excitação seletiva do modo normal ν_7 das espécies C_2H_4 com várias linhas do ramo P (P(14) a P(26) com exceção de P(22) e P(24)) associado à transição $00^0_1 - 10^0_0$ de um laser CO_2 pulsado com baixa energia (1mJ/pulso) monitorando a fluorescência das bandas de combinação $\nu_7 + \nu_8$ e $\nu_6 + \nu_{10}$ (48,49) ou utilizando a técnica de dupla ressonância (50). A velocidade da transferência de energia V-T/R foi avaliada em $\approx 7,23 \text{ torr}^{-1} \text{ mseg}^{-1}$ e verificado serem as moléculas de etano os mais eficientes parceiros de colisão, o que certamente significa uma transferência quase ressonante de energia entre as espécies C_2H_4 e C_2H_6 . Os pesquisadores do grupo chefiado pelo Prof. Letokhov (13,51-53) conduziram uma série de estudos sobre as propriedades da excitação ressonante, através da radiação IV de um laser CO_2 de elevada intensidade, que causa luminescência. Nestes experimentos foi utilizado o gás C_2H_4 , em baixa pressão, puro (13,51-53) ou misturado a gases leves (53) (H_2 , D_2 , He, Ar, Xe) submetido a pulsos de radiação focalizada, com intensidade extremamente elevada (10^9 a 10^{10} W/cm^2) na região focal, de modo a proporcionar dissociação molecular. Os resultados experimentais possibilitaram aos autores concluir que: a) o ramo Q da banda fundamental ν_7 excitada é extremamente eficiente com respeito à luminescência produzida simultaneamente com o pulso do laser (51); b) a emissão observada (que ocorre na região visível do espectro ótico) é devida ao decaimento ($d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$) dos radicais C_2 eletronicamente excitados e produzidos mediante dissociação molecular, não colisional, quando apenas a ligação interatômica mais estável (C=C) é preservada durante a fotólise (13); c) a concentração dos fragmentos C_2 (produto principal da fotólise) formados no estado eletrônico fundamental ($a^3\Pi_u$) é cerca de 5×10^2 vezes maior que a da espécie excitada e, relativamente à concentração inicial do reagente e dependendo da potência da radiação, representa perto de 0,1 a 10% do número total de moléculas iniciais (52). Isto foi comprovado pela excitação eletrônica dos radicais C_2 mediante a radiação de um laser de corante cuja frequência é sintonizada com a da transição (0,0) da banda $a^3\Pi_u - d^3\Pi_g$ quando foi observado um aumento drástico na intensidade da luminescência (a amplitude do sinal aumenta de 40 a 100 vezes). Em outra investigação experimental sobre o assunto em pauta, Avatkov e col. (53) mostraram que: a) de acordo com a referência 13, a luminescência provém dos ra

dicais C_2 eletronicamente excitados; b) a adição de gases leves acarreta um aumento na intensidade da emissão, seja porque as colisões intermoleculares predispõem as moléculas de etileno em níveis rotacionais ressonantes com a frequência do campo, seja porque a relaxação rotacional dos estados intermediários vibracionalmente excitados pode levar à melhoria na compensação da anarmonicidade quando a molécula adquire energia do campo, de modo a proporcionar novos canais de excitação. Evidentemente, existe um limiar de pressão para o gás "tampão" acima do qual os mecanismos de relaxação V/T e V/R se tornam mais efetivos quando, então, se inicia o decréscimo no sinal da emissão; c) a irradiação de etileno puro durante 1 hora por um campo de intensidade igual a 10^{10} W/cm^2 na região focal leva à dissociação das moléculas daquele gás com a subsequente formação de C_2H_2 , C_2H_6 e penteno 1, produtos estes que diferem consideravelmente dos obtidos durante os experimentos com radiação infravermelha de um laser contínuo operando à potência de 100W, nos quais além das substâncias mencionadas também são produzidos CH_4 e C_4H_6 (5,57). Os resultados permitiram aos autores concluir ainda que o mais importante canal de formação de acetileno corresponde a um processo não colisional, isto é, o mesmo depende diretamente da influência do campo que provoca a remoção de dois átomos de hidrogênio de cada uma das espécies C_2H_4 que interage com a radiação, seguida da formação de uma ligação tripla (53) e d) o limiar de intensidade do campo, para a dissociação molecular, é cerca de 700 W/cm^2 suficientemente elevada para mostrar que as espécies C_2H_4 não podem ser dissociadas por feixes não focalizados. Dois outros estudos sobre o assunto aqui tratado foram realizados. Em um deles, Orr (54) irradiou uma mistura de SF_6 e C_2H_4 com luz correspondente à linha P(20) de um laser CO_2 TEA pulsado e monitorando a luminescência visível, concluiu que o espectro de emissão é, predominantemente, devido às espécies CH e C_2 , embora a mesma não tenha sido detectada em experimentos envolvendo os gases isolados. Dado que as moléculas SF_6 exibem um coeficiente de absorção muito maior que as de C_2H_4 pela radiação empregada, o fenômeno foi interpretado como sendo devido à excitação preferencial das espécies SF_6 (que atuam, na verdade, como sensibilizadores das reações) a estados vibracionais altamente energéticos seguida de transferência de energia, mediante colisões, às moléculas da olefina, as quais se dissociam. Em outro, Hall e col. (55) investigaram o mecanismo da produção dos radicais C_2 no estado eletrônico fundamental ($a^3 \Pi_u$) gerados na fotólise IV de uma amostra de etileno gasoso contendo 97,2% de moléculas $^{12}CH_2$ $^{13}CH_2$ em função da pressão inicial do reagente. As quantidades relativas dos produtos $^{13,13}C_2$, $^{12,13}C_2$ e $^{12,12}C_2$ (cujas concentrações foram determinadas por integração das intensidades da transição $(1 - 0)$ induzida por um laser sonda de corante bombeado por um de nitrogênio) demonstram que a pressões maiores que 0,2 torr os fragmentos em questão se formam primariamente em processos colisionais tal como a ruptura

da ligação dupla C=C e subsequente recombinação de fragmentos ainda não identificados (talvez CH_2 ou CH) ou, possivelmente, através de uma reação de quatro centros entre um par de moléculas de etileno vibracionalmente excitadas. Em pressões abaixo de 0,2 torr os radicais C_2 são gerados mediante a eliminação direta de quatro átomos de hidrogênio de cada uma das moléculas C_2H_4 . Peterson e col. (56) utilizaram um feixe de luz focalizada de um laser TEA pulsado para fotodissociar etileno gasoso a pressões desde 100 torr até 300 torr. Os pulsos de radiação induzem a eliminação de hidrogênio molecular fornecendo primariamente C_2H_2 e H_2 quando o reagente se encontra altamente diluído em hélio empregado para carrear o excesso de energia e eliminar o aquecimento. Os autores investigaram a dependência do rendimento da dissociação com a frequência da luz, com a pressão do gás inerte, com a pressão de etileno e com a intensidade da radiação e propuseram um modelo computacional para o processo de bombeamento com laser que envolve equações de velocidade acopladas e que assume rápida transferência intramolecular de energia entre os vários modos normais de vibração além do rápido estabelecimento de equilíbrio dos estados rotacionais. O modelo inclui também emissão estimulada e colisões desativadoras predizendo ainda um rendimento para o processo em função da intensidade da radiação que não exhibe um comportamento limiar, fato este concordante com os resultados experimentais. À parte os estudos de natureza quase que exclusivamente fotofísica que acabamos de mencionar, existem alguns trabalhos sobre fotopirólise (53,57-64) e fotopolimerização (65-67) de etileno com radiação IV de um laser CO_2 . Quel e Hemptinne (57-60) examinaram quatro experimentos. No primeiro, foram determinados os parâmetros termodinâmicos de misturas gasosas contendo C_2H_4 e gases nobres irradiadas com luz de um laser, considerando as contribuições da rotação e da translação à difusão da energia térmica da zona irradiada para a massa gasosa. Noutro (58), utilizando um laser contínuo com potência variando entre 15 e 40W e etileno a pressões desde 100 até 400 torr, encontraram como produtos de reações: H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 e C_4H_6 alguns deles já conseguidos em estudos anteriores. A falta de concordância entre os produtos gerados nos vários experimentos pode ser creditada às diferentes condições de trabalho como: pressão do gás, linha de excitação, potência da radiação, tipo de laser (contínuo ou pulsado), etc. . No terceiro, Quel (59) isoladamente verificou que a fotólise de misturas análogas às de seu primeiro trabalho (57) origina dois produtos de reação: C_2H_2 e C_4H_6 . Ambos são, provavelmente, formados em mecanismos via radicais livres, dado que são inibidos pela adição de NO (conhecido sequestrador de radicais) ao sistema a ser irradiado e obedecem, o primeiro, a uma cinética de primeira ordem e o outro a uma de ordem, com certeza, superior. No último, Hemptinne (60) empregou o mesmo sistema utilizado por Quel (59) e observou que a pressão do mesmo aumentava com a intensidade da radiação. Quando ambos, a pressão do gás e a intensidade do feixe de luz, excediam um limite inferior, ocorria pirólise da olefina com produção dos com

postos mencionados. Segundo Bell e col. (61), que pirolisaram etileno em altas pressões (1 a 11,2 atm) durante uma hora com radiação focalizada, em 10,6 μm de um laser CO_2 contínuo (potência de 8W), a distribuição dos produtos (analisados por cromatografia na fase gasosa) é semelhante àquela observada na pirólise convencional (isto é, levada a efeito com fontes térmicas - tradicionais) predominando CH_4 , C_2H_2 e C_2H_6 . As diferenças observadas nos produtos de reação, quer em seu aspecto qualitativo, quer no quantitativo, - devem ser, provavelmente, ocasionadas por alterações nas variáveis do experimento, como por exemplo, tempos de contato, regimes de fluxo ou estático e perfis de temperatura, anormalmente elevada, dentro do reator. Shaub e Bauer (62) realizaram uma extensa série de experimentos sobre pirólise homogênea - de hidrocarbonetos com radiação IV de um laser CO_2 . Posto que nem todas as substâncias por eles analisadas absorvem a radiação do laser, a técnica utilizada consistiu em misturar, em pressões adequadas, o reagente de interesse (10 a 40 torr), SF_6 (2 a 12 torr) - que absorve intensamente a luz em 10,6 μm e um gás diluente (100 a 150 torr), como argônio, para assegurar a rápida - termalização do sistema. SF_6 se constitui em uma substância apropriada a esta aplicação pois que, a par de sua característica mencionada, é relativamente inerte, não sofrendo decomposição em temperaturas abaixo de 1600K e apresentando, além disso, uma rápida transferência intermolecular de energia V/T o que possibilita o aquecimento de misturas gasosas a elevadas temperaturas (500 a 1500K) em um intervalo de tempo extremamente pequeno (da ordem de milissegundos). A título de ilustração, a análise dos produtos de irradiação de uma amostra contendo etileno e SF_6 (6/1) durante 30 segundos com luz, não focalizada, de um laser operando à potência de 9,5W, usando cromatografia na fase gasosa, revelou a formação de CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , C_3H_6 e outros compostos não identificados. A temperatura média no interior da cela de reação foi estimada em 900K, que não implica, necessariamente, no aquecimento das paredes do vaso de reação dado que, se tal ocorresse, a pirólise não seria estritamente homogênea, havendo a possibilidade de introdução de efeitos catalíticos associados às perturbações inerentes às reações de superfície. Maleissye e col. (63,64) também irradiaram, com luz não focalizada em 10,6 μm , de um laser contínuo com intensidade de $\approx 660\text{W}/\text{cm}^2$, etileno durante um tempo menor que 1 segundo. Neste trabalho, foi dada ênfase especial à cinética da decomposição, a qual evidencia que o mecanismo de velocidade deve ser controlado por transporte de calor e de massa às paredes do vaso de reação, o qual depende do inverso da pressão do gás. Oraevskii e col. (65,66) predisseram, - teoricamente, que a radiação IV de um laser pode iniciar reações de polimerização em gases. Foi mostrado, através da resolução numérica de um sistema de equações referentes à excitação vibracional e à reações químicas que, em condições apropriadas (relaxação V/T lenta, reações rápidas em cadeia, etc.) seria possível polimerizar substâncias como etileno, acetileno, etc. Os -

parâmetros da fonte de excitação adequados à polimerização de gases à 1 atm de pressão, seriam: densidade de potência variando entre 1 e 10 kW/cm² e pulsos de luz com duração aproximada de 10 msec. . Dois anos após, Chin (67) apresentou um trabalho experimental no qual exibiu os resultados da polimerização de etileno, à temperatura ambiente, irradiando este gás em alta pressão (maior que 17 atm) com pulsos de luz em 10,57 μm e densidade de potência superior a 10⁷ W/cm². O autor observou a formação, junto à janela de entrada da cela de reação, de uma substância escura, em pó, a qual foi parcialmente dissolvida em CCl₄. A parte solúvel foi analisada por espectrofotometria IV, ressonância nuclear magnética e cromatografia de permeação gel permitindo a identificação de tetradecano (80%) e octadecano (20%), polímeros de baixo peso molecular formados às custas de reações envolvendo a participação de radicais livres. O material insolúvel em CCl₄ foi identificado como sendo provavelmente carbono. Robinson e col. (68-70) levaram a efeito uma série de experimentos em que etileno puro ou misturado a ar, oxigênio, clorofórmio ou butadieno, era submetido a um feixe de radiação IV, não focalizada, em 10,6 μm , de um laser contínuo operando com potências mínima e máxima, respectivamente, de 25 e 40W. As reações e, conseqüentemente os produtos das mesmas, foram completamente distintos daquelas obtidas nas irradiações com laser, contínuos ou pulsados, de potências muito elevadas ou em trabalhos com aquecimento mediante fontes convencionais. Foram conduzidos dois experimentos com etileno puro, cada um deles utilizando diferentes tempos de irradiação e potências do laser. Os produtos obtidos, em ambos, são quase idênticos, embora haja divergência em relação às suas quantidades: propileno, buteno 1, butadieno 1,3, benzeno e menores proporções de hidrocarbonetos não identificados com 5 e 6 átomos de carbono. Quando a irradiação é feita com um feixe mais potente (40W) o processo de decomposição se torna muito mais eficiente (nos dois primeiros casos, a conversão do reagente era, no máximo, de 2,5% e neste último ela atinge 30%) originando, ao lado daquelas já mencionadas, novas substâncias: CH₄, C₂H₆ e ciclopropano. Com relação às misturas de C₂H₄ e O₂, observa-se em baixa concentração de oxigênio também a formação de paraformaldeído, acetaldeído e água, dependendo das condições experimentais (composição das misturas, tempo de irradiação, potência do feixe de luz, etc.). Em altas concentrações de oxigênio (isto é, em misturas de composição 1/1, portanto, dentro do limite de flamabilidade) notou-se tão somente a formação de formaldeído e água (68). A análise global dos resultados possibilitou aos autores concluir que (68-70): a) nos experimentos com laser a 40W há fortes evidências de que são formados radicais, particularmente, metileno; b) não são produzidos ozônio ou oxigênio no estado singlete e c) as reações observadas não são de natureza térmica. Estudos semelhantes foram conduzidos, pelos mesmos pesquisadores, em misturas de C₂H₄ e CHCl₃. Após 10 segundos de irradiação com um feixe de potência

igual a 40W, os principais produtos detectados foram clorometano e cloroetano o que, segundo os autores, evidencia a formação de radicais metileno. A comprovação final desses intermediários foi realizada através da irradiação do sistema etileno+butadieno 1,3 durante 10 minutos. As moléculas desta última substância reagem com radicais metileno no estado triplete, via adição radical nas posições 1 e 4, produzindo além de algumas substâncias mencionadas (como metano e propileno), ciclopenteno e ciclopentadieno. A formação de radicais metileno no estado singlete não foi confirmada visto que os mesmos devem reagir mediante adição à dupla ligação ou através da inserção em ligações simples. Em uma mistura irradiada de etileno e propano deveriam ser produzidos, no primeiro caso, butano e isobutano, e no segundo, ciclopropano, substâncias estas não observadas no experimento. Manning e col. (71) descrevem em seu artigo um método que permite a investigação dos efeitos da energia vibracional dos reagentes na dinâmica das reações induzidas por radiação de um laser. Com este fim, produziram átomos de oxigênio mediante fotólise relâmpago em uma mistura de O_2 e C_2H_4 , os quais reagiram com moléculas de etileno vibracional e simultaneamente excitadas pela radiação em P(26) de um laser CO_2 cw de baixa potência (3-6W), ou através da rápida transferência de energia das espécies CH_3F e CH_2F_2 (que atuam como fotossensibilizadores da reação) previamente ativadas pela luz do laser. Foi observado um aumento na velocidade da reação com moléculas ativadas, em cerca de 1,5 vezes com relação àquela com moléculas não excitadas. Nagai e Katayama (72) estudaram as reações em etileno induzidas no gás puro e em misturas (1/1) com H_2 , pela radiação em P(20), focalizada, de um laser CO_2 cw. C_2H_2 e H_2 foram os únicos produtos obtidos no experimento através da eliminação de dois átomos H que se recombinam em uma etapa posterior. O componente H_2 adicionado à amostra de etileno puro não acarreta alterações detectáveis na velocidade de decomposição das moléculas do reagente. É conhecido que um feixe intenso de radiação de um laser produz, quando focalizado em uma superfície sólida, uma região de elevada temperatura, causando a evaporação do material que constitui o alvo (79-82), que pode reagir com moléculas de outro gás. Este foi o ponto de vista adotado por Taki e col. (73-78) que irradiaram superfícies sólidas adequadas (grafite, sais orgânicos de cobre-acrilato, succinato, maleato, fumarato, etc., óxido e cianeto de cobre) em presença de um gás (etileno, metano, etano, hidrogênio) com pulsos de radiação, focalizada, de um laser de rubi que fornece, na região focal, uma intensidade superior a $1GW/cm^2$. Num primeiro experimento (73), foi irradiado grafite e o vapor obtido (a temperatura do sólido foi estimada entre 3000 e 4000K), provavelmente constituído por espécies C_2 , reagiu com etileno produzindo uma série de compostos, entre os quais acetileno, diacetileno e vinilacetileno. Experimentos subsequentes (78) utilizando grafite enriquecido com carbono marcado (^{14}C), mostram que o acetileno não se forma ape

nas pela abstração de hidrogênio do hidrocarboneto gasoso pelos fragmentos C_2 produzidos na evaporação do sólido, mas também através da decomposição térmica do gás em contato com a superfície aquecida ou ainda mediante a decomposição das moléculas de etileno causada por colisões das mesmas com fragmentos C_2 . Em outro trabalho (74), os autores submeteram o mesmo sistema anterior a pulsos gigantes de radiação focalizada de um laser de rubi. O gás etileno foi empregado em baixa pressão (10 torr) a fim de se evitar o fenômeno da ruptura ótica. A distribuição quantitativa dos produtos de reação (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_2 , compostos com C_3 e com C_4) é diferente daquela observada na experiência inicial. Segundo os autores, tal fato pode ser devido às diferenças de temperatura das superfícies sólidas irradiadas, dado que o pulso gigante provoca maior aquecimento da mesma (83,84). A ruptura ótica é observada apenas em sistemas onde C_2H_4 se encontra em alta pressão (isto é, maior que 100 torr) ou quando este gás em baixa pressão (10 torr) é misturado a argônio fornecendo uma mistura à pressão atmosférica. O fenômeno ocorre na região focal de irradiação originando produtos (os mesmos anteriores) cujas quantidades relativas independem da presença do sólido. Isto evidencia, segundo os pesquisadores, que a maior parte da energia do feixe de luz é utilizada para gerar a ruptura ótica. Neste caso, como os produtos de reação provêm das interações entre as moléculas de etileno e os fragmentos C_2 originários daquelas mediante o processo de ruptura ótica. Quando o reagente gasoso, em alta pressão, se encontra misturado a argônio o fenômeno a que nos referimos é observado nas moléculas do próprio reagente, pois que o potencial de ionização das espécies C_2H_4 é menor em 5,2eV que o das moléculas do gás nobre. Tendo em vista o conhecimento atual da dinâmica dos processos de transferência de energia não é de se estranhar que mesmo em misturas com baixa pressão parcial da olefina, produtos de reação sejam formados por decomposição das moléculas C_2H_4 pois que as mesmas se tornam vibracionalmente excitadas mediante colisões com os íons de argônio produzidos por influência direta do campo de radiação. Já dissemos que não só o grafite foi utilizado como alvo sólido durante os experimentos. A decomposição, via laser, de maleato e fumarato de cobre (75,76), ambos isoladamente, em presença de 730 torr de C_2H_4 parece produzir o intermediário $-CH=CH-$ que pode seguir três caminhos de reação: a) sofrer rearranjo produzindo C_2H_2 ; b) reagir com as espécies C_2H_4 e c) sofrer dimerização. Nestas duas últimas rotas, a espécie em questão origina produtos com quatro átomos de carbono, notadamente butadieno, diacetileno e vinil acetileno. Óxido de cobre irradiado (76) em presença de etileno produziu H_2 , CO e H_2O além de quantidades menores de hidrocarbonetos de baixo peso molecular (CH_4 , C_2H_2 , C_4H_4 , C_4H_2 , compostos com três e quatro átomos de carbono). Os átomos de oxigênio são, provavelmente, originados no estado 3P em virtude de que a radiação empregada não é suficientemente intensa para formá-los

no estado excitado. Colisões subsequentes entre aqueles átomos e moléculas do hidrocarboneto originam os produtos a que nos referimos. A evaporação seletiva, com a mesma técnica, de cianetos de cobre, cobalto e prata em presença de etileno (76,77) produz, especialmente, acrilonitrila e propionitrila ao lado de substâncias como H_2 e N_2 , não condensáveis no experimento. Os autores (77) denotam que os radicais CN formados durante a evaporação encontram-se aquecidos no momento em que são produzidos, de modo que, dotados de grande energia translacional, colidem com as moléculas da olefina causando decomposição térmica das mesmas. Em vista do livre caminho médio das espécies CN, à pressão de 1 atm, ser pequeno ($\approx 10^{-5}$ cm) os mesmos - poderão reagir com outros fragmentos próximos à superfície do sólido irradiado. A Tab. III-1.2 resume as condições experimentais dos trabalhos sobre fotoquímica, com laser, de misturas gasosas contendo etileno.

Tabela III-1.2 Fotoquímica, com laser, de misturas gasosas contendo C_2H_4

Receptor	P(receptor) torr	P(C_2H_4) torr	Fonte de excitação	ν cm ⁻¹	I(radiação)	Nº de pulsos	t(pulso)	t(irradiação)	Produtos finais	Ref.
O_2	?	(1/4)*	λCO_2 cw†	944,21	30-35 W	-----	-----	22 min	$C_3H_6, C_4H_6, C_6H_6, MeCHO, H_2O, C_4H_8$	68
O_2	?	(1/1)*	idem	idem	idem	-----	-----	idem	HCHO, H_2O	68
ar	?	?	idem	idem	idem	-----	-----	?	paraformaldeído	68
O_2	50	50	idem	idem	25 W	-----	-----	?	HCHO, H_2O	69
O_2	20	80	idem	idem	idem	-----	-----	20 min	MeCHO, C_4H_6, C_6H_6, C_3H_6	69
O_2	100	idem	idem	idem	idem	-----	-----	?	MeCHO, C_4H_6, C_6H_6	69
O_2	idem	idem	idem	idem	40 W	-----	-----	5 min	$CH_4, C_3H_6, C_4H_6, C_2H_6, C_6H_6, C_4H_8$	69
$CHCl_3$	35	65	idem	idem	idem	-----	-----	<10 seg	$CH_4, C_2H_2, C_2H_5Cl, CH_3Cl$	69
C_4H_6	80	20	idem	idem	idem	-----	-----	10 min	$C_3H_6, C_5H_8, CH_4, C_5H_6$	69
O_2	?	(1/4)*	idem	idem	25 W	-----	-----	?	MeCHO, C_3H_6, C_4H_6	70
O_2	?	(1/1)*	idem	idem	idem	-----	-----	?	HCHO	70
O_2	?	(1/4)*	idem	idem	40 W	-----	-----	?	MeCHO, C_3H_6, C_4H_6	70
O_2	?	(1/1)*	idem	idem	idem	-----	-----	?	?	70
H_2	20	20	λCO_2 p‡	idem	1J/p	3000	100 nseg	?	C_2H_2	72

* composição da mistura

† laser de CO_2 contínuo‡ laser de CO_2 pulsado

2. DADOS ESPECTROSCÓPICOS SOBRE AS MOLÉCULAS BCl_3 E C_2H_4

A molécula isolada de tricloreto de boro, com geometria plano triangular simétrica no estado eletrônico fundamental, pertence ao grupo de ponto D_{3h} exibindo 4 modos normais de vibração (85), dois dos quais duplamente degenerados, esquematizados na Fig. I-2.1.1.(b), que absorvem nas frequências indicadas na Tab. II-3.1 (86). Um deles, ν_1 , associado ao estiramento B-Cl simétrico, pertence à espécie de simetria A'_1 e apresenta atividade apenas no espectro Raman; outro, ν_2 , corresponde à deformação molecular fora do plano, é de simetria A''_2 e ativo apenas no espectro IV. Outros dois são duplamente degenerados (portanto, com simetria E'), correspondem ao estiramento B-Cl assimétrico e são ativos em ambos os espectros, Raman e IV. Um dos fatos mais interessantes no espectro IV do composto BCl_3 é o desdobramento observado na região de $950\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ e devido aos isótopos 11 e 10 do elemento boro. Tais isótopos, ocorrem naturalmente, nessa ordem, na razão aproximada de 4/1, o que faz a banda de absorção da espécie $^{11}\text{BCl}_3$ ser perto de 4 vezes mais intensa que a da molécula $^{10}\text{BCl}_3$. O duplete isotópico do fundamental ν_3 ocorre em frequências (956cm^{-1} para $^{11}\text{BCl}_3$ e 995cm^{-1} para $^{10}\text{BCl}_3$) que coincidem perfeitamente com as correspondentes às linhas dos ramos R e P da transição $00^0_1 - 10^0_0$ de um laser CO_2 , fato este observado na Fig. III-2.1. Os coeficientes de absorção das moléculas $^{11}\text{BCl}_3$ para as linhas do ramo P oscilam entre 150×10^{-3} e $5 \times 10^{-3} \text{ torr}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, enquanto que as emissões associadas ao ramo R excitam as espécies com o isótopo ^{10}B , menos abundante (87). Em nossos experimentos com laser, empregamos a linha de excitação P(16) em $10,551 \mu\text{m}$, para a qual a espécie $^{11}\text{BCl}_3$ apresenta um coeficiente de absorção de $150 \times 10^{-3} \text{ torr}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, ativando, seletivamente, o modo normal ν_3 da mesma. A Fig. III-2.2.(a) nos mostra um diagrama com os níveis vibracionais de energia, importantes nos processos de relaxação intramolecular (87).

Com relação à molécula de etileno, desde que seus dois momentos de inércia I_B e I_C são quase iguais, a mesma se aproxima de um pião simétrico alongado, com um parâmetro de assimetria $\eta = -0,91$. O grupo de ponto \bar{a} que esta molécula pertence é D_{2h} , sendo caracterizada por 12 vibrações fundamentais não degeneradas (Fig. I-2.1.2.(b)) (88), 5 das quais (ν_7 , ν_9 a ν_{12}) são ativas no espectro IV, uma (ν_4) completamente inativa e as demais exibindo atividade apenas no espectro Raman. As frequências de absorção de cada um dos modos e as demais informações relativas aos espectros Raman e IV da molécula C_2H_4 estão especificadas na Tab. II-3.3 (89). Os níveis rotacionais de energia dos estados vibracionais (fundamental e excitados) são descritos pelos números quânticos rotacionais e pela projeção K ($K=0,1,2,3,4,5,\dots,J$) sobre um eixo particular. As transições que ocorrem com $K=0$ ori-

Figura III-2.1 Espectro de absorção de BCl_3 na vizinhança das linhas de emissão do laser CO_2

- absorção das moléculas BCl_3 no estado fundamental
- absorção das moléculas BCl_3 vibracionalmente excitadas

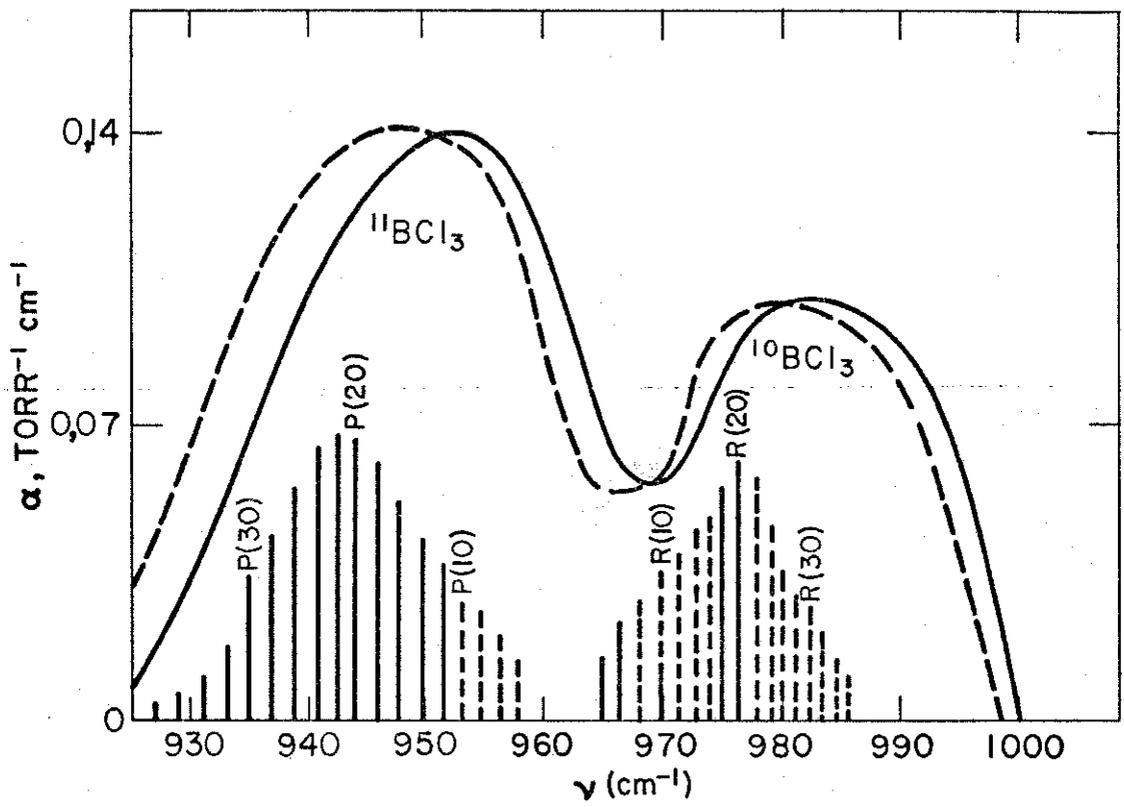
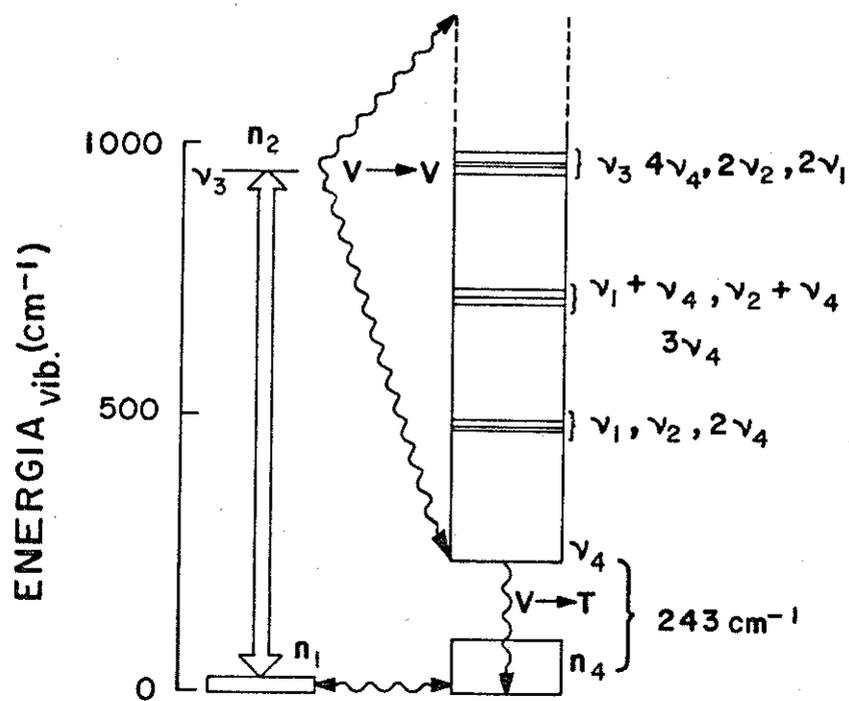
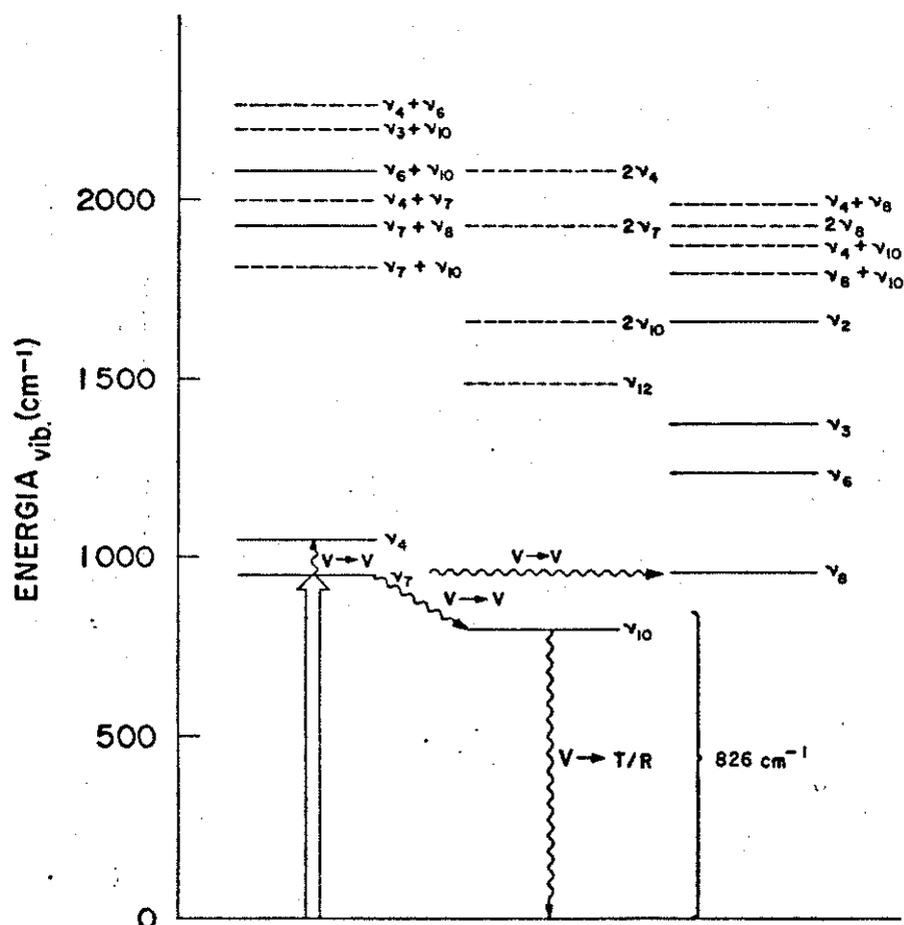


Figura III-2.2 (a) Modelo básico de relaxação intramolecular
aplicado à espécie BCl_3 isolada
(b) Idem à espécie C_2H_4 isolada



(a)



(b)

ginam bandas paralelas enquanto que as com $K=\pm 1$ dão origem às perpendiculares. As sub-bandas correspondentes a valores específicos de K e também a $K=0, \pm 1$, são superpostas, formando um espectro com elevada densidade de linhas rotacionais/vibracionais. Porém, em razão de os momentos I_B e I_C não serem exatamente iguais, a molécula C_2H_4 se associa a um pião assimétrico o que leva a uma estrutura anormal para a banda ν_7 centrada em $949,2 \text{ cm}^{-1}$. O espectro de absorção correspondente às transições que se originam em $K \geq 3$, leva ao aparecimento das bandas perpendiculares para a molécula considerada como um pião simétrico e o espectro associado às transições para $K < 3$ é perturbado por causa da diferença entre I_B e I_C . Os centros das sub-bandas com $K=0, 1, 2$ (correspondente aos ramos $R_{Q_0}^B$, $P, R_{Q_1}^C$ e $P, R_{Q_2}^C$) se tornam praticamente indistinguíveis e, em consequência, o espectro de absorção no intervalo de frequências entre 940 e 960 cm^{-1} é caracterizado por uma elevada densidade de linhas correspondentes às transições rovibracionais, sendo a separação média entre as mesmas entre $0,03$ e $0,05 \text{ cm}^{-1}$. A banda ν_7 em $949,2 \text{ cm}^{-1}$ absorve as radiações de emissão com frequências no ramo P (transição $00^0_1-10^0_0$) do laser CO_2 , sendo que os coeficientes de absorção do gás C_2H_4 para as radiações mencionadas variam desde $3,42 \times 10^{-3} \text{ torr}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para a linha P(8) até $3,99 \times 10^{-3} \text{ torr}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para a P(42) exibindo o máximo valor de $43,42 \text{ torr}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para a linha P(14) em $10,532 \mu\text{m}$ (92). A Fig. III-2.2.(b) apresenta um diagrama parcial dos níveis de energia vibracional para a molécula sob enfoque (93).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efeitos das pressões parciais nas reações fotoquímicas em misturas gasosas de BCl_3 e C_2H_4 à pressão total constante

Nos experimentos descritos a seguir e que compõem esta secção, bem como em todos aqueles nos quais procuramos induzir reações químicas em misturas gasosas submetendo-as à radiação IV, focalizada, extremamente monocromática e de elevada intensidade, proveniente de um laser CO_2 , dois fatos comuns foram observados. O primeiro se refere à ausência de luminescência visível, pelo menos em intensidade suficiente para que pudesse ser macroscopicamente observada e que talvez tenha sua origem no fato de que os mecanismos de remoção das energias de excitação se tornam bastante eficazes pois, em vista das pressões utilizadas, o número de colisões intermoleculares (que proporcionam tais mecanismos) é elevado. Mencionamos tão somente a luminescência na região visível do espectro, pois as que ocorrem nas regiões do IV e UV não puderam ser por nós detectadas dada a inexistência, na Unicamp, de dispositivos experimentais adequados (fotodetectores de resposta rápida, monocromadores, acumuladores e amplificadores de sinais, etc.) que nos possibilitassem fazê-lo. O segundo, diz respeito à ausência, exceto em um dos experimentos, de produtos sólidos e (ou) líquidos que permanecessem adsorvidos nas paredes e janelas da cela de reação, o que pode ser convenientemente constatado pela simples comparação entre os espectros IV da cela evacuada antes de receber a mistura gasosa e evacuada após o sistema ter sido irradiado.

Vamos agora descrever e analisar os resultados conseguidos em cada um dos trabalhos de que consta esta secção.

1) Pressão parcial de $\text{BCl}_3 = 80$ torr

Pressão parcial de $\text{C}_2\text{H}_4 = 25$ torr

Uma comparação entre os espectros IV (Fig. III-3.1.1) da mistura gasosa antes (a) e após (b) a mesma ter sido irradiada nos revela dois fatos principais: a) aumento das intensidades das bandas de absorção em torno de 2880 cm^{-1} (características de HCl (94)) e perto de 730 cm^{-1} que pode ser, provavelmente, devida a B_2Cl_4 (95) ou a C_2H_2 (96) e b) o aparecimento de duas novas absorções, uma em $\approx 1600\text{ cm}^{-1}$ e outra, um duplete centrado ao redor de 1120 cm^{-1} . Entretanto torna-se difícil, senão praticamente impossível, atribuímos as bandas assinaladas a uma ou outra substância, dada a exiguidade de informações que possibilitariam a identificação correta das espécies formadas durante as reações fotoquímicas. Sendo assim, havemos por bem utilizar a espectrometria de massas, na esperança de que esta técnica nos auxiliasse na identificação das substâncias produzidas, não nos esquecendo, todavia, das limitações

Figura III-3.1.1 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (80+25)

(a) Antes

(b) Após irradiação com laser*

*Condições do experimento

Pressão parcial de BCl_3 : 80 torr

Pressão parcial de C_2H_4 : 25 torr

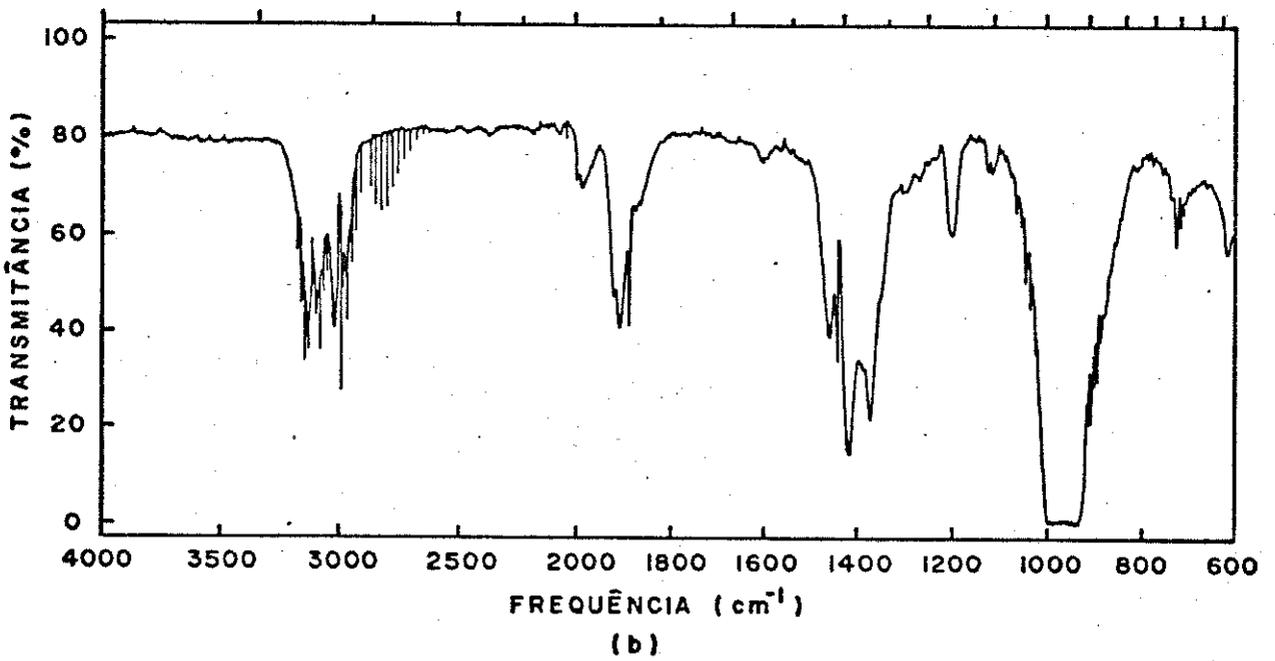
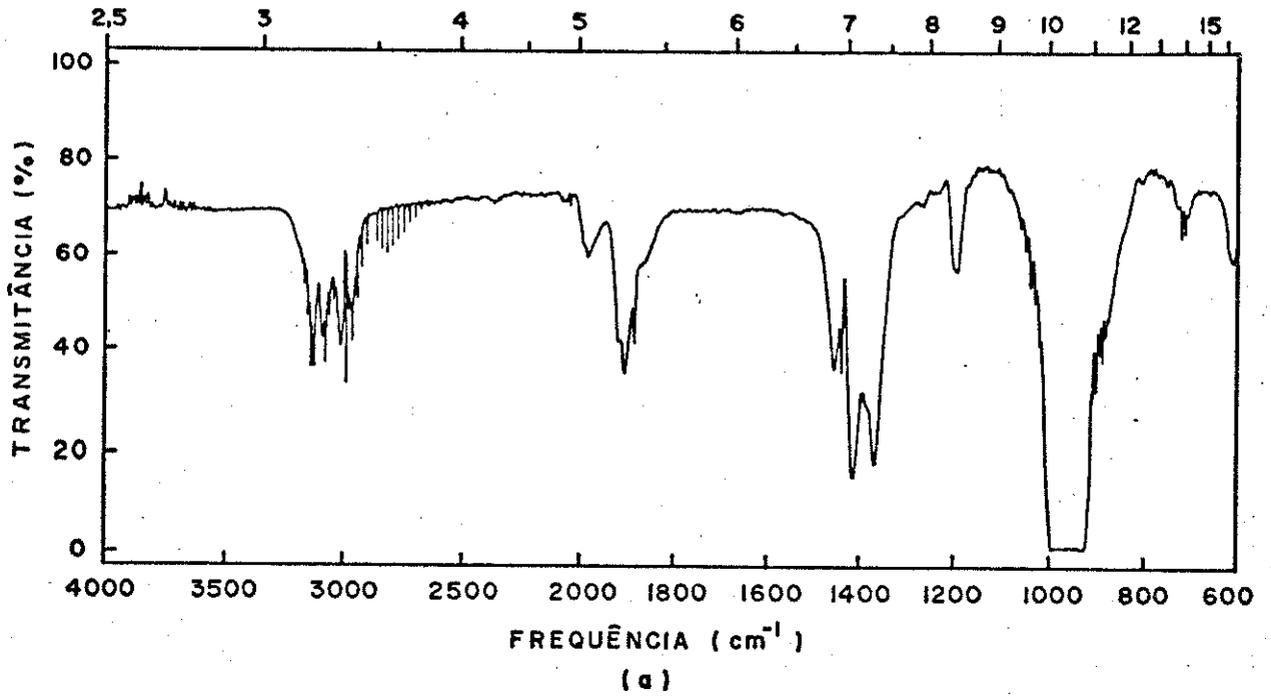
Linha do laser: P(16)

Potência média do laser na linha P(16): 0,65 W/pulso

Frequência de pulsação: 3pps

Tempo de irradiação: 5 minutos

Radiação focalizada



e problemas a ela associados e que se encontram bem caracterizados na secção 2.2. do Capítulo II. O espectro de massa (Fig. III-3.1.2) da mistura fotolizada nos mostra, ao lado de alguns picos devidos ao espectro "background", como o de H_2O^+ (em 18m/e) e de outros característicos dos íons moleculares e de seus fragmentos advindos dos reagentes (como aqueles devidos ao tricloreto de boro e ao etileno), uma estrutura na região de $80-85\text{m/e}$ e cujos picos correspondem aos diferentes isótopos de boro e cloro no fragmento BCl_2^+ e um outro, muito intenso, devido à espécie HCl^+ . Estes fatos nos sugerem que, a par da formação desta última substância, a reação fotoquímica origina também o composto B_2Cl_4 . Este, um subcloreto de boro deficiente em elétrons, possui a ligação B-B muito mais fraca ($E_D = 87,6 \text{ kcal/mol}$) (97) que a $\text{Cl}_2\text{B-Cl}$ ($E_D = 110,2 \text{ kcal/mol}$) (97), em razão do que a primeira é rompida durante a fragmentação da molécula no espectrômetro originando a espécie BCl_2^+ . A excelente concordância entre as intensidades relativas dos picos, observada e calculada, sugere-nos que a espécie acima é a única existente na referida região do espectro, o mesmo ocorrendo com as demais substâncias indicadas na Tab. III-3.1.1. Esta discussão reforça a idéia de que a absorção em 730 cm^{-1} observada no espectro IV é devida à espécie B_2Cl_4 .

Considerando que a pressão e o coeficiente de absorção do gás tricloreto de boro, respectivamente são, 3,2 e 20 vezes maior que os correspondentes do etileno, podemos dizer que praticamente toda a radiação proveniente do laser e incidente na cela de reação será absorvida pelas moléculas de BCl_3 , donde teremos quase que exclusivamente a excitação e/ou dissociação das mesmas. É claro que, estatisticamente, as moléculas de C_2H_4 também irão interagir com o campo de radiação mas, em virtude dos fatores mencionados, o farão em menor escala. Tendo em vista que, em todos os experimentos com laser, focalizamos a radiação no centro da cela de reação, devemos, na verdade, obter produtos oriundos de duas regiões distintas em que a radiação interage com a matéria, o que nos leva a propor dois mecanismos de reação. Um deles está associado as reações que ocorrem na microregião focal onde as moléculas são eminentemente dissociadas sob influência da elevada densidade de energia mediante absorção multifotônica. Outro, inclui as espécies vibracionalmente excitadas (por influência direta do campo e/ou colisões intermoleculares) no macrovolume fora da zona focal e onde a densidade de potência é da ordem de 10^6 W/cm^2 insuficiente, portanto, para causar dissociação molecular.

A) mecanismo proposto para as reações que envolvem as espécies produzidas na região focal



Figura III-3.1.2 Espectro de massa da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (80+25) submetida à irradiação com laser

*Condições do experimento

Pressão parcial de BCl_3 : 80 torr

Pressão parcial de C_2H_4 : 25 torr

Linha do laser: P(16)

Potência média do laser na linha P(16): 0,65 W/pulso

Frequência de pulsação: 3pps

Tempo de irradiação: 5 minutos

Radiação focalizada

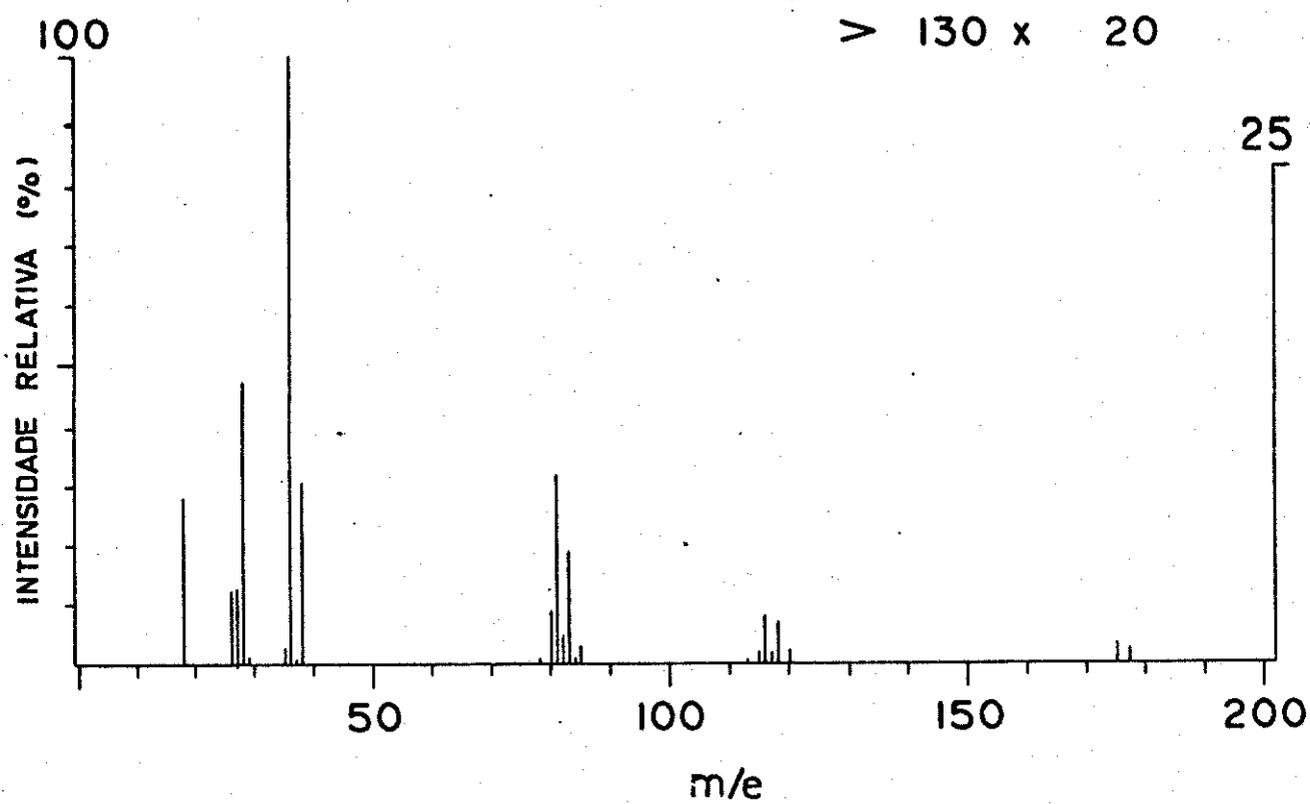
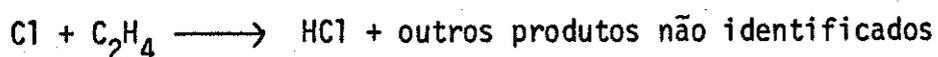


Tabela III-3.1.1 Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (80+25) submetida à irradiação com laser

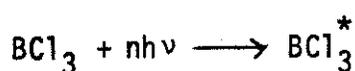
m/e	espécie	I_R obs.	I_R calc.
18	H_2O^+		
26	C_2H_2^+	26,19	23,64 ⁺
27	C_2H_3^+	28,23	19,74 ⁺
28	C_2H_4^+ , N_2^+ , CO^+	100,00	100,00 ⁺
29	C_2H_5^+		
35	$^{35}\text{Cl}^+$		
36	H^{35}Cl^+	100,00	100,00
38	H^{37}Cl^+	30,59	32,63
80	$^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^+$	27,82	23,02
81	$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^+$	100,00	100,00
82	$^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$	15,45	15,02
83	$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$	59,23	65,25
84	$^{10}\text{B}^{37}\text{Cl}_2^+$	2,19	2,45
85	$^{11}\text{B}^{37}\text{Cl}_2^+$	9,38	10,64
115	$^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_3^+$	29,20	23,02
116	$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_3^+$	100,00	100,00
117	$^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}^+$	22,87	22,54
118	$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}^+$	89,41	97,88
119	$^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2^+$	6,33	7,35
120	$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2^+$	26,95	31,93

+ I_R obs. no espectro de massa de C_2H_4 puro

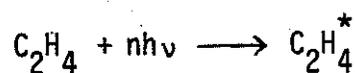


Numa primeira etapa, as moléculas de BCl_3 se dissociam mediante a absorção de muitos fôtons e/ou colisões com outras moléculas vibracionalmente excitadas produzindo os fragmentos BCl_2 e Cl . Numa segunda fase, ocorre recombinação das espécies BCl_2 produzindo moléculas de B_2Cl_4 que não absorvem a radiação do laser, pelo fato de que suas bandas de absorção mais intensas (em 917 cm^{-1} e em 730 cm^{-1}) estejam fora de ressonância com a frequência característica da linha P(16) empregada para a excitação. Os radicais Cl reagem, em outro estágio, com C_2H_4 produzindo HCl e outros produtos não identificados. Deste modo, segundo o mecanismo proposto, há, basicamente, formação de dois produtos primários a partir das espécies originadas na região focal: B_2Cl_4 e HCl .

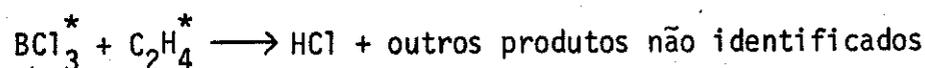
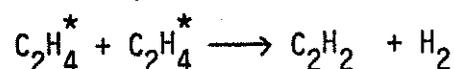
B) mecanismo proposto para as reações que envolvem as espécies produzidas fora da região focal



excitação molecular



formação dos produtos



Em razão de que fora da região focal a intensidade da radiação é insuficiente para acarretar a dissociação das moléculas, temos preferencialmente excitação vibracional seletiva das espécies BCl_3 e não seletiva das C_2H_4 numa etapa inicial. Posteriormente, colisões intermoleculares entre as mesmas originam os produtos B_2Cl_4 , Cl_2 , C_2H_2 , HCl , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ (que exhibe uma forte absorção em 1600 cm^{-1} e que poderia provir da última reação mencionada acima) ao lado de outros desconhecidos. Vale ressaltar que não conseguimos detectar a substância $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ por espectrometria de massas devido aos problemas, já mencionados, inerentes à análise de nossas amostras por essa técnica.

2) Pressão parcial de $\text{BCl}_3 = 5 \text{ torr}$

Pressão parcial de $\text{C}_2\text{H}_4 = 100 \text{ torr}$

Na comparação entre os espectros IV (Fig. III-3.1.3) da mistura reagente, antes (a) e após (b) a irradiação da mesma são evidentes alguns fatos importantes que nos possibilitam a identificação de várias substâncias oriundas no experimento aqui tratado: a) aumento, como no estudo anterior, das intensidades das bandas rotacionais de HCl (94), na região de 2880 cm^{-1} ; b) apareç

Figura III-3.1.3 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (5+100)

- (a) Antes
- (b) Após irradiação com laser

*Condições do experimento

Pressão parcial de BCl_3 : 5 torr

Pressão parcial de C_2H_4 : 100 torr

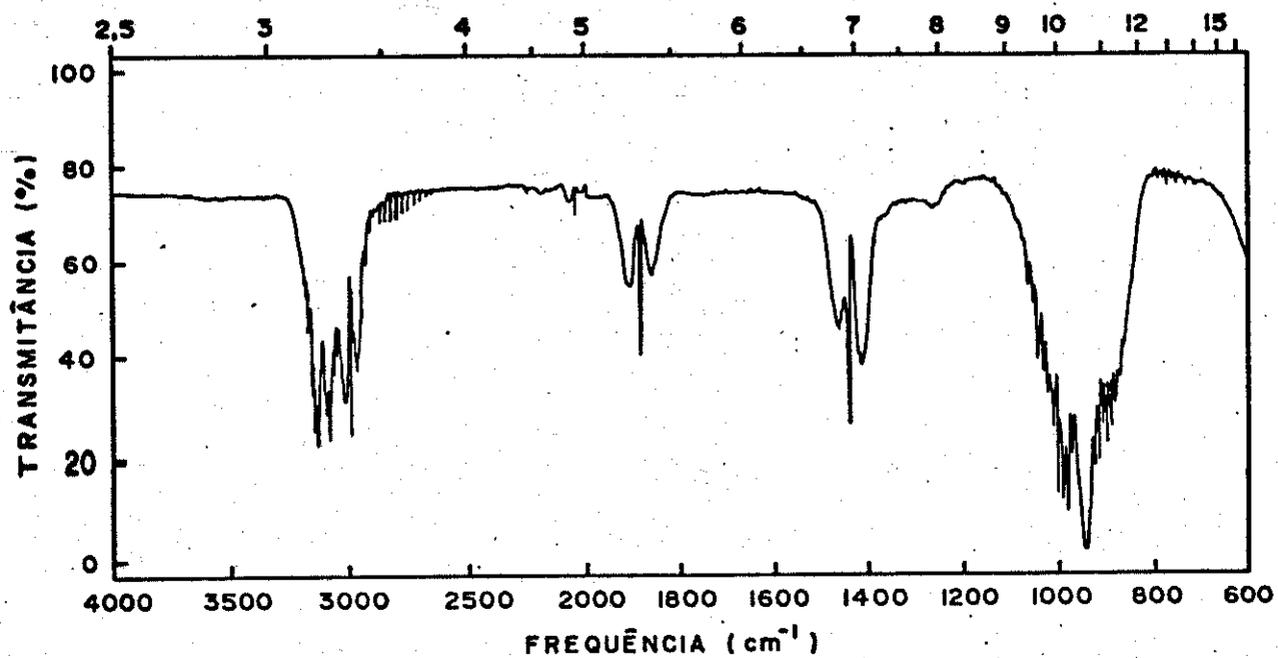
Linha do laser: P(16)

Potência média do laser na linha P(16): 0,70 W/pulso

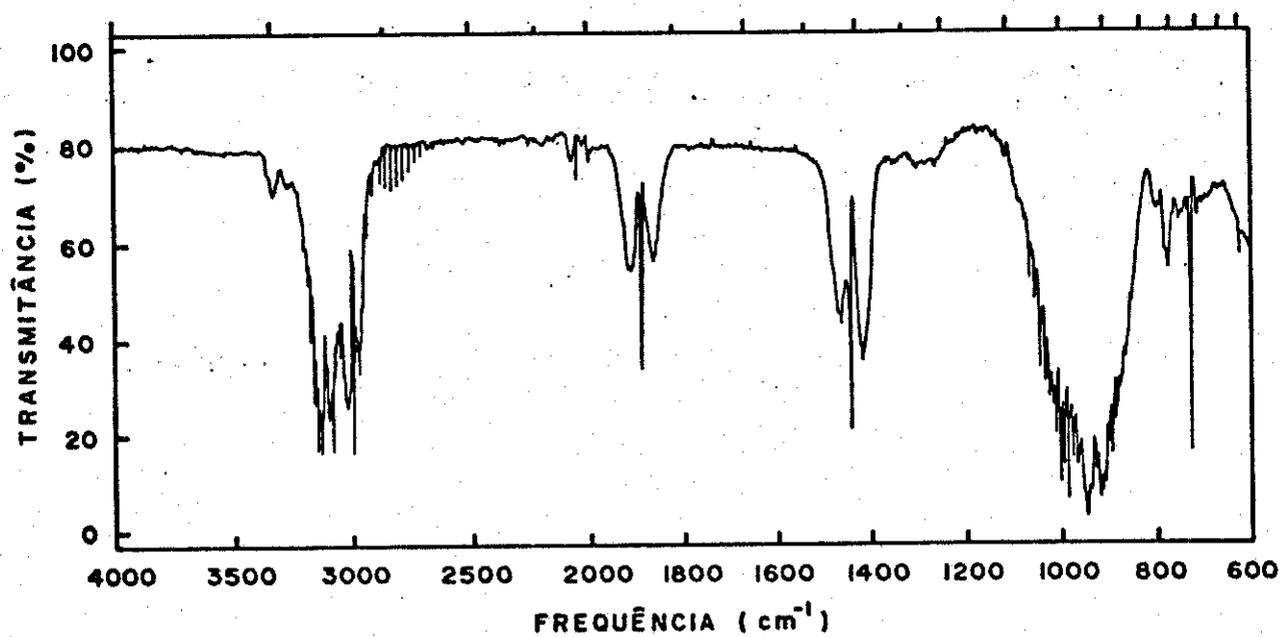
Frequência de pulsação: 3pps

Tempo de irradiação: 5 minutos

Radiação focalizada



(a)

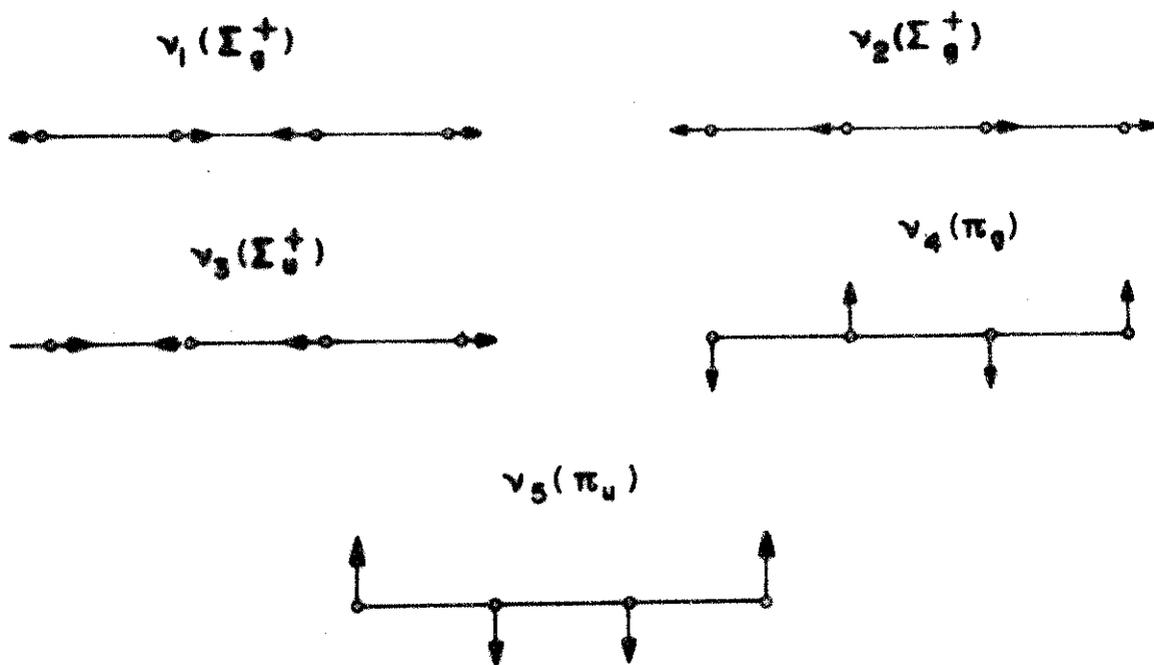


(b)

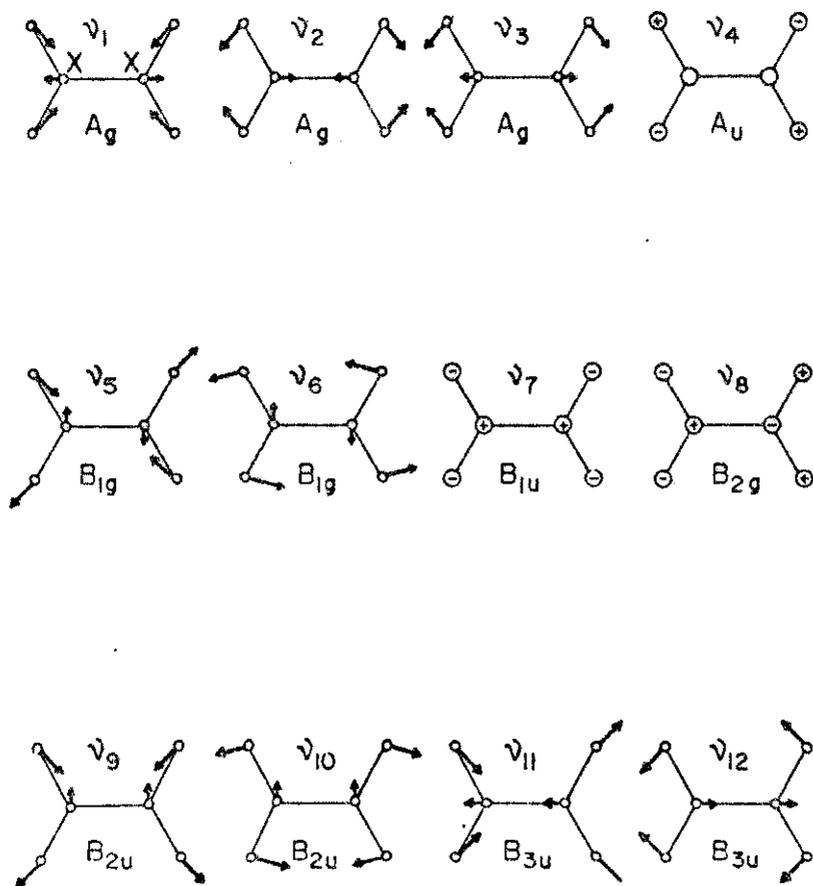
cimento das bandas de absorção mais intensas de C_2H_2 (96): uma em $\approx 730\text{ cm}^{-1}$ correspondente ao modo normal de vibração ν_5 (deformação) e outra, na verdade um dubleto, na região de 3287 cm^{-1} e 3320 cm^{-1} , associado ao fundamental ν_3 (estiramento assimétrico da ligação C-H), como nos mostra a Fig. III-3.1.4.(a) (98) e c) aparecimento de três absorções características de C_2Cl_4 (99) uma em $\approx 780\text{ cm}^{-1}$, associada ao modo normal ν_9 (estiramento assimétrico da ligação C-Cl), outra em $\approx 800\text{ cm}^{-1}$, devida à combinação dos modos ν_7 e ν_8 (ambos vinculados à deformação fora do plano) e a terceira em $\approx 915\text{ cm}^{-1}$, muito intensa (a ponto de acarretar uma deformação na banda ν_7 de etileno) correspondente ao modo normal ν_{11} (também estiramento assimétrico da ligação C-Cl), todos eles assinalados na Fig. III-3.1.4.(b) (88). Além dessas, são observadas três outras absorções: uma em 1350 cm^{-1} , outra em 1300 cm^{-1} , provavelmente devidas a metano (100) (cuja absorção mais intensa, em 3020 cm^{-1} mostra-se mascarada pela de etileno) e a última em 630 cm^{-1} que pode ser a atribuída à espécie C_2HCl_3 (101).

Contrariamente ao experimento anterior, a espectrofotometria IV nos permite a identificação segura das três primeiras substâncias mencionadas. Na verdade, a presença de tetracloretileno foi consubstanciada por uma comparação entre os espectros IV (Fig. III-3.1.5) da cela de reação vazia (a), isto é, após o sistema irradiado ter sido transferido a uma ampola de vidro para posterior análise por espectrometria de massas, e de C_2Cl_4 puro (b), na fase gasosa à sua pressão de vapor (14 torr) à temperatura ambiente de 20°C (102). Esta substância, produzida durante a fotólise permaneceu adsorvida nas paredes e janelas do vaso de reação, mesmo após este ter sido evacuado a 30 mtorr durante 40 minutos. Entretanto, torna-se difícil a identificação das bandas correspondentes a outros produtos de reação que não aqueles mencionados, posto que as quatro bandas de absorção mais intensas de etileno são suficientemente largas para mascarar aquelas devidas às substâncias talvez produzidas em menores quantidades. Na verdade, é duvidosa a atribuição única das bandas em 730 cm^{-1} a C_2H_2 e em 915 cm^{-1} a C_2Cl_4 , visto que é possível, mas pouco provável em razão da pequena pressão parcial do reagente BCl_3 , haver a formação de quantidades menores de B_2Cl_4 que exhibe, também, absorções muito fortes em 617 cm^{-1} (modo normal ν_8 -deformação), em 730 cm^{-1} e em 917 cm^{-1} , correspondentes, nessa ordem, aos fundamentais ν_5 e ν_7 , ambos associados ao estiramento assimétrico da ligação B-Cl (95). Assim, analogamente ao experimento anterior, resolvemos registrar o espectro de massa (Fig. III-3.1.6) da mistura fotolisada, cuja identidade dos picos é proposta na Tab. III-3.1.2. De pronto, podemos notar no espectro três fatos notáveis: a) ausência de picos na região de 80-85m/e e que correspondem, como vimos anteriormente, às diferentes composições isotópicas na espécie BCl_2^+ , estas sabidamente formadas durante a espectrometria de massas de B_2Cl_4 . Deste modo,

Figura III-3.1.4 (a) Modos normais de vibração da molécula C_2H_2
(b) Modos normais de vibração da molécula C_2Cl_4



(a)



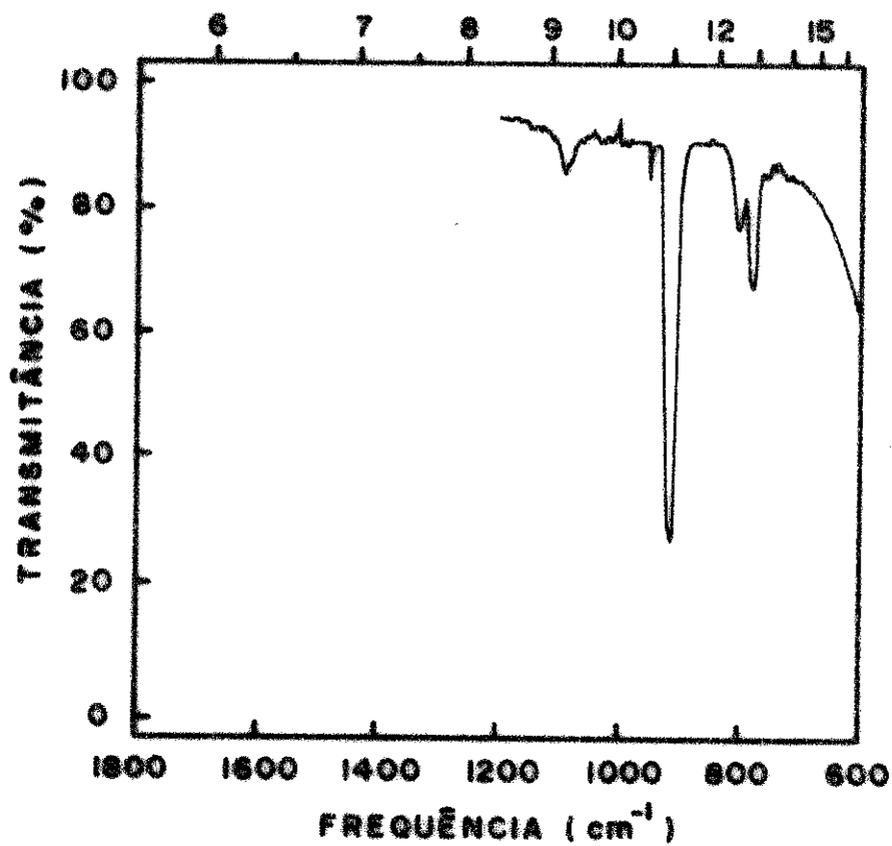
(b)

Figura III-3.1.5 (a) Espectro IV da cela de reação vazia após irradiação da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (5+100) com laser*

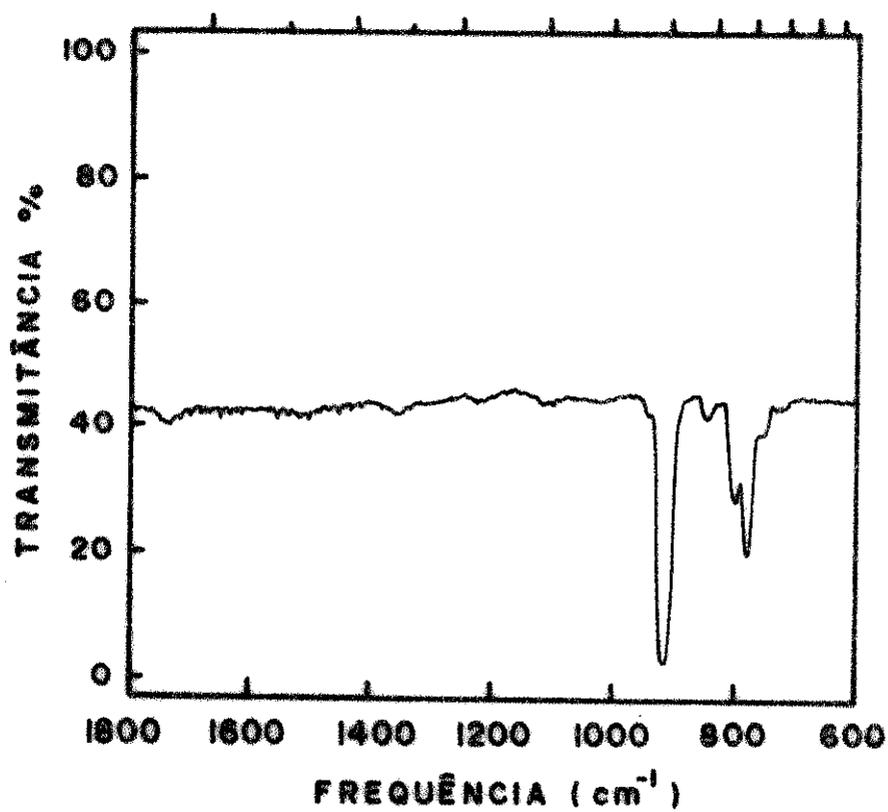
(b) Espectro IV de C_2Cl_4 puro na fase gasosa⁺

* Pressão parcial de BCl_3 : 5 torr
Pressão parcial de C_2H_4 : 100 torr

+ Pressão: 14 torr



(a)



(b)

Figura III-3.1.6 Espectro de massa da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (5+100) submetida à irradiação com laser

*Condições do experimento

Pressão parcial de BCl_3 : 5 torr

Pressão parcial de C_2H_4 : 100 torr

Linha do laser: P(16)

Potência média do laser na linha P(16): 0,70 W/pulso

Frequência de pulsação: 3pps

Tempo de irradiação: 5 minutos

Radiação focalizada

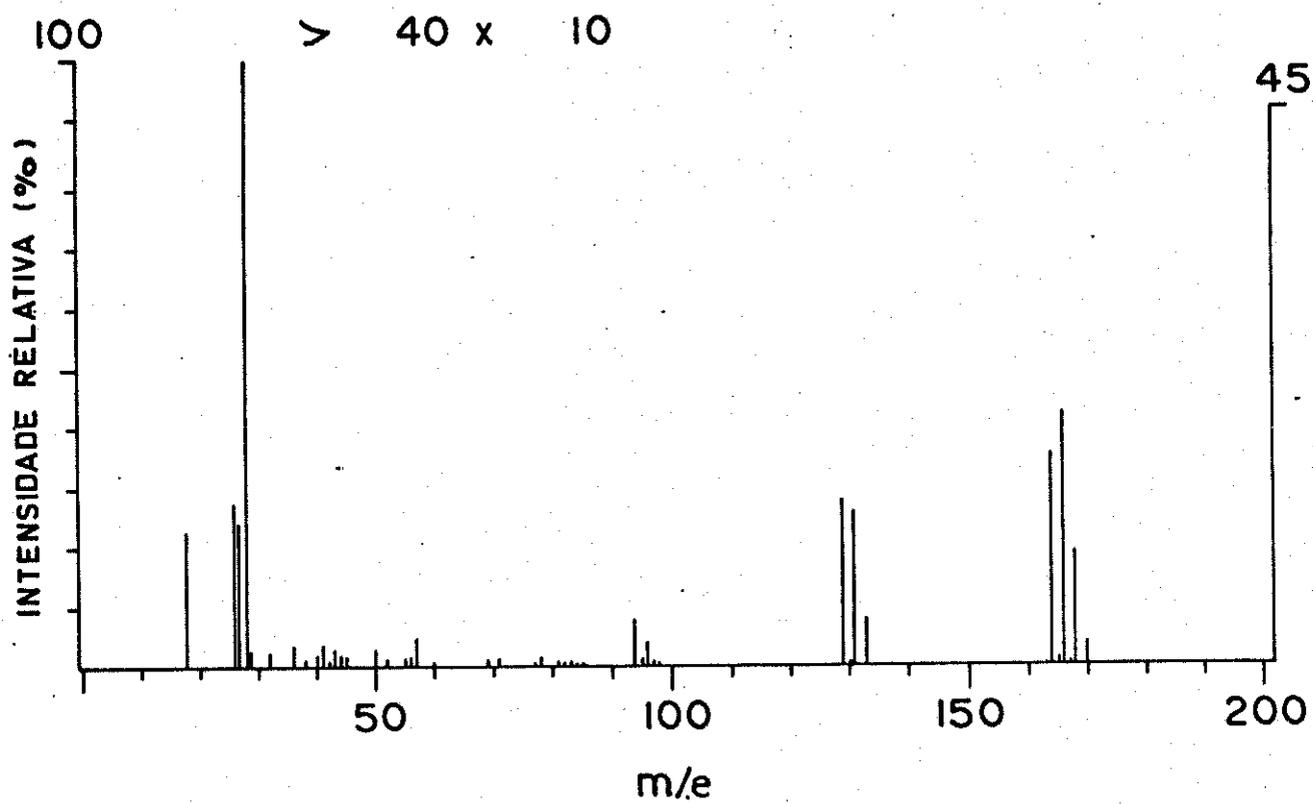


Tabela III-3.1.2 Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (5+100) submetida à irradiação com laser

m/e	espécie	I_R obs.	I_R calc.
18	H_2O^+		
26	C_2H_2^+	27,00	23,64 ⁺
27	C_2H_3^+	24,00	19,74 ⁺
28	C_2H_4^+ , N_2^+ , CO^+	100,00	100,00 ⁺
29	C_2H_5^+		
32	O_2^+		
36	H^{35}Cl^+		
94	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_2^+$	100,00	100,00
96	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$	50,00	65,26
129	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_3^+$	100,00	100,00
131	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}^+$	95,00	97,89
133	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2^+$	29,00	31,95
164	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_4^+$	85,00	76,62
166	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}^+$	100,00	100,00
168	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2^+$	45,00	48,95
170	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_3^+$	14,00	10,65

+ I_R obs. no espectro de massa de C_2H_4 puro

parece-nos razoável admitir que esta substância efetivamente não se produz durante a fotólise de nossa mistura; b) intensidade relativamente pequena para o pico em 26m/e, mormente tendo-se em vista que C_2H_2 foi produzido na reação e devidamente qualificado por espectrofotometria IV e c) identificação segura da espécie $C_2Cl_4^+$ (que exibe picos na região de 164-170m/e) e de seus fragmentos $C_2Cl_3^+$ (intervalo 129-133m/e) e $C_2Cl_2^+$ (intervalo 94-96m/e).

Quanto ao primeiro fato, parece-nos razoável admitir que a espécie B_2Cl_4 não se produz durante a fotólise da mistura aqui tratada. A pequena intensidade do pico em 26m/e não pode, na verdade, nos surpreender e nem é de estranhar, posto que já mencionamos a parcial inadequação desta técnica de análise aos nossos propósitos. Por último, a formação de $C_2Cl_4^+$ (e, por consequência, dos fragmentos $C_2Cl_3^+$ e $C_2Cl_2^+$ no espectrômetro de massas) é-nos garantida pela excelente concordância entre os valores observados e calculados, pelo programa ISOTOP, das intensidades relativas dos picos, admitindo que apenas cada uma das espécies mencionadas efetivamente contribui para os mesmos. Isto quer dizer que tais picos não resultam da superposição de outros devido a diferentes espécies que não aquelas acima. A terna de picos existentes em 26, 27 e 28m/e são atribuídas, respectivamente, a $C_2H_2^+$, $C_2H_3^+$ e $C_2H_4^+$, além de que o último contém contribuição do espectro "background" (N_2^+) enquanto que para o primeiro contribuem não sô as espécies C_2H_2 produzidas na reação, mas, também, os fragmentos de C_2H_4 . Torna-se impraticável, nesta altura, e tendo-se em vista as limitações da técnica ora empregada, a inferência de produtos de reação baseada tão somente em uma comparação entre as intensidades dos picos de BCl_3 e de C_2H_4 puros com os correspondentes quando tratamos de misturas gasosas, a não ser em casos mais evidentes, como por exemplo, no que se refere à espécie C_2Cl_4 . Este comentário, que pode ser estendido aos espectros de massa de todos os sistemas tratados nesta tese, foi reforçado mais adiante (vide Capítulo IV) pelo fato de que substâncias positivamente identificadas por espectrofotometria IV e produtos em grande quantidade (como HCl e C_2H_2) exibirem picos de intensidade (computados aqui inclusive os picos associados a fragmentos) incompatível com a concentração das substâncias determinada por espectrofotometria IV.

Considerando a formação, em maior quantidade, dos produtos C_2H_2 e C_2Cl_4 (e HCl como produto secundário), cabe-nos agora propor um mecanismo para a reação, o qual nos permita explicar de maneira adequada a formação daquelas substâncias. De maneira análoga ao experimento precedente, na verdade devemos propor dois mecanismos, um deles que envolva as espécies dissociadas na região focal, de pequena dimensão, e cujos fragmentos são altamente excitados e outro que engloba as espécies vibracionalmente excitadas fora

da região focal, onde a potência da radiação é da ordem de megawatts insuficiente, portanto, para produzir fotofragmentação mas capaz de excitar multifotonicamente as moléculas de BCl_3 e de C_2H_4 a níveis vibracionais elevados. Embora, como já o afirmamos, o coeficiente de absorção de BCl_3 para a radiação da linha P(16) do laser CO_2 seja 20 vezes maior que o do C_2H_4 , a relação de pressões aqui empregada é tal que existe uma compensação entre as absorções de ambos os gases pela luz, donde teríamos, neste caso, um processo de excitação dupla. Desde porém, que a quantidade de BCl_3 é muito menor que a de C_2H_4 , as moléculas deste gás serão preferencialmente excitadas, quer na região focal, quer fora dela. Deste modo, os mecanismos propostos serão:

A) mecanismo proposto para as reações que envolvem as espécies produzidas - na região focal

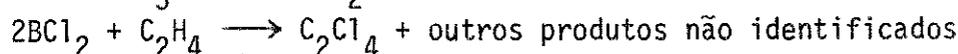
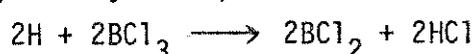
1) dissociação molecular com formação de fragmentos equivalentes



2) recombinação de fragmentos equivalentes

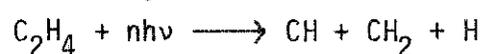


3) formação de produtos



A etapa 1) do mecanismo proposto admite duas variantes:

4) dissociação molecular com formação de fragmentos não equivalentes



e subsequente recombinação dos mesmos para originar C_2H_2

5) eliminação

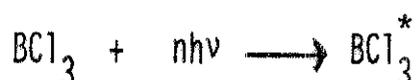
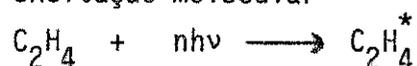


Evidentemente os processos indicados por 1), 4) e 5) são competitivos e a predominância, ou a não ocorrência, de um deles sobre os demais poderia ser determinada com o emprego de etileno cujas moléculas contivessem diferentes isótopos do elemento carbono ($^{12,12}\text{C}_2\text{H}_4$ e $^{12,13}\text{C}_2\text{H}_4$). Neste caso, dado que a ruptura da ligação $\text{C}=\text{C}$ postulada na primeira das etapas do mecanismo sugerido acarreta a geração de fragmentos de carbono (equivalentes ou não), a recombinação dos mesmos se dá aleatoriamente. Em consequência, as razões isotópicas, em relação ao carbono, no produto C_2H_2 poderiam ser determinadas com o auxílio de fluorescência induzida por um laser de corante - (que poderia ser bombeado por um de nitrogênio) para sondar a zona focal de reação. Não deve ser de todo descartada a possibilidade de formação das moléculas C_2 , já detectadas durante irradiação de C_2H_4 em regime não colisio

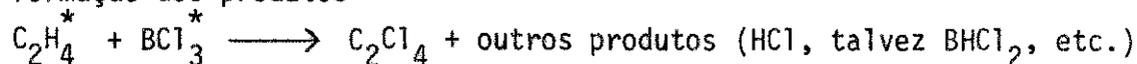
nal com lasers CO_2 de potências semelhantes às aquelas por nós utilizadas. Tais espécies poderiam, em etapas posteriores, sofrer recombinação com radicais H gerando o produto C_2H_2 e outros não identificados neste trabalho. Devemos mencionar ainda que não dispuzemos de meios para comprovar a formação de H_2 por espectrometria de massas, posto que a transferência da mistura gasosa irradiada para um frasco adequado se faz mediante a imersão deste em nitrogênio líquido que, obviamente, não é suficiente para reter aquele gás.

B) mecanismo proposto para as reações que envolvem as espécies produzidas fora da região focal

1) excitação molecular



2) formação dos produtos



Neste caso, em uma primeira etapa temos a excitação vibracional não seletiva das espécies C_2H_4 que estando presente em maior quantidade irão interagir preferencialmente com o campo de radiação. Entretanto, dado que neste experimento as pressões empregadas tem valores que permitem uma compensação entre as absorções de ambos os gases, as moléculas de BCl_3 também serão excitadas e irão reagir em uma etapa posterior dando origem a C_2Cl_4 e outros produtos, alguns deles (BHC_2Cl_2 e B_2Cl_4) impossíveis de serem identificados nesta mistura em virtude de que suas bandas de absorção mais intensas são mascaradas por aquelas de etileno, mesmo porque tais produtos devem ter sido formados em pequenas quantidades. Como veremos no experimento seguinte, a quantidade de acetileno produzida nesta reação é maior que aquela formada quando a pressão de etileno é maior, donde podemos supor que poderá haver transferência de energia das espécies BCl_3^* para as de C_2H_4^* ocasionando ruptura das ligações C-H e originando C_2H_2 .

3) Pressão parcial de $\text{CCl}_3 = 2$ torr

Pressão parcial de $\text{C}_2\text{H}_4 = 103$ torr

O espectro IV (Fig. III-3.1.7.(a)) da mistura irradiada nos revela, a exemplo das reações precedentes, um leve aumento das intensidades das bandas de absorção de HCl (94) e apenas uma nova absorção significativa em $\approx 730 \text{ cm}^{-1}$ identificada como sendo devida a C_2H_2 (96). O espectro de massa (Fig. III-3.1.8.(a)) do referido sistema nos mostra, entretanto, ao lado de alguns picos característicos do "background", outros cuja identificação é proposta na Tab. III-3.1.3, na qual observamos a existência de picos cor-

Figura III-3.1.7 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ submetida
à irradiação com laser*

- (a) Pressão parcial de BCl_3 : 2 torr
Pressão parcial de C_2H_4 : 103 torr
- (b) Pressão parcial de BCl_3 : <2 torr
Pressão parcial de C_2H_4 : >103 torr

*Condições do experimento

Linha do laser: P(16)

(a) Potência média do laser na linha P(16): 0,65 W/pulso

(b) Potência média do laser na linha P(16): 0,70 W/pulso

Frequência de pulsação: 3pps

Tempo de irradiação: 5 minutos

Radiação focalizada

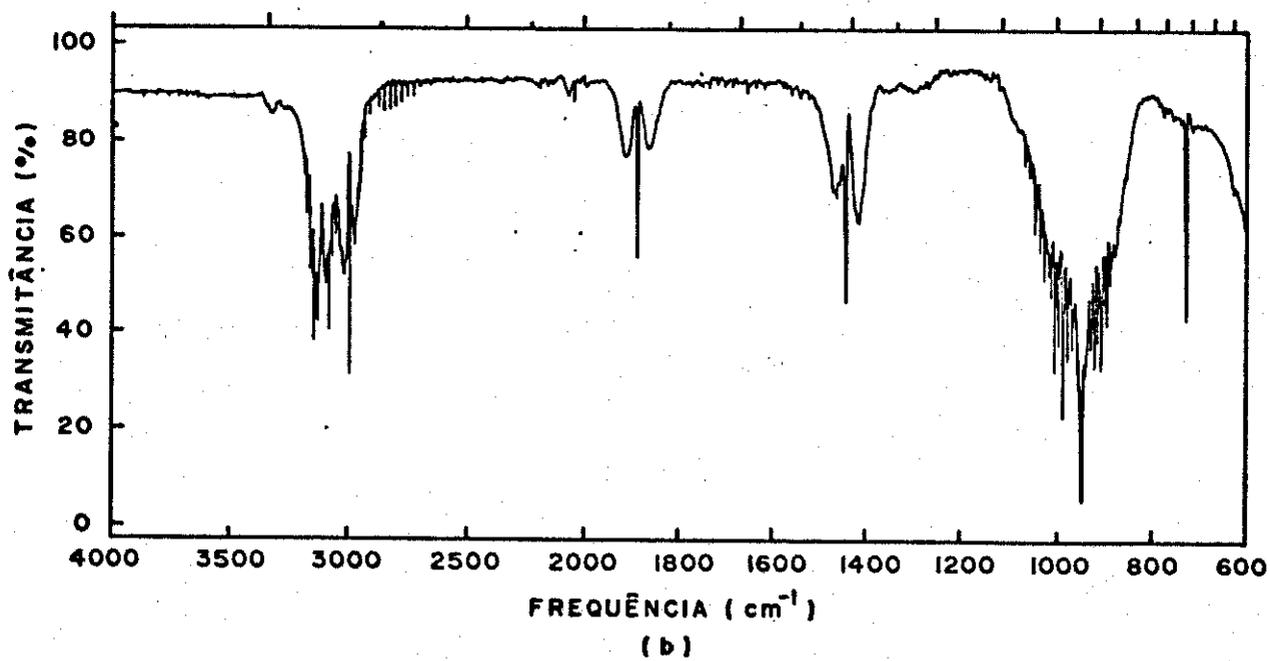
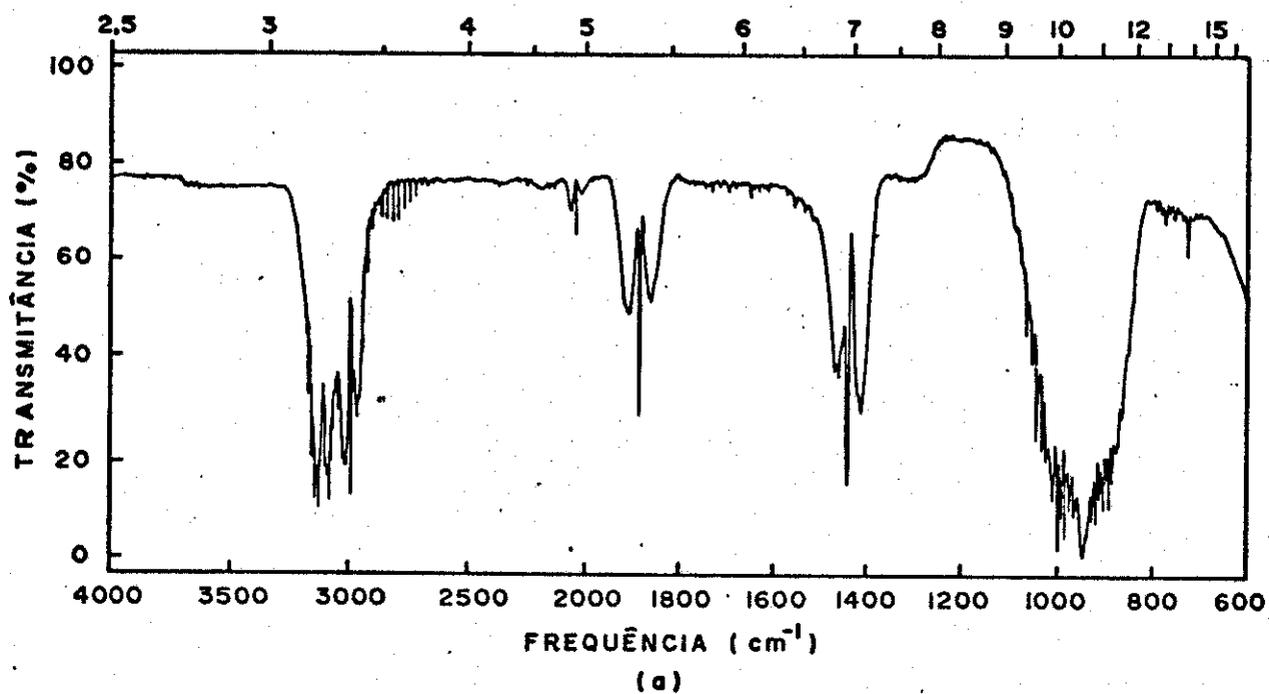


Figura III-3.1.8 Espectro de massa da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ submetida
à irradiação com laser*

- (a) Pressão parcial de BCl_3 : 2 torr
Pressão parcial de C_2H_4 : 103 torr
- (b) Pressão parcial de BCl_3 : 2 torr
Pressão parcial de C_2H_4 : 103 torr

*Condições do experimento

Linha do laser: P(16)

(a) Potência média do laser na linha P(16): 0,65 W/pulso

(b) Potência média do laser na linha P(16): 0,70 W/pulso

Frequência de pulsação: 3pps

Tempo de irradiação: 5 minutos

Radiação focalizada

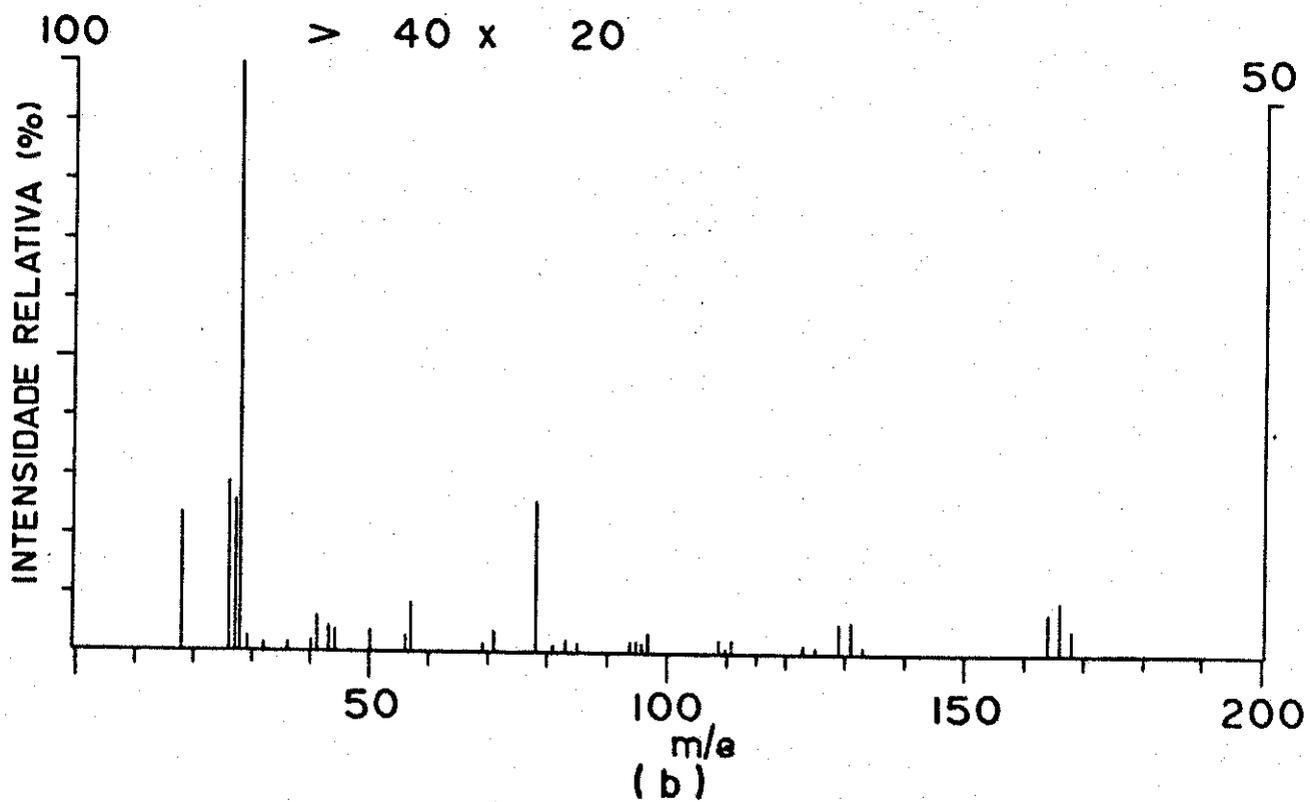
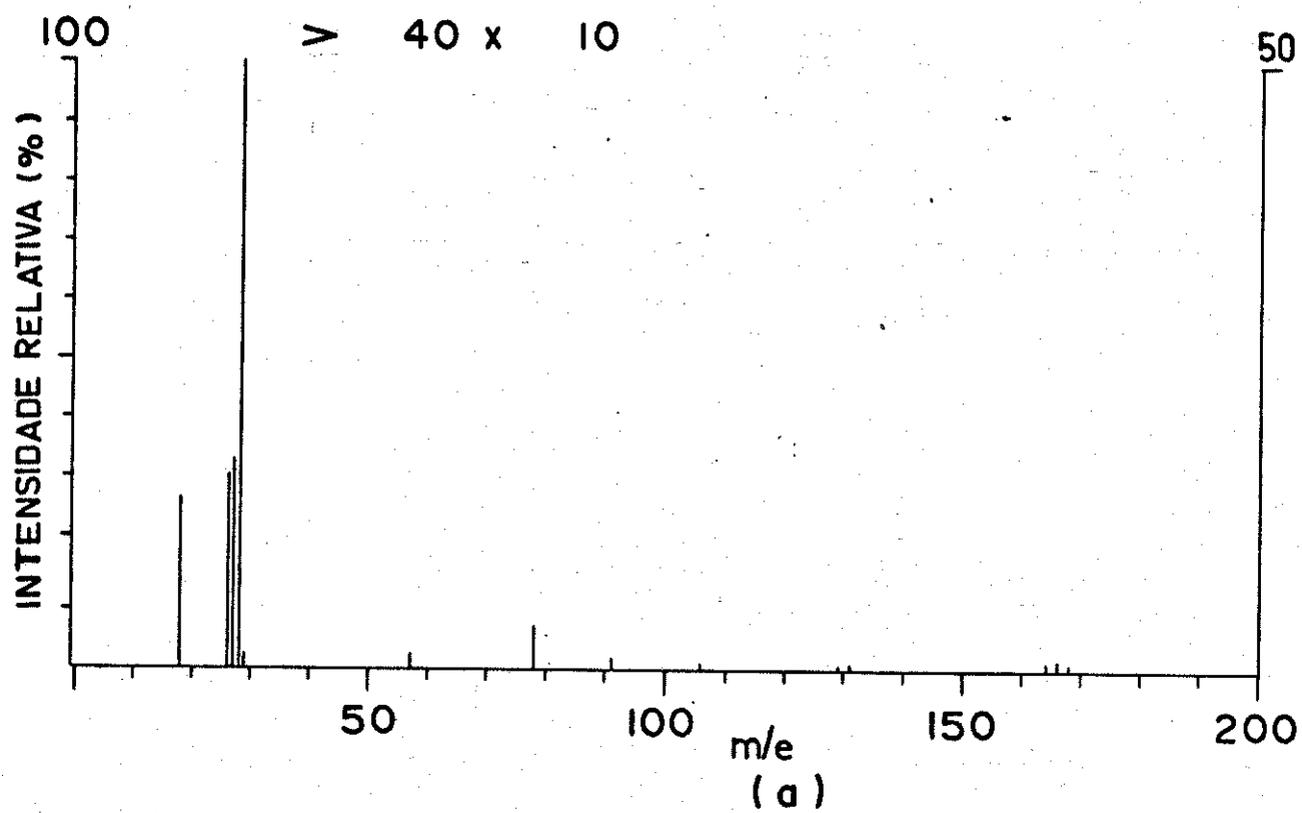


Tabela III-3.1.3 Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (2+103) submetida à irradiação com laser[§]

m/e	espécie
18	H_2O^+
26	C_2H_2^+
27	C_2H_3^+
28	C_2H_4^+ , N_2^+ , CO^+
29	C_2H_5^+
129	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_3^+$
131	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}^+$
164	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_4^+$
166	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}^+$
168	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2^+$

§ Corresponde ao espectro de massa representado na Fig. III-3.1.8.(a)

respondentes à espécie $C_2Cl_4^+$ e a seu fragmento $C_2Cl_3^+$, já apresentados no trabalho anterior. O leitor poderá notar que nesta Tabela inexistem os valores observados e calculados para as intensidades relativas dos picos. Isto não foi devido a um lapso ou desleixo de nossa parte, mas ao fato de que os espectros que havíamos registrado e armazenado no computador associado ao espectrômetro de massas terem sido desgravados sem que nos fosse dada ciência, donde ficamos impossibilitados de fazer os cálculos mencionados. Por este motivo, torna-se arbitrária a atribuição de apenas uma única espécie a cada um dos picos que figuram no espectro de massas, pois não sabemos até em que ponto tais picos podem ser atribuídos exclusivamente a produtos de reação ou ao gás residual presente no equipamento de análise. Evidentemente, isto impossibilita discussões mais detalhadas sobre o assunto. Dada a pressão extremamente baixa de BCl_3 frente à de C_2H_4 , parece-nos razoável admitir, neste caso, que o campo de radiação interage tão somente com as espécies C_2H_4 (o que acarretaria a formação de C_2H_2) posto que, as de BCl_3 , diluídas no seio da massa gasosa, terão, estatisticamente, menor probabilidade de fazê-lo. Deste modo, embora o espectro de massa nos indique a presença de C_2Cl_4 , esta substância não será considerada para fins de discussão sobre os mecanismos de reação, mesmo porque as intensidades dos picos associados à mesma, apesar de estarem decuplicadas, são muito pequenas e carecem de maior significado macroscópico. Outro fato que reforça esta nossa posição, é que o espectro IV da cela de reação evacuada (portanto, após a transferência do sistema irradiado para um frasco de vidro) não nos revela a adsorção de C_2Cl_4 nas janelas da mesma, ao contrário do que foi constatado no experimento anterior. A confirmar os resultados deste trabalho, havemos por bem proceder à irradiação de outra mistura gasosa, na qual o componente BCl_3 está a uma pressão inferior a 2 torr e o C_2H_4 a outra maior que 103 torr. No espectro IV (Fig. III-3.1.7.(b)) correspondente podemos distinguir claramente as duas bandas de absorção características de C_2H_2 : uma em 730 cm^{-1} e outra em 3280 cm^{-1} (dubleto) e em 3020 cm^{-1} , revelando-se este espectro muito similar àquele da mistura $BCl_3 + C_2H_4$ (5+100) de que já tratamos, exceto, naturalmente, pela ausência das absorções em 780 cm^{-1} , 800 cm^{-1} e em 915 cm^{-1} , pertinentes a C_2Cl_4 . O espectro IV da cela de reação vazia também não exhibe, aqui, as bandas acima referidas, o que nos mostra, como afirmamos, a inexistência de substâncias adsorvidas nas janelas da mesma. O espectro de massa (Fig. III-3.1.8.(a)), cuja intensidade dos picos que aparecem em unidades m/e maiores que 40 estão multiplicadas por 20, à parte os picos correspondentes ao "background", se assemelha ao da mistura anterior e mostra também os picos característicos de $C_2Cl_4^+$ e de seu fragmento $C_2Cl_3^+$ (Tab. III-3.1.4), os primeiros na região de 164-170 m/e e os demais na de 129-131 m/e, a existência dos quais po-

Tabela III-3.1.4 Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ ($< 2+ > 103$) submetida à irradiação com laser

m/e	espécie	I_R obs.	I_R calc.
18	H_2O^+		
26	C_2H_2^+	29,48	23,64 ⁺
27	C_2H_3^+	25,97	19,74 ⁺
28	C_2H_4^+ , N_2^+ , CO^+	100,00	100,00 ⁺
29	C_2H_5^+		
32	O_2^+		
36	H^{35}Cl^+		
57	$11\text{B}_2^{35}\text{Cl}^+$		
78	C_6H_6^+		
129	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_3^+$	100,00	100,00
131	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}^+$	100,00	97,89
133	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2^+$	33,00	31,95
164	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_4^+$	78,57	76,62
166	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}^+$	100,00	100,00
168	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2^+$	42,86	48,95

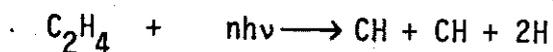
§ Corresponde ao espectro de massa representado na Fig. III-3.1.8.(b)

+ I_R obs. no espectro de massa de C_2H_4 puro

de ser ignorada na proposição dos mecanismos de reação. Os demais picos que aparecem podem ser creditados ao espectro "background" que, dependendo da história do equipamento, sofrem alterações cada vez que o mesmo é utilizado. Além disso, temos também observado ao longo de todo este trabalho que, não o sabemos porque, o padrão de fragmentação dos reagentes é constantemente alterado. Quanto ao BCl_3 , como afirmamos anteriormente, (Capítulo II-2.2.), é possível que estivesse reagindo com o material que constitui o sistema de entrada de gases, ou sendo hidrolisado por água adsorvida internamente às paredes desse sistema, ou mesmo reagindo com resíduos que proporcionam o surgimento do "background". Entretanto, não encontramos uma explicação plausível para a mudança observada com o gás C_2H_4 . Que tal mudança ocorre não temos dúvida, pois em um experimento de controle registramos, em dias distintos, o espectro de massa de etileno puro e o padrão de fragmentação se mostrou modificado. Vamos aos mecanismos propostos para as reações.

A) mecanismo proposto para as reações que envolvem as espécies produzidas na região focal

1) dissociação molecular com formação de fragmentos equivalentes

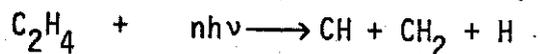


2) recombinação dos fragmentos equivalentes



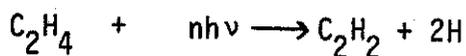
Analogamente ao mecanismo proposto no experimento anterior, parece-nos razoável considerar duas outras etapas iniciais, abaixo discriminadas.

3) dissociação molecular com formação de fragmentos não equivalentes



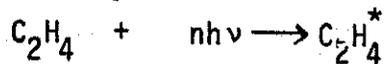
e subsequente recombinação dos mesmos originando C_2H_2

4) eliminação

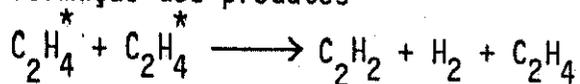


B) mecanismo proposto para as reações que envolvem as espécies produzidas fora da região focal

1) excitação molecular



2) formação dos produtos



Inicialmente temos uma etapa de excitação molecular onde são ativadas as espécies C_2H_4 e uma fase posterior, mediante colisões, na qual ocorre a formação do produto C_2H_2 .

Se compararmos, em base aos espectros IV, as quantidades dos produtos C_2Cl_4 e HCl obtidas neste experimento e no anterior iremos notar um decréscimo nas primeiras. Dois fatores podem ter contribuído para a diminuição observada: a) na mistura $BCl_3 + C_2H_4$ (5+100) ocorre, como vimos, uma compensação entre a absorção de ambos os gases pela radiação associada à linha P(16) ao lado, evidentemente, da possibilidade de uma transferência intermolecular de energia e b) os produtos mencionados dependem, fundamentalmente, do envolvimento das espécies BCl_3 , donde uma diminuição na quantidade deste gás acarretará uma queda na intensidade dos referidos produtos. Poderá ser argumentado também que ocorreu uma diminuição perceptível na quantidade de acetileno produzida neste último experimento em comparação com a do trabalho anterior. Explicamos este fato como sendo devido à instabilidade do laser enquanto estava sendo operado, o que se traduz por uma variação sensível na potência de cada pulso. Testes realizados antes de efetuarmos os trabalhos mostraram, por exemplo, que a potência do laser sofria uma variação de quase 50%, passando de 0,7W/pulso a 0,4W/pulso. Não sabemos a que atribuir variações tão intensas, exceto ao grau de pureza dos gases CO_2 , N_2 e H_2 (He é importado) e ao desgaste normal dos eletrodos dentro da cavidade ótica.

3.2. Efeitos da pressão total nas reações fotoquímicas em misturas gasosas à composição 1/1

Dado que os fatos gerais observados nestes experimentos já foram apresentados no início da secção precedente, cabe-nos agora relatar e discutir os possíveis efeitos ocasionados pela variação da pressão total nas reações entre BCl_3 e C_2H_4 induzidas pela radiação IV focalizada de um laser CO_2 . Reconhecemos que, a priori, estaremos extremamente felizes se pudermos retirar do conjunto de dados experimentais que descreveremos a seguir, algum suporte para a proposição do mecanismo de reação geral, visto que apenas três experimentos são, a nosso ver, insuficientes para tal. Conforme já mencionamos, mais estudos devem ser realizados, abrangendo maior intervalo de pressões o que, no momento não nos tem sido possível por motivos completamente alheios à nossa vontade e os quais nos recusamos a apresentar neste trabalho, mas que poderão ser discutidos se for o caso. Vamos aos resultados.

1) Pressão total = 12 torr

A análise dos espectros IV (Fig. III-3.2.1) da mistura gasosa antes (a) e após (b) a irradiação da mesma nos revela ao lado do aumento das intensidades da banda rotacional de HCl (94) (que absorve na região de 2880 cm^{-1}) o aparecimento de duas outras novas. Uma delas, mais estreita e intensa, em 730 cm^{-1} que foi identificada por nós como sendo o ramo Q característico de acetileno (96) e que justificaria, pelo menos em parte, o quase completo desaparecimento de etileno. Outra, mais larga e mais fraca, surge perto de 1300 cm^{-1} e permanece até o momento sem identidade, mas devendo ser relacionada a algum composto de boro, visto que ocorre também uma diminuição significativa das intensidades das bandas em 956 e em 995 cm^{-1} , características de BCl_3 (86). Face aos pequenos valores da pressão total, do tempo de irradiação além da falta de equipamentos de análise mais adequados e sensíveis que o espectrofotômetro IV Perkin-Elmer modelo 180, não nos foi possível, apenas com este, detectar outros produtos de reação. Tendo em mente as limitações da espectrometria de massas que, seguramente, não se constitui na técnica mais aconselhável, embora seja a única de que dispomos na Unicamp, com exceção do Perkin-Elmer, havemos por bem aplicá-la em nossas misturas irradiadas. O espectro de massa (Fig. III-3.2.2) obtido nos mostra, além dos picos associados às espécies já vistas, duas interessantes estruturas. A primeira, na região de $164-170 \text{ m/e}$ é presumivelmente relacionada à espécie C_2Cl_4^+ e a outra, que aparece no intervalo de $129-133 \text{ m/e}$ corresponderia às diferentes composições isotópicas no fragmento C_2Cl_3^+ derivado da espécie anterior pela perda de um elemento Cl . Aparecem ainda alguns picos de menor

Figura III-3.2.1 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$

(a) Antes

(b) Após irradiação com laser*

*Condições do experimento

Composição da mistura: 1/1

Pressão total: 12 torr

Linha do laser: P(16)

Potência média do laser na linha P(16): 0,70 W/pulso

Frequência de pulsação: 3pps

Tempo de irradiação: 5 minutos

Radiação focalizada

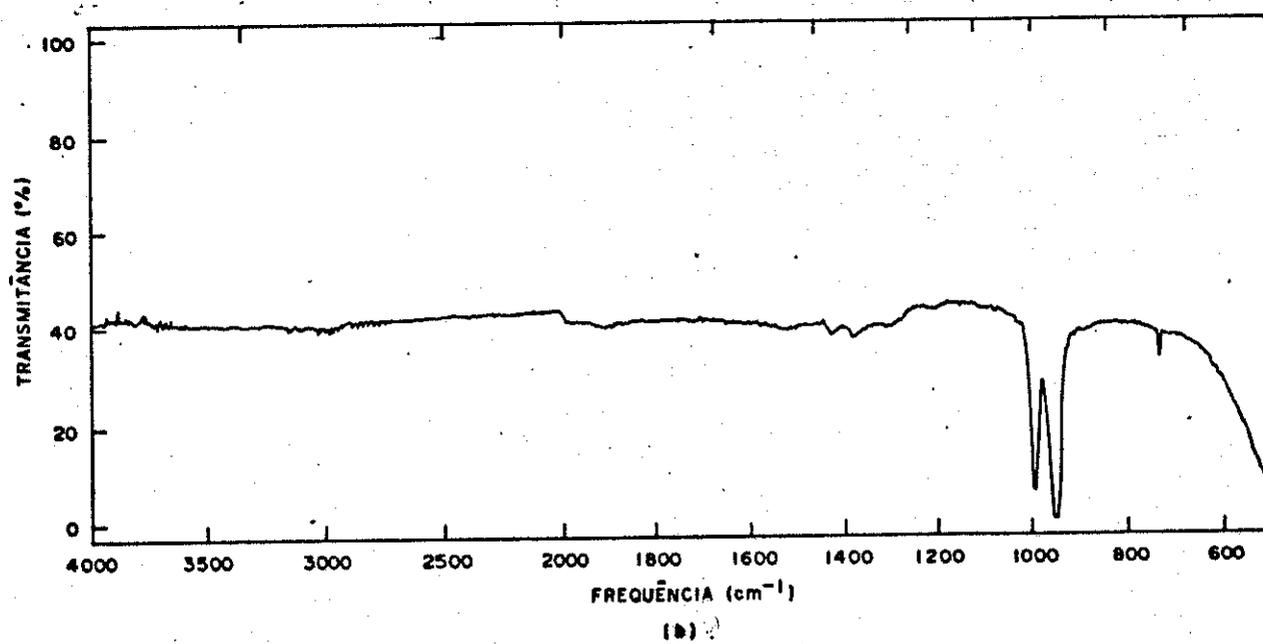
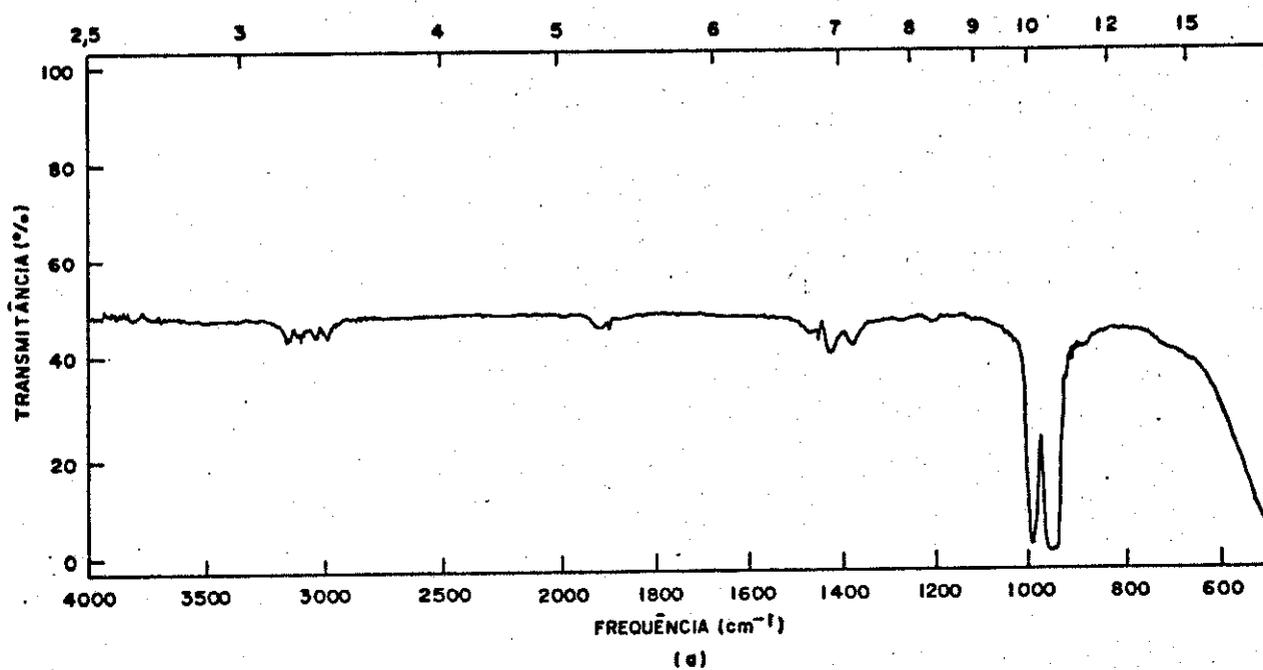


Figura III-3.2.2 Espectro de massa da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ submetida
à irradiação com laser*

*Condições do experimento

Composição da mistura: 1/1

Pressão total: 12 torr

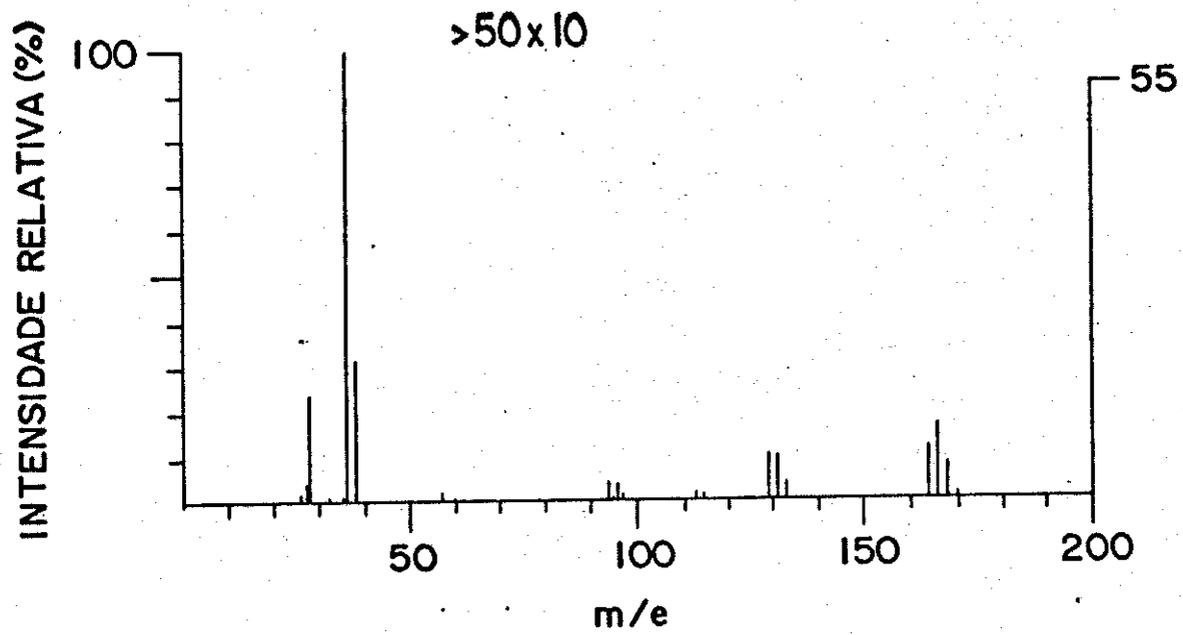
Linha do laser: P(16)

Potência média do laser na linha P(16): 0,70 W/pulso

Frequência de pulsação: 3pps

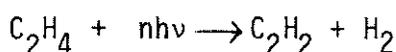
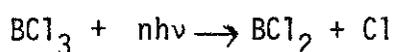
Tempo de irradiação: 5 minutos

Radiação focalizada

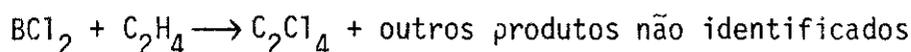


intensidade na região de 94-96m/e associados ao íon $C_2Cl_2^+$. A identificação segura do produto C_2Cl_4 foi reforçada pela excelente concordância entre as intensidades relativas observadas e calculadas (Tab. III-3.2.1) considerando, nestas últimas, que os picos aparecendo em cada uma das regiões mencionadas provêm de uma única espécie. Consequentemente, admitimos neste cálculo que a sobreposição de picos devidos a diferentes espécies não ocorre. Embora, como nos casos anteriores, devêssemos apresentar dois mecanismos de reação, um deles relativo a micro região focal onde a intensidade da radiação é da ordem de $10^9 W/cm^2$ e outro referente ao cone de iluminação, onde a densidade de potência é cerca de $10^6 W/cm^2$, acreditamos que, em realidade, o grosso das reações químicas que originam os produtos deve ser comandado pelas espécies produzidas no primeiro local. Esta nossa suposição não é, de modo algum, arbitraria (e será adotada também nos experimentos vindouros), pois os inúmeros trabalhos em que se pretende induzir reações químicas entre gases e que tem sido publicados (vide Capítulos I-1 e III-1) tem nos dado o necessário respaldo para que nossa proposta possa ser aceita sem maiores danos a análise dos resultados. Sendo assim, apresentamos a seguir as etapas do mecanismo de reação que julgamos ser o mais conveniente.

1) dissociação molecular



2) formação dos produtos



2) Pressão total = 50 torr

Num experimento preliminar feito a essa pressão total, observamos luminescência durante a irradiação que, por motivos já mencionados, não tivemos oportunidade e meios para identificá-la. Outro fato que chamou nossa atenção foi o espectro IV (Fig. III-3.2.3) da mistura gasosa antes (a) e após (b) ela ter sido irradiada. Apesar de no espectro (a) observarmos o aparecimento da estrutura rotacional característica de HCl (94) e em (b) notarmos uma pequena elevação das bandas correspondentes, inexplicavelmente não são vistas em ambos os espectros as duas bandas mais intensas de BCl_3 (96), em 956 e em 995 cm^{-1} , que deveriam forçosamente aparecer. Tendo ciência desses fatos, havemos por bem analisar o espectro IV do sistema irradiado, registrar também o seu espectro de massa e depois repetir o experimento fazendo nova mistura. Os únicos -

Tabela III-3.2.1 Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$, à pressão de 12 torr, submetida à irradiação com laser

m/e	espécie	I_R obs.	I_R calc.
26	C_2H_2^+	9,82	8,44 ⁺
27	C_2H_3^+	14,07	16,75 ⁺
28	C_2H_4^+ , N_2^+ , CO^+	100,00	100,00 ⁺
35	$^{35}\text{Cl}^+$	1,17	
36	H^{35}Cl^+	100,00	100,00
37	$^{37}\text{Cl}^+$, D^{35}Cl^+	0,77	0,02
38	H^{37}Cl^+	30,61	32,63
94	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_2^+$	100,00	100,00
96	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$	77,08	65,26
129	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_3^+$	99,82	100,00
131	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}^+$	95,56	97,89
133	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2^+$	37,28	31,95
164	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_4^+$	75,28	76,62
166	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}^+$	100,00	100,00
168	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2^+$	50,35	48,95
170	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_3^+$	11,30	10,65

+ I_R obs. no espectro de massa de C_2H_4 puro

Figura III-3.2.3 Espectro IV da primeira mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$

- (a) Antes
- (b) Após irradiação com laser*

*Condições do experimento

Composição da mistura: 1/1

Pressão total: 50 torr

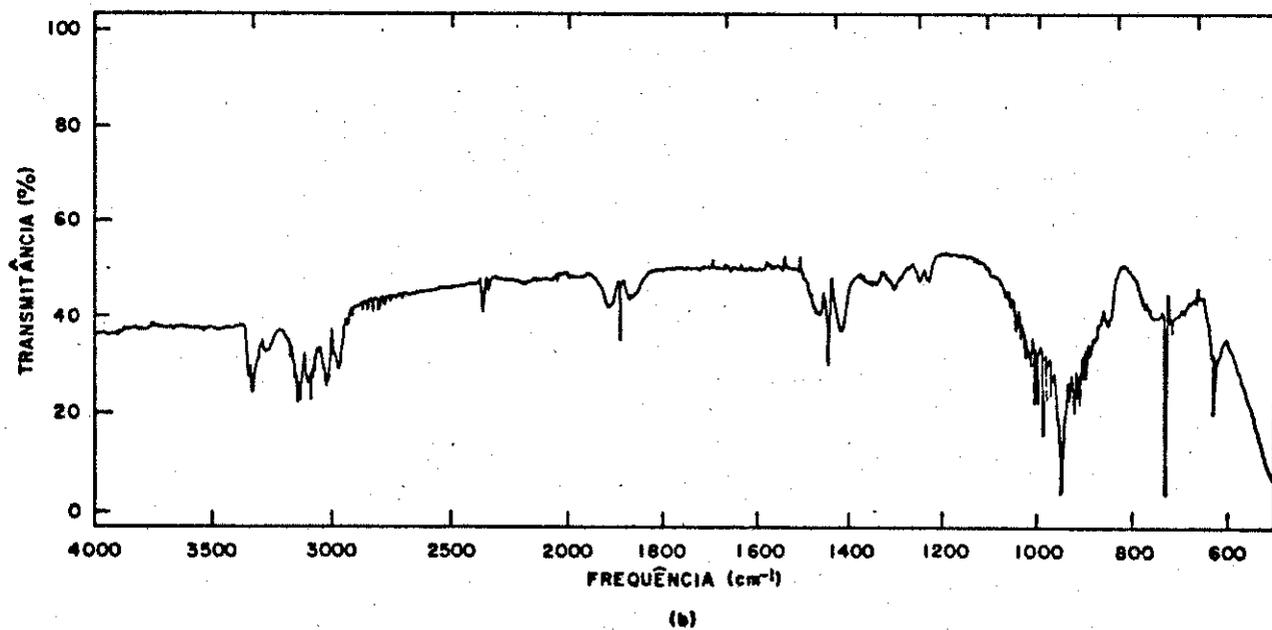
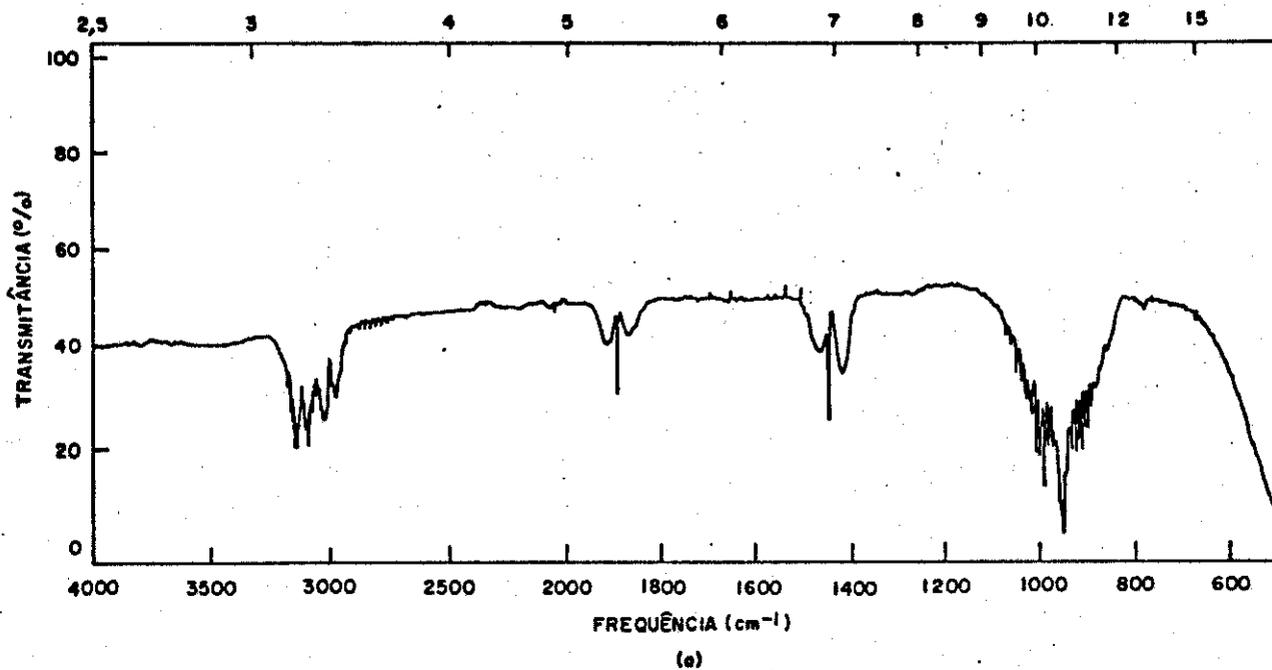
Linha do laser: P(16)

Potência média do laser na linha P(16): 0,70 W/pulso

Frequência de pulsação: 3pps

Tempo de irradiação: 5 minutos

Radiação focalizada



produtos identificados com absoluta certeza foram HCl, CH₄ e C₂H₂, o segundo absorvendo (103) nas regiões de 3020 cm⁻¹ (cuja banda não aparece por estar mascarada pela de etileno) e de 1300 cm⁻¹ e o último que apresenta três intensas bandas de absorção (96), em 3287 cm⁻¹ (dubleto) e em 730 cm⁻¹. A banda que figura em 630 cm⁻¹ deve-se provavelmente a metilacetileno (102) (compare esta banda com a que aparece na Fig. IV-2.1.8.(b) correspondente ao experimento em que C₂H₄ puro é submetido a descargas elétricas), enquanto que a substância responsável pelo dubleto na região de 1250 cm⁻¹ permanece, até agora, sem identificação. Provavelmente este dubleto contém contribuições de metano pois o mesmo aparece, embora em menor intensidade, quando dos experimentos realizados com descargas elétricas no gás C₂H₄ puro (vide Fig. IV-2.1.8.(b)). Aliás, é notável a semelhança entre a distribuição dos produtos obtidos para esta mistura gasosa irradiada com laser e para etileno puro, à pressão de 30 torr, submetido a descargas elétricas. Duas outras substâncias compõem o espectro (b) da Fig. III-3.2.3. São elas CO₂ (100) que exibe uma absorção característica entre 2300 cm⁻¹ e 2400 cm⁻¹ e CO (105) que revela uma estrutura rotacional bem delineada entre 2000 cm⁻¹ e 2300 cm⁻¹ e que se encontra ampliada na Fig. III-3.2.4.(a). A única explicação plausível para o aparecimento dessas duas substâncias, completamente estranhas a nosso sistema irradiado, é que deve ter ocorrido um vazamento, embora pequeno, na cela de reação após o registro do espectro IV da mistura não irradiada. O espectro de massa (Fig. III-3.2.5) dos gases após irradiação nos revela o aparecimento de duas substâncias que não haviam sido detectadas por espectrofotometria IV: tricloroetileno, cujo íon molecular exibe picos no intervalo de 130-134m/e e os fragmentos a ele associados que ocorrem em 95-99m/e e tetracloroetileno e seus fragmentos, já qualificados no experimento anterior. Infelizmente, por motivos já esclarecidos no item precedente, não nos foi possível calcular as intensidades relativas médias observadas para cada um dos picos que figuram no espectro de massa, em razão do que seria leviano de nossa parte não considerarmos a sobreposição de picos com a possível contribuição de outras espécies como por exemplo, B₂H₃Cl₃⁺ (106) para os que aparecem na região de 128-136m/e e B₂H₂Cl₄⁺, esta já reportada na literatura (39), para os constantes no intervalo de 162-172m/e (vide Tab. III-3.2.2). Apenas lamentamos que não tivéssemos a nossa disposição um cromatógrafo de gás acoplado ao espectrômetro de massas ou que, pelo menos, nos fosse dada permissão para operarmos este último equipamento. Deste modo, as informações colhidas em todos os nossos espectros de massa são meramente especulativas. Tendo em vista os comentários feitos no início desta discussão a respeito das dúvidas sobre a constituição da mistura gasosa aqui analisada, repetimos o experimento empregando, obviamente, as mesmas condições de irradiação. O espectro IV (Fig. III-3.2.4.(b)) da segunda mistura irradiada apresenta as bandas características de BCl₃ (86) e a de C₂H₂ (96) em 730 cm⁻¹

- Figura III-3.2.4 (a) Ampliação da banda rotacional de CO entre 2000 cm^{-1} e 2300 cm^{-1}
- (b) Espectro IV da segunda mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ submetida à irradiação com laser*

*Condições do experimento

Composição da mistura: 1/1

Pressão total: 50 torr

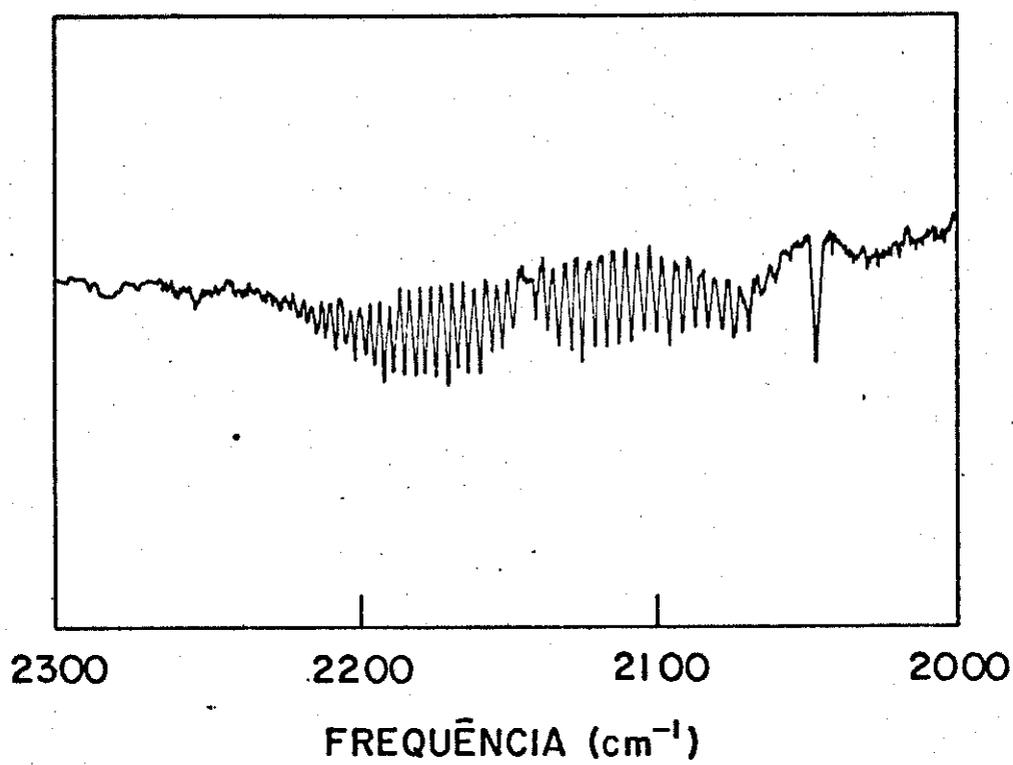
Linha do laser: P(16)

Potência média do laser na linha P(16): 0,55 W/pulso

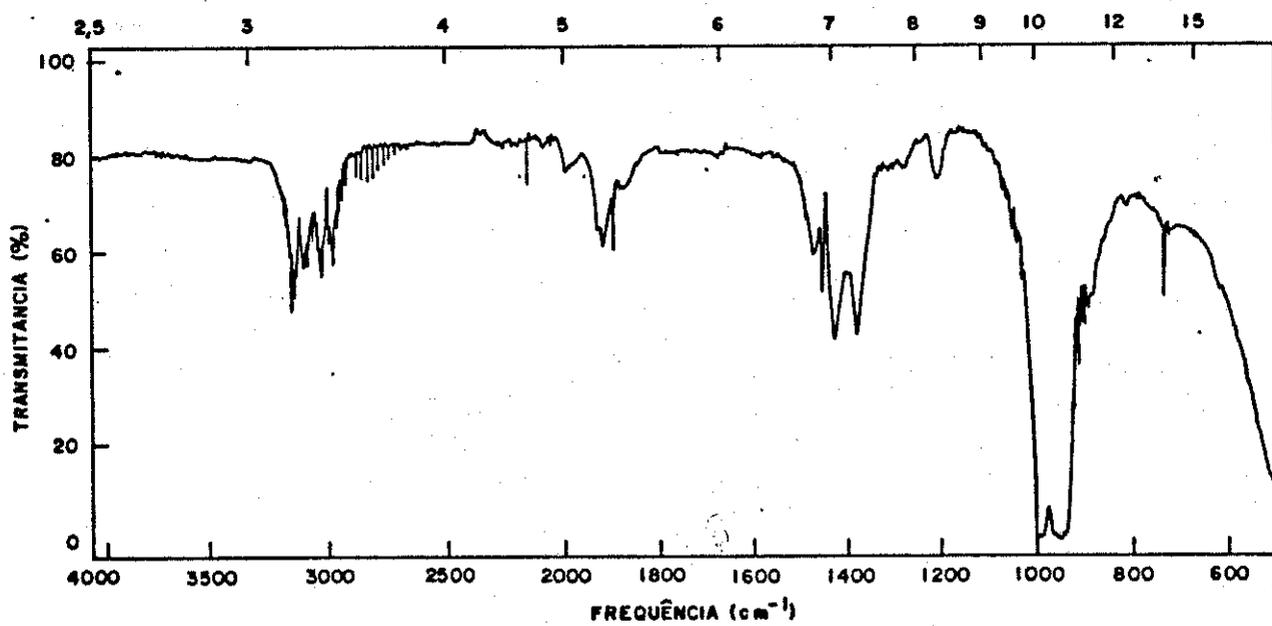
Frequência de pulsação: 3pps

Tempo de irradiação: 5 minutos

Radiação focalizada



(a)



(b)

Figura III-3.2.5 Espectro de massa da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ submetida
à irradiação com laser*

- (a) Primeira mistura
- (b) Segunda mistura
- (c) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ puro

*Condições do experimento

Composição da mistura: 1/1

Pressão total: 50 torr

Linha do laser: P(16)

(a) Potência média do laser na linha P(16): 0,70 W/pulso

(b) Potência média do laser na linha P(16): 0,55 W/pulso

Frequência de pulsação: 3pps

Tempo de irradiação: 5 minutos

Radiação focalizada

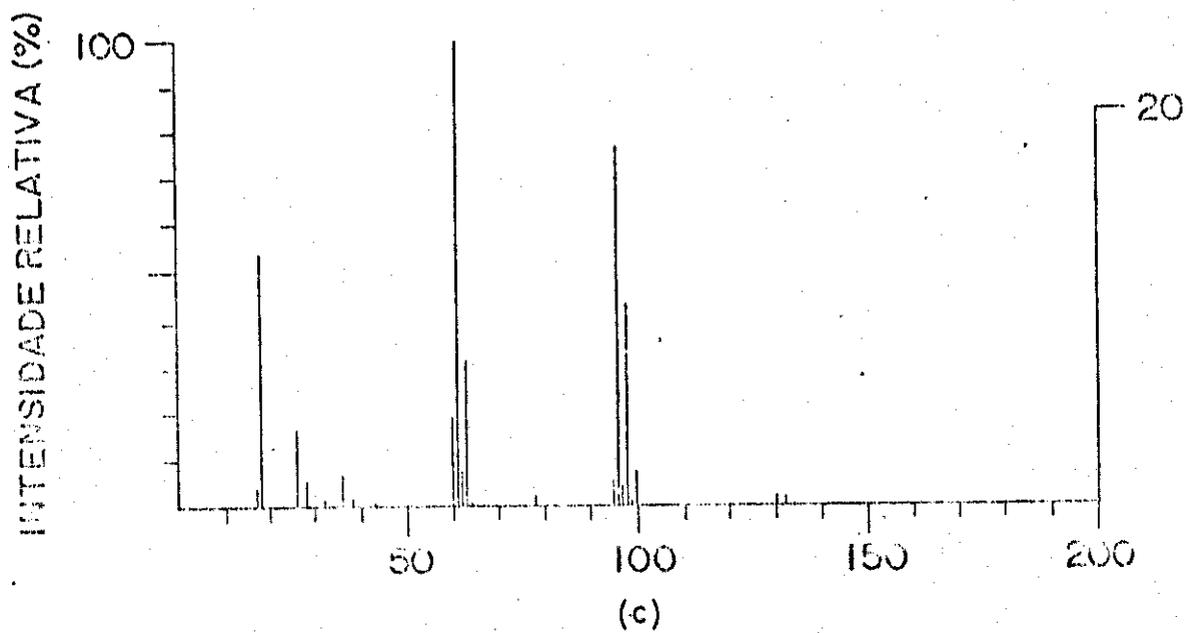
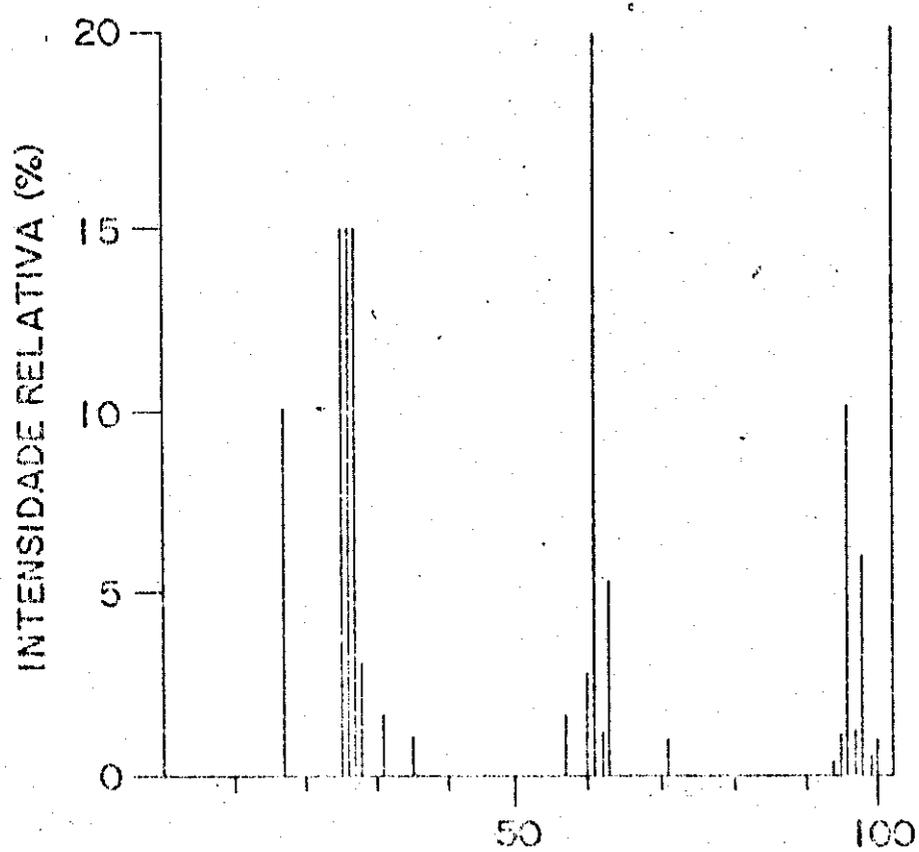
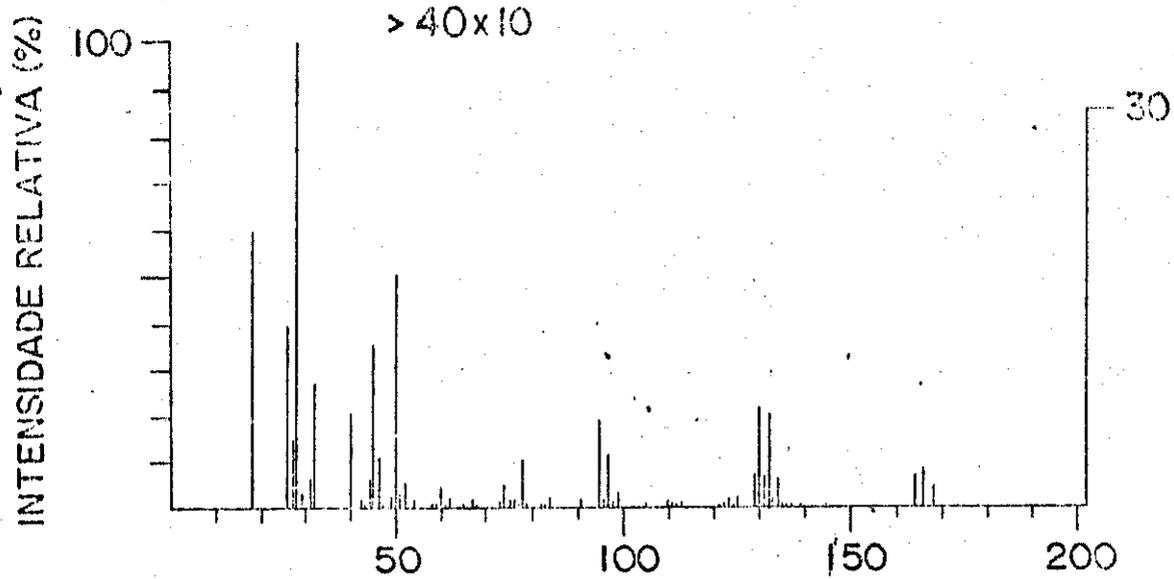


Tabela III-3.2.2 Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas da primeira mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$, à pressão de 50 torr, submetida à irradiação com laser^S

m/e	espécie
18	H_2O^+
26	C_2H_2^+
27	C_2H_3^+
28	C_2H_4^+ , N_2^+ , CO^+
29	C_2H_5^+
31	?
32	O_2^+
40	C_3H_4^+
45	?
46	?
50	$\text{CH}_3^{35}\text{Cl}^+$, C_4H_2^+
60	$\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_3^{35}\text{Cl}^+$
62	$\text{C}_2\text{H}^{37}\text{Cl}^+$, $\text{C}_2\text{H}_3^{35}\text{Cl}^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_3^{37}\text{Cl}^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_5^{35}\text{Cl}^+$
78	C_6H_6^+
95	$\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}_2^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_3^{35}\text{Cl}_2^+$
97	$\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$, $^{10}\text{B}_2\text{H}_3^{37}\text{Cl}_2^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_3^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$
99	$\text{C}_2\text{H}^{37}\text{Cl}_2^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_3^{37}\text{Cl}_2^+$
129	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_3^+$
130	$\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}_3^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_3^{35}\text{Cl}_3^+$
131	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}^+$
132	$\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_3^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}^+$
133	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2^+$
134	$\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_3^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2^+$
164	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_4^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_2^{35}\text{Cl}_4^+$
166	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_2^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}^+$, $^{10}\text{B}_2\text{H}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2^+$

Tabela III-3.2.2 cont.

m/e	espécie
168	$C_2^{35}Cl_2^{37}Cl_2^+$, $^{11}B_2H_2^{35}Cl_2^{37}Cl_2^+$
170	$C_2^{35}Cl^{37}Cl_3^+$, $^{11}B_2H_2^{35}Cl^{37}Cl_3^+$, $^{10}B_2H_2^{37}Cl_4^+$

§ Corresponde ao espectro de massa representado na Fig. III-3.2.5.(a)

(bem menos intensa que a da mistura anterior) sendo este o único produto passível de identificação. Dois fatos merecem registro neste ponto: a) a potência da radiação não focalizada do laser foi impossível de ser mantida a 0,70 W/pulso como nos casos anteriores, sendo obtida para a mesma um valor de 0,55 W/pulso após estabilização do equipamento e b) o nível de ruído do espectrofotômetro IV estava anormalmente elevado e por mais que tentássemos otimizar as condições de registro do espectro não nos foi possível evitar o aparecimento de um ruído intenso da região de 1950 cm^{-1} a 2500 cm^{-1} o que nos impediu de observar a existência ou não de bandas de absorção de CO_2 e de CO . Também devemos mencionar aqui que a comprovação da existência de outros produtos de reação (como CH_4 , por exemplo) ficou prejudicada pela largura das bandas de absorção, não são de C_2H_4 , mas também de BCl_3 , o que evidencia a falta que nos faz um espectrofotômetro IV com transformada de Fourier. Com este, poderíamos subtrair os espectros IV de BCl_3 e de C_2H_4 e registrar o espectro limpo apenas dos produtos de reação. Infelizmente, o espectro de massa (Fig. III-3.2.5.(b)) do sistema irradiado não pode ser graficado pelo computador, como vínhamos fazendo, devido a problemas na interface entre esta máquina e o espectrômetro, razão pela qual o espectro foi registrado no próprio aparelho e em seguida transposto para o papel milimetrado. Em razão disso, não nos foi possível calcular as médias das intensidades relativas observadas para cada um dos picos que aparecem no espectro de massa e compará-las com os valores computados pelo programa ISOTOP. Assim mesmo, tomamos a liberdade de sugerir a identificação (Tab. III-3.2.3) para os responsáveis pelo aparecimento de alguns picos, com o intuito de ilustrar as possíveis contribuições a cada um deles. Todavia, não deixa de ser extremamente interessante a notável semelhança entre os padrões de fragmentação de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ trans puro (Fig. III-3.2.5.(c)) e da mistura gasosa aqui analisada, nas regiões de 60-63m/e e 95-100m/e. Evidentemente, não podemos descartar a possibilidade de contribuição, aos referidos picos, da espécie $\text{B}_2\text{H}_4\text{Cl}_2^+$, substância até o momento não sintetizada e apenas mencionada na literatura nos idos 20 (106). Em realidade, a sobreposição de picos deve ocorrer, o que reforça a idéia da possível formação de duas ou mais substâncias, pelo fato de que a distribuição isotópica simulada pelo programa ISOTOP para cada uma das espécies puras ou de seus fragmentos não concorda com a observada, embora seja semelhante a esta. Infelizmente o composto $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ trans não foi detectado por espectrofotometria IV o que afasta a possibilidade de confirmá-lo como um produto certo para a reação. Estas dificuldades que acabamos de mencionar impedem-nos de fornecer um mecanismo adequado para as reações induzidas nesta mistura. Podemos dizer que C_2H_2 é provavelmente formado por eliminação direta de dois átomos H das moléculas C_2H_4 e que as espécies BCl_3 reagem com aqueles radicais originando HCl e outros produtos que não puderam ser conve-

Tabela III-3.2.3 Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas da segunda mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$, à pressão de 50 torr, submetida à irradiação com laser[§]

m/e	espécie
18	H_2O^+
26	C_2H_2^+
27	C_2H_3^+
28	C_2H_4^+ , N_2^+ , CO^+
29	C_2H_5^+
32	O_2^+
36	H^{35}Cl^+
57	C_4H_9^+
60	$\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$, $^{10}\text{B}^{11}\text{BH}_4^{35}\text{Cl}^+$
61	$\text{C}_2\text{H}_2^{35}\text{Cl}^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_4^{35}\text{Cl}^+$
62	$\text{C}_2\text{H}^{37}\text{Cl}^+$, $\text{C}_2\text{H}_3^{35}\text{Cl}^+$, $^{10}\text{B}^{11}\text{BH}_4^{37}\text{Cl}^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_5^{35}\text{Cl}^+$
63	$\text{C}_2\text{H}_2^{37}\text{Cl}^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_4^{37}\text{Cl}^+$, $^{10}\text{B}^{11}\text{BH}_5^{37}\text{Cl}^+$
71	$\text{C}_5\text{H}_{11}^+$
94	$\text{C}_2^{35}\text{Cl}_2^+$, $^{10}\text{B}_2\text{H}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$, $^{10}\text{B}^{11}\text{BH}_3^{35}\text{Cl}_2^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_2^{35}\text{Cl}_2^+$
95	$\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}_2^+$, $^{10}\text{B}^{11}\text{BH}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$, $^{10}\text{B}^{11}\text{BH}_4^{35}\text{Cl}_2^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_3^{35}\text{Cl}_2^+$
96	$\text{C}_2\text{H}_2^{35}\text{Cl}_2^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_4^{35}\text{Cl}_2^+$, $^{10}\text{B}_2\text{H}_2^{37}\text{Cl}_2^+$
97	$\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$, $^{10}\text{B}^{11}\text{BH}_2^{37}\text{Cl}_2^+$, $^{10}\text{B}^{11}\text{BH}_4^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_3^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$
98	$\text{C}_2\text{H}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_2^{37}\text{Cl}_2^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_4^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$, $^{10}\text{B}^{11}\text{BH}_3^{37}\text{Cl}_2^+$
99	$\text{C}_2\text{H}^{37}\text{Cl}_2^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_3^{37}\text{Cl}_2^+$, $^{10}\text{B}^{11}\text{BH}_4^{37}\text{Cl}_2^+$
100	$\text{C}_2\text{H}_2^{37}\text{Cl}_2^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_4^{37}\text{Cl}_2^+$

§ Corresponde ao espectro de massa representado na Fig. 3.2.5.(b)

nientemente identificados.

3) Pressão total= 110 torr

Este foi o último experimento que conseguimos realizar com o laser, haja visto que o funcionamento deste aparelho começou rapidamente a se deteriorar, como o leitor poderá perceber comparando a potência máxima/pulso que conseguimos em cada trabalho. Esta é a razão porque não julgamos esta tarefa ainda concluída, pois esperamos levá-la adiante com o equipamento Lumonics que recebemos do CTA. Quanto aos resultados que temos em mãos, uma comparação entre os espectros IV (Fig. III-3.2.6) da mistura antes (a) e após (b) a mesma ter sido irradiada nos mostra o aparecimento de apenas duas novas absorções, uma em $\approx 1275 \text{ cm}^{-1}$ e outra perto de 1300 cm^{-1} . Evidentemente, esta informação é insuficiente para nos permitir uma identificação do(s) produto(s) de reação. Em razão disto e, nunca é demasiado repetir, levando em consideração as limitações da espectrometria de massas, resolvemos aplicar esta técnica à mistura aqui tratada, na esperança de que alguma luz fosse lançada à identificação dos produtos de reação. O espectro de massa (Fig. III-3.2.7) nos mostra, ao lado de alguns picos devidos ao gás residual, o produto HCl^+ (que é formado, sem ionização, em todos os experimentos com laser) e duas estruturas, uma em 130-132m/e e outra em 95-97m/e que, dada a pequena intensidade dos picos que as compõem (lembramo-nos de que estas intensidades estão multiplicadas por 10) não podemos afirmar com absoluta segurança se realmente são significativas ou não. A Tab. III-3.2.4 nos mostra uma das sugestões possíveis para as identidades dos picos que aparecem no mencionado espectro de massa com as respectivas intensidades relativas observadas e calculadas, estas admitindo-se que as substâncias especificadas na referida Tabela são as únicas que efetivamente contribuem para cada um dos picos constantes no espectro. Podemos facilmente observar que, à exceção dos valores referentes a HCl^+ , a concordância entre os demais é relativamente pobre, em razão do que nossa hipótese de que a existência de cada um dos picos é atribuída a apenas uma espécie não é correta. Convenhamos, entretanto, que sem a possibilidade de contar com um espectrofotômetro IV/transformada de Fourier ou com um sistema GC/MS e, ainda mais, sem a mínima chance de poder repetir o experimento, torna-se realmente difícil investigar rigorosamente quais os produtos formados nas reações, motivo pelo qual nos furtamos de sugerir um mecanismo para as mesmas. Em verdade, a proposição de um mecanismo de reação pressupõe, no mínimo, o conhecimento sobre as identidades dos produtos de reação, o que evidentemente não se aplica ao nosso caso. Porém, recordamos que tendo em mãos o equipamento Lumonics e o cromatógrafo de gás a ser futuramente adquirido, teremos condições, num futuro bastante próximo, de levar a cabo o trabalho aqui iniciado, bem como de estendê-lo alterando os parâmetros de irradiação.

Figura III-3.2.6 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$

- (a) Antes
- (b) Após irradiação com laser*

*Condições do experimento

Composição da mistura: 1/1

Pressão total: 110 torr

Linha do laser: P(16)

Potência média do laser na linha P(16): 0,45 W/pulso

Frequência de pulsação: 3pps

Tempo de irradiação: 5 minutos

Radiação focalizada

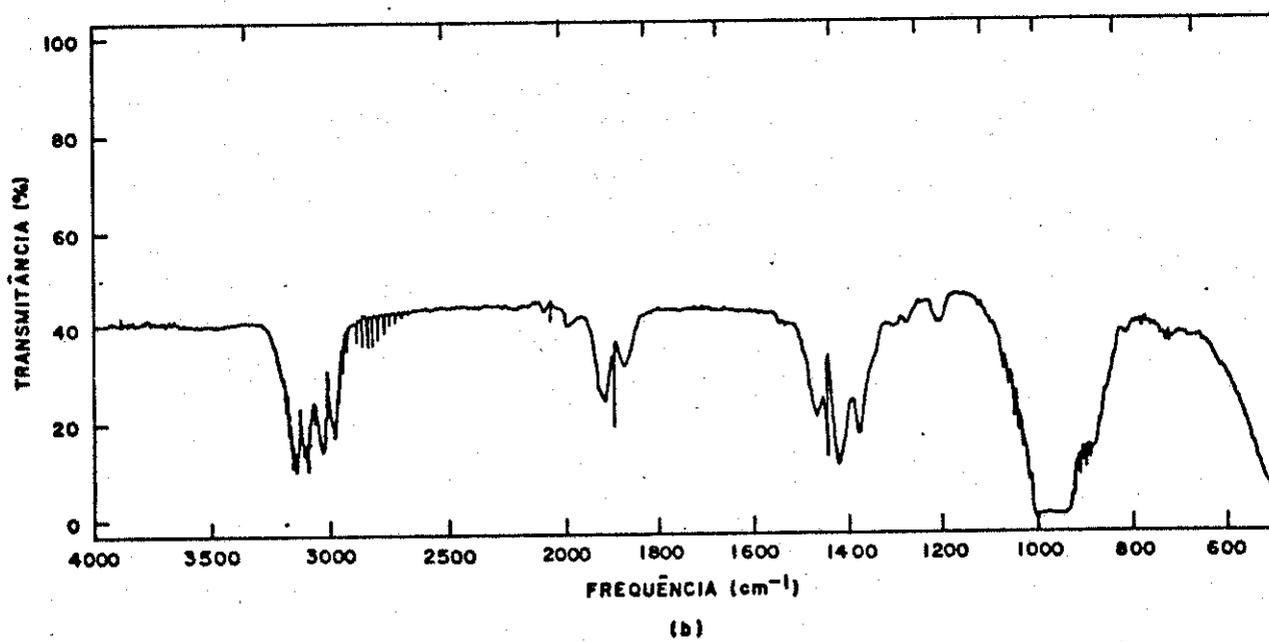
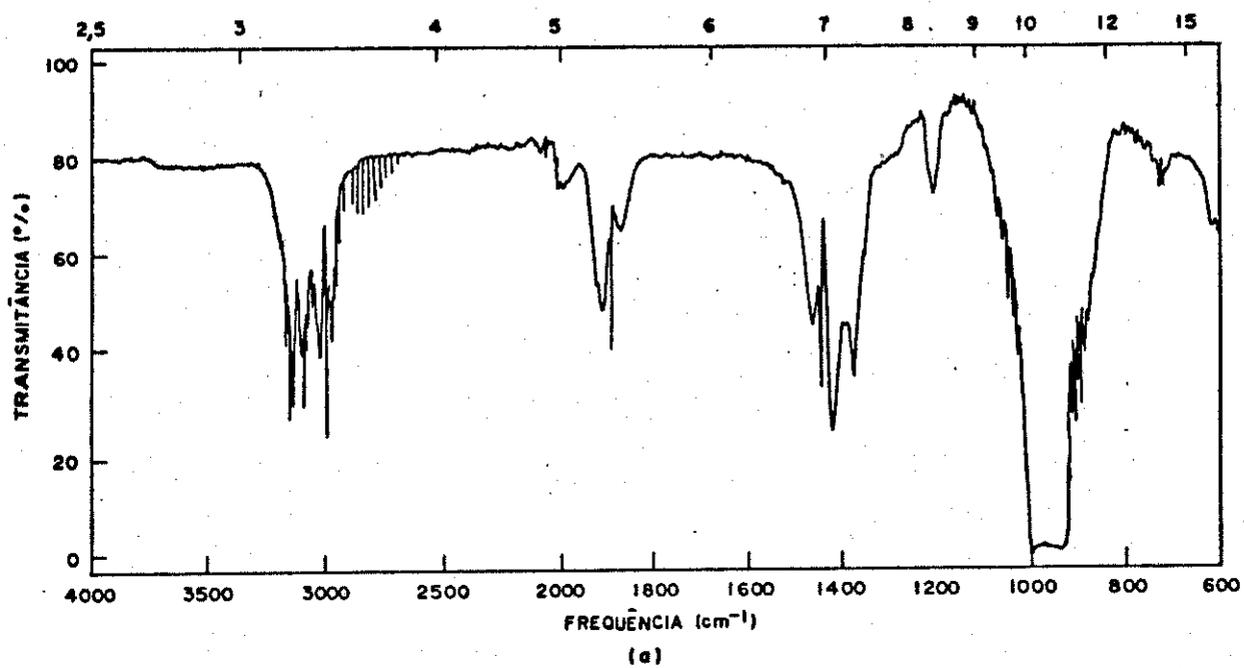


Figura III-3.2.7 Espectro de massa da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ submetida
à irradiação com laser*

*Condições do experimento

Composição da mistura: 1/1

Pressão total: 110 torr

Linha do laser: P(16)

Potência média do laser na linha P(16): 0,45 W/pulso

Frequência de pulsação: 3pps

Tempo de irradiação: 5 minutos

Radiação focalizada

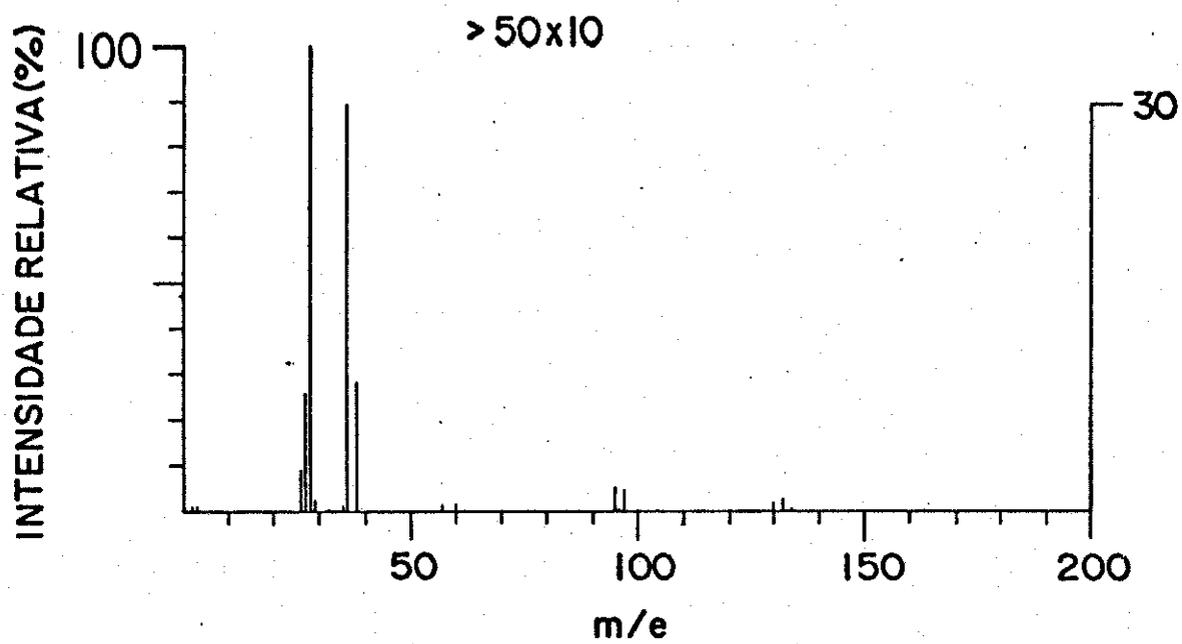


Tabela III-3.2.4 Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$, à pressão de 110 torr, submetida à irradiação com laser

m/e	espécie	I_R obs.	I_R calc.
26	C_2H_2^+	10,68	8,44 ⁺
27	C_2H_3^+	23,67	16,75 ⁺
28	$\text{C}_2\text{H}_4^+, \text{N}_2^+, \text{CO}^+$	100,00	100,00 ⁺
29	C_2H_5^+		
35	$^{35}\text{Cl}^+$		
36	H^{35}Cl^+	100,00	100,00
38	H^{37}Cl^+	32,21	32,63
95	$\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}_2^+$	100,00	100,00
97	$\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$	77,10	65,26
130	$\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}_3^+$	100,00	100,00
132	$\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}^+$	86,10	97,89
134	$\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2^+$	22,02	31,95

+ I_R obs. no espectro de massa de C_2H_4 puro

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) R.V. Ambartzumian e V.S. Letokhov, Acc. Chem. Res., 10, 61 (1977) e referências citadas
- 2) N.V. Karlov et al, Sov. Phys. -JETP, 37, 1012 (1973)
- 3) C. Bordé et al, C. R. Acad. Sci. Ser. B, 262, 1389 (1966)
- 4) C. Bordé et al, ibid., 263, 619 (1966)
- 5) C. Cohen et al, ibid., 265, 267 (1967)
- 6) V.V. Losev et al, High Energ. Chem., 3, 331 (1969)
- 7) N.V. Karlov et al, JETP Lett., 11, 135 (1970)
- 8) N.R. Isenor e M.C. Richardson, Appl. Phys. Lett., 18, 224 (1971)
- 9) V.S. Letokhov et al, Sov. Phys. -JETP, 36, 1069 (1973)
- 10) N.D. Artamonova et al, ibid., 31, 1185 (1970)
- 11) R.V. Ambartzumian et al, ibid., 42, 36 (1976)
- 12) R.V. Ambartzumian et al, Chem Phys. Lett., 25, 515 (1974)
- 13) R.V. Ambartzumian et al, ibid., 36, 301 (1975)
- 14) P. Lavigne e J. Lachambre, Appl. Phys. Lett., 19, 176 (1971)
- 15) A.N. Oraevskii et al, Sov. J. Quant. Electron., 5, 935 (1976)
- 16) K.S. Kochelashvili et al, JETP Lett., 21, 302 (1975)
- 17) K.S. Gochelashvili et al, Sov. Phys. -JETP, 43, 274 (1976)
- 18) K.S. Gochelashvili et al, Sov. Tech. Phys. Lett., 2, 283 (1976)
- 19) N.V. Karlov et al, JETP Lett., 24, 258 (1976)
- 20) K. Wada, Rev. Laser Eng. Jpn., 4, 13 (1976)
- 21) K. Wada, Digest of Technical Papers, IEEE-OSA, CLEA, pag. 9, 1977, New York
- 22) N.V. Karlov, Sov. Phys. Dokl., 21, 32 (1976)
- 23) N.V. Karlov, Sov. J. Quant. Electron., 6, 1014 (1976)
- 24) N.V. Karlov et al, JETP Lett., 14, 140 (1971)
- 25) N.G. Basov, ibid., 14, 165 (1971)
- 26) R.V. Ambartzumyan et al, ibid., 20, 273 (1974)
- 27) V.N. Bourimov et al, J. Photochem., 5, 49 (1976)
- 28) R.V. Ambartzumian et al, Sov. J. Quant. Electron., 5, 1196 (1976)
- 29) N.V. Karlov, Appl. Opt., 13, 301 (1974)
- 30) S.D. Rockwood e S.W. Rabideau, IEEE J. Quant. Electron., QE-10, 789 (1974)
- 31) S.D. Rockwood e S.W. Rabideau, Report LA-5761-SR, June 1974, Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, N.M. 87545, USA
- 32) R.V. Ambartzumyan et al, Sov. J. Quant. Electron., 6, 437 (1976)
- 33) S.M. Freund e J.J. Ritter, Chem Phys. Lett., 32, 255 (1975)
- 34) S.D. Rockwood e J.W. Hudson, ibid., 34, 542 (1975)
- 35) S.D. Rockwood, Chem Phys., 10, 453 (1975)
- 36) J.L. Lyman e S.D. Rockwood, J. Appl. Phys., 47, 595 (1976)

- 37) B. Kivel, J. Chem. Phys., 68, 5378 (1978)
- 38) C.T. Lin et al, J. Appl. Phys., 48, 1720 (1977)
- 39) C.T. Lin e T.D.Z. Atvars, J. Chem. Phys., 68, 4233 (1978)
- 40) G.A. Tanton et al, Technical Report TR-77-7, U.S. Army and Missile Research and Development Command, 8 April 1977, Redstone Arsenal, Alabama 35809, USA
- 41) H.R. Bachmann et al, Chem. Phys. Lett., 45, 169 (1977)
- 42) F. Bachmann et al, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 81, 313 (1977)
- 43) Yu.A. Adamova, High Energ. Chem., 11, 378 (1977)
- 44) N.G. Basov et al, JETP Lett., 21, 32 (1975)
- 45) N.G. Basov et al in Chemical and Biochemical Applications of Lasers, pag. 203, 1974, Vol. 1, Ed. C.B. Moore, Academic Press, New York e referências citadas
- 46) N.G. Basov et al, Sov. J. Quant. Electron., 3, 814 (1976)
- 47) A.M. Ronn, J. Chem. Phys., 48, 511 (1968)
- 48) R.C.L. Yuan e G.W. Flynn, ibid., 57, 1316 (1972)
- 49) R.C.L. Yuan e G.W. Flynn, ibid., 58, 649 (1973)
- 50) R.C.L. Yuan et al, ibid., 59, 6128 (1974)
- 51) V.N. Bagratashvili et al, Opt. Commun., 14, 426 (1975)
- 52) N.V. Chekalin et al, Appl. Phys., 12, 191 (1977)
- 53) O.N. Avatkov et al, Sov. J. Quant. Electron., 7, 412 (1977)
- 54) B.J. Orr, Paper J9 in IXth International Conference on Quantum Electronics, June 14-18, 1976, Amsterdam, The Netherlands
- 55) J.H. Hall, Jr. et al, J. Chem. Phys., 68, 2247 (1978)
- 56) N.C. Peterson et al, J. Res. Nat. Bureau of Standards, 83, 117 (1978)
- 57) E. Quel e X. de Hemptinne, Ann. Soc. Sci. Bruxelles, 83, 262 (1969)
- 58) E. Quel e X. de Hemptinne, ibid., 84, 128 (1970)
- 59) E.J. Quel, Acta Cient., 3, 137 (1970)
- 60) M. de Hemptinne e X. de Hemptinne, Mem. Soc. Roy. Sci. Liege, Collect.89, 1, 21 (1971)
- 61) J.P. Bell et al, Ind. Eng. Chem. Fundam., 13, 89 (1974)
- 62) W.M. Shaub e S.H. Bauer, Int. J. Chem. Kinet., 7, 509 (1975)
- 63) J. Tardieu de Maleissye et al, Chem Phys. Lett., 42, 472 (1976)
- 64) J. Tardieu de Maleissye et al, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 81, 235 (1977)
- 65) A.N. Oraevskii et al, Sov. J. Quant. Electron., 4, 711 (1974)
- 66) A.N. Oraevskii et al, ibid., 4, 1018 (1975)
- 67) S.L. Chin, Can. J. Chem., 54, 2341 (1976)
- 68) J.W. Robinson et al, Spectrosc. Lett., 5, 333 (1972)
- 69) J.W. Robinson et al, ibid., 7, 395 (1974)
- 70) P.J. Moses, Ph. D. Thesis, in Diss. Abstr. Int., 35(2), 686B (1974)
- 71) R.G. Manning et al, J. Chem. Phys., 65, 2609 (1976)

- 72) K. Nagai e M. Katayama, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 1269 (1978)
- 73) K. Taki et al, ibid., 42, 823 (1969)
- 74) K. Taki et al, ibid., 42, 2377 (1969)
- 75) K. Taki et al, ibid., 43, 1450 (1970)
- 76) P.H. Kim et al, Record of the 11th Symposium on Electron, Ion and Laser Beam Technology, Ed. R.F.M. Thornley, San Francisco Press, Inc.
- 77) K. Taki et al, Bull. Chem. Soc. Jpn., 45, 2052 (1972)
- 78) K. Taki et al, ibid., 46, 1556 (1973)
- 79) W.B. Tiffany, J. Chem. Phys., 48, 3019 (1968)
- 80) R. Schaeffer e R.K. Person, J. Am. Chem. Soc., 91, 2153 (1969)
- 81) J.F. Verdick e A.W.H. Mau, Chem. Commun., 226 (1969)
- 82) W.T. Ristau e N.E. Vanderborg, Anal. Chem., 43, 702 (1971)
- 83) S. Namba et al, J. Appl. Phys., 37, 3330 (1966)
- 84) S. Namba et al, Sci. Papers J.P.C.R., 60, 101 (1966)
- 85) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 2 de Infra red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Fig. 63, pag. 179, 1964, D. Van Nostrand Co., Inc., New York
- 86) R.E. Scruby et al, J. Chem. Phys., 19, 386 (1951)
- 87) P.L. Houston et al, ibid., 58, 3373 (1973) e referências citadas
- 88) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 2 de Infra red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Fig. 44, pag. 107, 1964, D. Van Nostrand Co., Inc., New York
- 89) G. Herzberg, Electronic Spectra of Polyatomic Molecules, Table 72, pag. 629, 1966, D. Van Nostrand Reinhold Co., New York
- 90) W.L. Smith e I.M. Mills, J. Chem. Phys., 40, 2095 (1964)
- 91) D. Van Lerberghe et al, J. Mol. Spectrosc., 42, 251 (1972)
- 92) W. Schnell e G. Fischer, Observatoire Cantonal, CH-2000 Neuchâtel, Suíça, comunicação pessoal a F.B.T. Pessine
- 93) R.C.L. Yuan et al, J. Chem. Phys., 59, 6128 (1974)
- 94) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 1 de Spectra of Diatomic Molecules, Fig. 32, pag. 55, Table 9, pag. 56, 1963, D. Van Nostrand Co., Inc., New York
- 95) D.E. Mann e L. Fano, J. Chem. Phys., 26, 1665 (1957)
- 96) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 2 de Infra red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Table 68, pag. 290, 1964, D. Van Nostrand Co., Inc., New York
- 97) V.H. Dibeler e J.A. Walker, Inorg. Chem., 8, 50 (1969)
- 98) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 2 de Infra red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Fig. 64, pag. 181, 1964, d. Van Nostrand Co., Inc., New York
- 99) G. Herzberg, Electronic Spectra of Polyatomic Molecules, Table 76, pag.

- 639, 1966, D. Van Nostrand Reinhold Co., New York
- 100) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 2 de Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Table 80, pag. 307, Table 81, pag. 308, 1964, D. Van Nostrand Co., Inc., New York
- 101) G. Herzberg, Electronic Spectra of Polyatomic Molecules, Table 75, pag. 637, 1966, D. Van Nostrand Reinhold Co., New York
- 102) CRC Handbook of Chemistry and Physics, pag. D-163, 1973-1974, 54th edition, 1963, Ed. R.C. Weast, CRC Press, Cleveland
- 103) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 2 de Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Table 100, pag. 338 , 1964, D. Van Nostrand Co., Inc., New York
- 104) G. Herzberg, ibid., Table 56, pag. 274
- 105) C.N. Banwell, Fundamentals of Molecular Spectroscopy, Fig. 3.7(b), pag. 75, McGraw-Hill Publ. Co., Ltd., London
- 106) A. Stock e E. Kuss, Ber., 56B, 789 (1923)

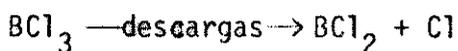
CAPÍTULO IV

ESTUDOS SOBRE OS EFEITOS DE DESCARGAS
ELÉTRICAS EM MISTURAS GASOSAS DE TRI-
CLORETO DE BORO E ETILENO

1. INTRODUÇÃO

O ponto de vista atual sobre os efeitos químicos ocasionados por descargas elétricas em algumas substâncias (principalmente hidrocarbonetos) deriva essencialmente dos trabalhos de Lunt e Emelëus (1) nos quais é dada ênfase ao papel da excitação molecular, os fenômenos sendo tratados como processos cinéticos que ocorrem via intermediários radicais livres. Com relação ao composto BCl_3 há uma série de trabalhos em que amostras do mesmo, puro ou em misturas, são submetidas ao impacto de elétrons, seja em experimentos relativos à espectrometria de massas (2,3) (cuja revisão e/ou análise foge ao escopo desta introdução), seja naqueles em que a substância, primeiramente na fase líquida e, mais tarde, na gasosa, é bombardeada com elétrons gerados em descargas elétricas de elevada potência, com o fim de obter B_2Cl_4 , B_2H_6 e outros compostos. De fato, a quase totalidade dos trabalhos, sobre este assunto, que conseguimos encontrar na literatura reporta a obtenção de B_2Cl_4 como objetivo principal dos experimentos em que BCl_3 puro é submetido a descargas elétricas. Como veremos logo adiante, em uns poucos casos são investigadas reações, sob condições de arco voltaico, em misturas gasosas - contendo tricloreto de boro. A despeito de inúmeros esforços para encontrar métodos preparativos mais eficientes na obtenção de B_2Cl_4 (como por exemplo redução de BCl_3 com vapor de sódio (4) - que fornece B e NaCl, redução de BCl_3 através da passagem de misturas deste gás e H_2 em filamentos metálicos aquecidos (5,6) - que origina B, HCl e B_2H_6 , redução de BCl_3 líquido com zinco (7) - que forma B, etc.) nenhum deles tem sido tão satisfatório como o processo que utiliza descargas elétricas relatado, pela primeira vez, por Stock e col. (8). Neste experimento, o composto foi obtido, embora em estado impuro (pureza 90% em vista da presença de 10% de SiCl_4) e com baixo rendimento (=1%), através da passagem de descargas entre eletrodos de zinco imersos em BCl_3 líquido. A partir de então, os trabalhos a esse respeito - concentraram-se, por um lado, na alteração das condições experimentais de modo a torná-las ótimas a fim de se elevar a eficiência do processo desenvolvido por Stock e, por outro, na obtenção de vários compostos de boro, - especialmente hidretos (de fórmula geral B_xH_y) e cloretos (de fórmula geral $\text{B}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$). Assim é que Wartik e col. (9) conseguiram melhores resultados - (com rendimento da ordem de 50%) que Stock (8) ao sintetizar B_2Cl_4 a partir de BCl_3 gasoso à baixa pressão (1 a 2 torr) submetendo-o a descargas entre eletrodos de mercúrio. Vários refinamentos na produção de B_2Cl_4 com esta técnica tem resultado em processos mais eficientes que aqueles já referidos. Urry e col. (10) introduziram modificações no procedimento descrito por Wartik (9), estabelecendo o potencial ótimo (1kV) para a operação e efetuando as reações em celas de descargas dispostas em série de modo a tornar o

processo mais rentável. Os pesquisadores relatam uma velocidade de formação de B_2Cl_4 em cerca de 0,008g/h por cela e sugerem também que o aparecimento da substância em questão, nas condições do experimento, ocorre de acordo com um mecanismo no qual figuram os radicais BCl_2 e Cl :



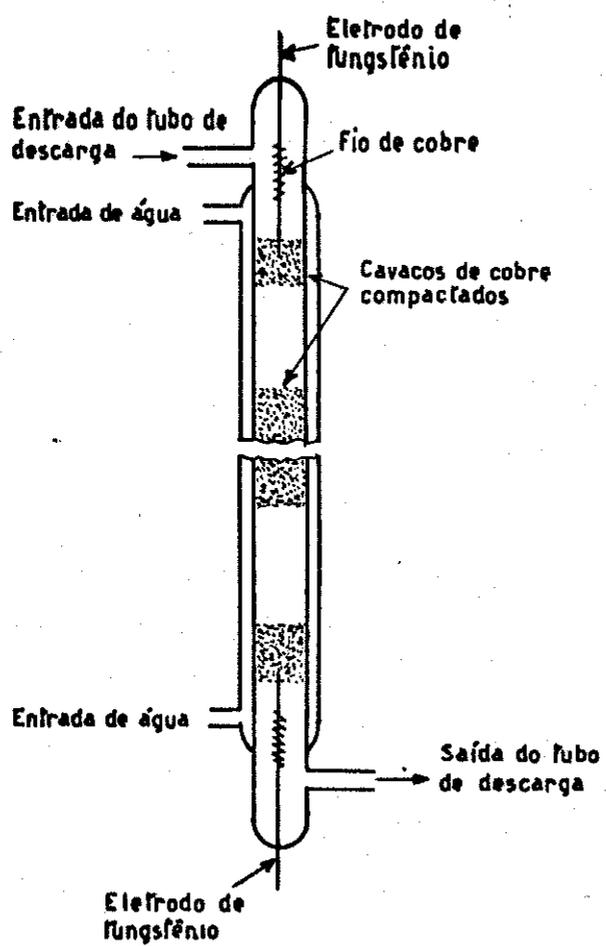
Holliday e Massey (11) encontraram que a velocidade com que B_2Cl_4 é produzido pode ser decuplicada (chegando a 0,1g/h) quando as descargas elétricas, em celas análogas às utilizadas por Urry (10), eram alimentadas por corrente contínua. Duas são, de acordo com os autores, as razões possíveis para o maior rendimento observado: a) superaquecimento local do mercúrio (cujo vapor participa da reação segundo o mecanismo já descrito) causando maior evaporação do mesmo e b) natureza contínua das descargas. Holliday e Massey (12) fornecem uma revisão bibliográfica bastante geral, não apenas sobre os métodos preparativos de B_2Cl_4 como também sobre os relativos a outros sub-haletos de boro e compostos correlatos que exibem ligação B-B. Em um experimento posterior, Massey e Urch (13) identificaram que, em algumas reações, ao lado do produto B_2Cl_4 , eram formados compostos mistos de boro e silício, tais como dicloro(triclorosilil)boro, hexaclorodisiloxano, hexaclorodisilano e octaclorotrisilano, o primeiro deles, até então desconhecido, provindo da reação entre BCl_3 e $SiCl_4$. Admitiu-se que a fonte de silício era provavelmente a própria cela de reação, constituída de quartzo, cuja superfície interna encontrava-se danificada pelas descargas elétricas. Dado que no artigo de revisão composto por Massey e Holliday (12) não são fornecidos detalhes experimentais, Massey e col. (14) publicaram um trabalho em que descrevem pormenorizadamente um método confiável e contínuo para a produção de B_2Cl_4 e de outros cloretos (B_4Cl_4 , B_9Cl_9 , $B_{11}Cl_{11}$) obtidos em reações subsequentes à de formação da substância principal. Neste experimento, onde foi observado um rendimento, em termos da produção de B_2Cl_4 , de 0,1 a 0,2g/h, a cela de descarga foi mantida em um banho termostático a 25°C e as descargas foram geradas em um circuito constituído por um transformador (o primário operando a 150V e 13,3A e o secundário a 4000V e 0,5A) conectado à fonte principal mediante um autotransformador Variac (com entrada de 240 V e saída de 0 a 270V a 20A). Um dos mais eficientes métodos, de que temos notícia, para a produção de B_2Cl_4 mediante a técnica ora discutida é apresentado por Wartik e col. (15), os quais relatam uma velocidade aproximada para a formação do composto de 1,0g/h correspondendo, assim, a um aumento de 10 vezes sobre aquela mencionada nos trabalhos precedentes. Massey (16), em sua excelente revisão bibliográfica, fornece-nos um quadro completo, embora evidentemente não muito atualizado, sobre os métodos de preparação, as estruturas e a química dos haletos de boro, permitindo-nos o acesso, apesar de indi

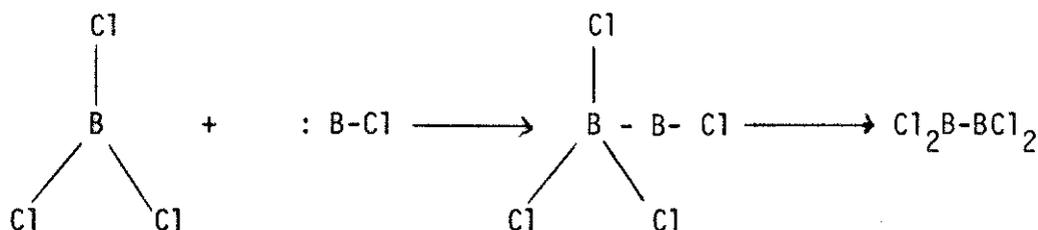
reto, a alguns trabalhos antigos, apresentados em congressos e referentes a teses, dos quais não dispomos de exemplares para consulta. O procedimento - descrito no trabalho de Wartik e col. (15) relata o uso de cobre como sequestrador dos radicais Cl formados nos tubos de descarga. Segundo os autores, a reação principal, heterogênea em sua natureza, envolve o ataque do cobre metálico por BCl_3 de acordo com a equação:



Em virtude do fato de que esta reação não depende da concentração do metal vaporizado (como acontecia nos trabalhos de Urry e col. (10) e de Massey e col. (11,14)) a temperatura do processo pode ser substancialmente menor que aquela alcançada quando é utilizado o mercúrio, o que possibilita a utilização de maiores correntes nos tubos de descarga e o emprego do gás a pressões mais elevadas, além de reduzir a decomposição térmica irreversível do produto de reação. Dado que este método se constitui no mais aperfeiçoado meio preparativo da espécie B_2Cl_4 julgamos conveniente fazer uma descrição mais detalhada do tubo de descarga (Fig. IV-1.1) empregado nos experimentos. Este contém uma camisa pela qual circula água de modo a manter os produtos de reação a temperaturas em torno de 298K evitando com isto que ocorra decomposição do produto B_2Cl_4 . Internamente ao tubo existem cerca de dez conjuntos de cavaco de cobre, adequadamente compactado de modo a não oferecer resistência ao fluxo de gás, conectados a eletrodos de tungstênio mediante um fio de cobre. As descargas, com potencial variando entre 10 e 15kV, são proporcionadas por um transformador operando a 60 ciclos e 110V. As amostras de BCl_3 empregadas no experimento devem estar isentas do contaminante natural HCl (que figura no gás BCl_3 comercial na proporção de 2%) posto que sob as condições de descarga a impureza sofre decomposição originando H_2 o qual, por sua vez, inibe a formação do produto desejado. Brennan (17) desenvolveu uma nova bomba de sucção a qual possibilita uma compactação do dispositivo experimental, pois que pode ser utilizada para circulação do gás BCl_3 no sistema de descarga e para fracionamento dos produtos de reação. De acordo com o autor, embora o rendimento do processo seja comparável àquele citado por Massey (14), a vantagem é que o equipamento pode ser empregado no procedimento reportado por Wartik (15) evitando a destilação trap a trap e tornando-o mais eficiente. Em 1975 Briggs e col. (18) publicaram um artigo sobre a preparação de B_2Cl_4 no que, à parte a síntese do composto, é dada atenção especial à identificação da espécie produzida no local das descargas, visto que a análise do espectro de emissão UV do mesmo não indica bandas correspondentes ao radical BCl_2 (como havia sido postulado no trabalho de Urry (10)) mas sim àquelas da espécie BCl. O mecanismo sugerido para a reação química que origina B_2Cl_4 se torna:

Figura IV-1.1 Cella de reação empregada na síntese de B_2Cl_4 mediante descargas elétricas em BCl_3 gasoso





Segundo os autores, tal mecanismo justifica o elevado rendimento observado na experiência conduzida por Wartik e col. (15), pois que estes empregaram pressões cerca de 5 a 6 vezes maiores que as reportadas em outros trabalhos, o que permite um sequestro de todos os radicais BCl produzidos na região de descargas. Com relação às reações químicas, investigadas por esse procedimento, em misturas gasosas de que participa BCl₃, o estudo remonta do início do século quando em uma série de trabalhos foram evidenciadas espectroscopicamente as espécies BO e BN. Estes radicais foram observados quando da ação de descargas elétricas, em condições experimentais não especificadas, em misturas gasosas de BCl₃, O₂, ar e N₂. Os espectros de banda eletrônicos, principalmente dos radicais BO, foram cuidadosa e detalhadamente analisados por Mulliken (19). Nos anos 40, Douglas e Herzberg (20-22) procederam à descarga elétrica (8kV) em duas misturas gasosas contendo, a primeira, BCl₃ e He e a segunda, BCl₃ e He com traços de N₂. Foram, desta maneira, espectroscopicamente detectadas a molécula B₂ na primeira mistura e o radical BN na outra, sendo toda a atenção dedicada à determinação da estrutura e análise das bandas de emissão de ambas as espécies. Entretanto, o primeiro experimento, de que temos notícia, realizado com o objetivo principal de sintetizar compostos, data de 1931 quando Schlesinger e Burg (23) reduziram BCl₃ com H₂, à baixa pressão, em descargas com potencial máximo de 15kV. Dentre os produtos de reação, a maior quantidade correspondia ao composto monoclorodiborano (B₂H₅Cl), o qual sofre decomposição em temperaturas superiores a 0°C regenerando a substância de partida (BCl₃) e fornecendo diborano (B₂H₆). Na verdade, tal reação consiste num método preparativo deste produto que é separado da mistura gasosa por destilação e facilmente purificado por condensação fracionada. Segundo os autores, seria difícil a explicação para o surgimento de quantidades tão grandes (60%) de B₂H₅Cl, substância extremamente instável, a menos que se admita uma série de equilíbrios complexos, na região de descargas, entre H₂ ativado, BCl₃, HCl, B₂H₆ e seus derivados clorados. Ademais, as descargas elétricas provocam, como já tivemos oportunidade de informar, também aquecimento dos gases dando ensejo a reações secundárias que originam boro elementar e hidretos não voláteis. No, agora clássico, método para produção de B₂H₆ com a técnica acima mencionada, Stock e col. (24) encontraram, em 1934, que é possível isolar, nas misturas cujos reagentes são BCl₃ e H₂, pequenas quantidades de B₂Cl₄ desde que se empregue os gases em proporções adequadas (1,5 (BCl₃)/1(H₂)). Booth e Frary (25) tentaram provocar, sem sucesso, reações químicas entre BF₃

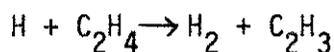
e BCl_3 em ambientes sujeitos a descargas elétricas com o objetivo de obter compostos de boro parcialmente clorados, como BF_2Cl e BFC_2 . A investigação não foi, como dissemos, bem sucedida em razão de que as substâncias mencionadas sofrem rearranjos, regenerando os compostos de partida. Em 1957 Wartik e Rosenberg (26) observaram que numa mistura de BCl_3 e CO , ambos gasosos e na razão aproximada de 1/3, submetida durante 160 horas à ação de descargas com potencial de 11kV, produz um sólido, aparentemente polimérico, que possui propriedades não encontradas comumente em substâncias contendo boro e ao qual foi atribuído a fórmula empírica $\text{BCl}_3 \cdot 2\text{CO}$. Storr e col. (27) estudaram a reação entre BCl_3 e N_2 ativado, observando uma chama de reação esverdeada e pequena quantidade de um sólido branco (quimicamente não identificado) ao lado de B_2Cl_4 . Os autores sugerem que a reação é iniciada pela decomposição de BCl_3 mediante a transferência de energia das moléculas N_2 excitadas (ao estado $A^3\Sigma_u^+$) seguida pelo ataque de átomos de nitrogênio aos radicais BCl_2 produzidos na etapa inicial. O aumento da proporção de $\text{Cl}_2/\text{B}_2\text{Cl}_4$ destes produtos é explicado pela dimerização progressivamente maior das espécies BCl_2 à medida em que o fluxo de BCl_3 se torna maior, haja visto que tal reação é competitiva com aquela previamente mencionada (ataque de átomos N aos radicais BCl_2). A respeito de outras reações envolvendo BCl_3 e algumas substâncias na fase gasosa, o leitor interessado deverá consultar o trabalho de Massey (16).

A decomposição térmica de hidrocarbonetos gasosos mediante a ação de descargas elétricas remonta do século 18 conforme se encontra documentado no livro de Glockler e Lind (28). No caso particular de etileno, considerável atenção tem sido dada à ação de forças elétricas sobre o mesmo, devendo ser feita, neste ponto, uma distinção entre os efeitos provocados por faíscas ou arcos elétricos - que ocasionam transformações semelhantes às aquelas devidas ao aquecimento, e a ação predominantemente polimerizadora de descargas elétricas silenciosas. Os principais produtos obtidos no primeiro caso são, como tivemos oportunidade de constatar no decurso de nossos trabalhos, carbono e hidrogênio ao lado de quantidades menores de acetileno, metano e etano. No segundo caso, predominam, em larga escala, produtos de condensação como buteno e hexeno, além de óleos e alcatrão (enfim, material polimérico) de composição não determinada. Com etileno, o primeiro trabalho relatado na literatura data de 1809 quando Dalton e Henry (29) observaram um aumento de volume quando a substância mencionada era sujeita a descargas elétricas geradas entre eletrodos de platina. Os únicos produtos observados foram carvão e hidrogênio, este em quantidade igual ao dobro da de etileno consumido. Egloff e col. (30) resumem, de maneira excelente, os resultados experimentais dos trabalhos, a esse respeito, realizados até 1929. Em 1930, Fujio (31) submeteu um fluxo contínuo de etileno puro a descargas elétricas de alta voltagem (33kV) observando a formação de H_2 , C_2H_2 e CH_4 em quantida

dades crescentes na ordem apresentada e uma diminuição, como se esperaria, na percentagem de etileno decomposto com o aumento de velocidade do fluxo gasoso. Outrossim, foi notado também que em fluxos a menores velocidades, H_2 e CH_4 são preferencialmente formados. O aparecimento dos hidrocarbonetos referidos foi explicado admitindo que, mediante colisões com elétrons, ocorre fragmentação das espécies C_2H_4 dando origem a radicais $=CH_2$ os quais são, em etapas posteriores, convertidos em radicais $\equiv CH$ e $\equiv C$ que produzem C_2H_2 e carbono mediante polimerização ou CH_4 através da hidrogenação. De acordo com o autor, a maior percentagem de C_2H_2 observada em fluxos mais rápidos e a ausência de etano nos produtos de reação favorecem o aparecimento dos radicais mencionados ocorrendo um mínimo de hidrogenação. Schoch (32) mostrou também que, de fato, etileno submetido a descargas elétricas fornece acetileno em processos com elevada eficiência, relatando um rendimento máximo de 15 moléculas de C_2H_2 por 100eV de energia dispendida. Reddy e Burton (33) analisaram os efeitos de descargas elétricas geradas entre eletrodos de níquel a distância fixa em sistemas a pressão atmosférica contendo C_2H_4 puro e em misturas deste gás com H_2 , D_2 , $H_2 + D_2$, comparando os produtos formados e aqueles obtidos em experimentos com descargas a baixa pressão e com bombardeamento dos gases com elétrons de energia igual a 1,5MeV. Com etileno puro foram realizados vários trabalhos cada um deles em diferentes condições experimentais relativas a corrente, voltagem e pressão inicial do reagente. Em todos eles observou-se a formação de material polimérico, de composição variável dependendo das condições de trabalho e dos gases mencionados (principalmente H_2 e C_2H_2). A adição de He e/ou D_2 ao etileno produz dois efeitos: a) reduz a proporção de carvão e b) aumenta a fração de etileno que se transforma em acetileno, elevando a velocidade de decomposição das espécies C_2H_4 . Em presença de grande excesso de D_2 , a maior parte do hidrogênio formado aparece como HD e não como H_2 , não existindo um pretensão equilíbrio entre H_2 , D_2 e HD, o que mostra ser a reação :

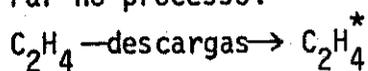


competitiva com:

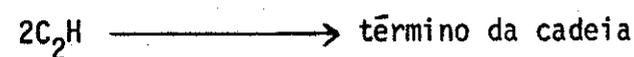
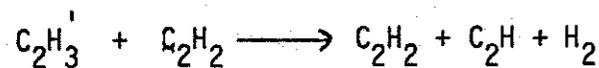
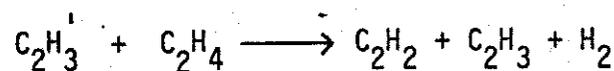


funcionando os radicais C_2H_3 como intermediários na produção de acetileno, visto que a quantidade do produto C_2H_3D foi, comparativamente, sempre menor que a de C_2H_4 decomposto. Ao mesmo tempo, observou-se quantidades significativas de C_2HD e C_2D_2 . Na mistura C_2H_4/C_2D_4 irradiada, os produtos H_2 , D_2 e HD formados estão em equilíbrio. Este fato, segundo os autores, mostra que nem H_2 e nem D_2 podem ser formados em uma só etapa pelo rearranjo dos produtos de decomposição de etileno, o contrário ocorrendo com acetileno. Nos experimentos com aquela mistura, as espécies HD e H_2 são formadas em proporções relativas aproximadamente iguais a aquelas das concentrações iniciais dos reagentes. De acordo com os pesquisadores, este resultado significa que: a)

C_2D_2 não é decomposto, por interação com os elétrons das descargas, em C_2 e D_2 , através de uma única etapa e b) C_2D_2 também não sofre processos que levam à formação de D atômico pois não foi, praticamente, observada a produção de D_2 . À luz dos resultados obtidos, Reddy e Burton (33) propõem um conjunto mínimo de reações, abaixo especificadas, que devem figurar no processo:



A espécie S excitada, em processos óticamente proibidos, a S' e a S'' pode ser os radicais livres C_2H_3 , C_2H_2 ou C_2H . Com respeito às reações subsequentes, os autores relatam que o único mecanismo consistente com os dados experimentais envolve uma cinética de Stern-Volmer para os radicais C_2H_3' :

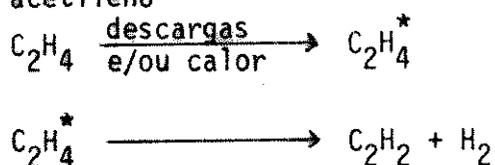


Eremin e col. (34-38) investigaram o craqueamento elétrico e a cinética de conversão de alguns hidrocarbonetos simples (entre os quais etileno) puros ou em misturas com outros gases sob diversas condições experimentais como utilização de sistemas estáticos e em fluxo, alteração nas pressões dos gases, na corrente elétrica, na potência das descargas, etc. . No trabalho inicial da série (34), um fluxo de etileno puro à baixa pressão (variável de 28 a 36 torr) foi irradiado com descargas elétricas sendo observado um aumento na quantidade de acetileno quando a energia específica da descarga (dada pela razão entre a intensidade -

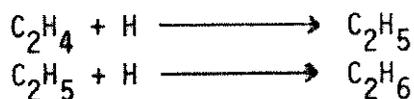
da descarga -em watts- e o fluxo do gás- em litro/hora) era gradativamente aumentada. A conversão máxima observada na transformação $C_2H_4 \rightarrow C_2H_2$ foi de 34,8% correspondente ao valor de 10,7Wh/l para a energia específica . Num experimento seguinte (35) foi estudada a cinética da decomposição de etileno em duas misturas com H_2 , em uma delas predominando C_2H_4 e em outra, H_2 , à pressão total de 28 torr. Também neste caso foram alterados os parâmetros relativos às descargas (corrente e potência) e empregado um fluxo de gás. Os resultados experimentais não estão de acordo com aqueles obtidos por Reddy e Burton (33) visto que a diluição do reagente com hidrogênio molecular não afeta o grau de conversão de etileno em acetileno e nem a velocidade de decomposição do reagente. Quando é utilizada uma mistura de C_2H_4 e CH_4 (pressões totais entre 18 e 28 torr) ambas as substâncias sofrem craqueamento com velocidades de mesma ordem, sendo observado, porém, que a decomposição de C_2H_4 é mais fácil. Os dados obtidos confirmam, segundo os autores, que a conversão de metano em acetileno não ocorre exclusiva ou predominantemente via intermediário etileno. Dois outros trabalhos (36, 37) tratam do mesmo assunto porém, confinando o sistema gasoso ao invés de empregar um fluxo de gás. Num dos experimentos (36), é realizado um estudo comparativo entre as cinéticas de transformação- via descargas elétricas - de alguns hidrocarbonetos saturados (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8) e insaturados (C_2H_4 e C_3H_6). Iremos nos restringir aos resultados pertinentes ao etileno visto serem os que nos interessam pelo fato desta substância ter sido utilizada em parte desta tese. A observação experimental nos mostra que a rapidez da decomposição do gás é diretamente proporcional à elevação da corrente elétrica (dependendo da natureza do reagente) e inversamente à pressão do gás. Descargas elétricas com potências muito baixas favorecem polimerização parcial do reagente originando produtos que se depositam nos eletrodos e paredes do vaso de reação. De acordo com os autores, os fenômenos observados indicam a existência de duas formas de descargas as quais diferem na eficiência em que promovem a decomposição do hidrocarboneto e que dependem de ambos, corrente elétrica e pressão do gás. Quando estas duas variáveis tem pequeno valor, as descargas são menos ativas ficando os eletrodos cobertos com material polimérico insolúvel em acetona e em éter. Em condições de elevada atividade, as descargas provocam formação de quantidades apreciáveis de carvão e substâncias resinosas facilmente solubilizadas por éter. No trabalho subsequente (37), são analisados os efeitos da adição de hidrogênio molecular e argônio na cinética de decomposição dos sistemas previamente estudados, alterando ainda os valores da corrente elétrica (300 a 600 mA) e das pressões parciais dos gases. Contrariamente aos resultados observados na referência 33, os autores verificaram que a diluição de etileno com os gases mencionados provoca uma pequena diminuição na velo

cidade do processo sendo o efeito maior quanto maior a diluição efetuada. Ambos, H_2 e D_2 , acarretam o mesmo retardamento quando a pressão parcial de etileno é de 40 torr sendo, todavia, maior o efeito produzido por H_2 quando a pressão de C_2H_4 é menor (10 torr). Os autores admitem que a transição da forma inativa à forma ativa das descargas é ocasionada pela elevação da temperatura do gás, devido, em parte, à incandescência dos eletrodos, e que é provável um mecanismo em cadeia para o craqueamento elétrico, no qual as reações elementares são termicamente ativadas. No caso particular de etileno à baixa pressão submetido a descargas elétricas, a cinética e o mecanismo do processo foram investigados mais detalhadamente por Borisova e Eremin (38). Os principais produtos gasosos de reação, determinados por análise cromatográfica, foram H_2 e C_2H_2 , além de quantidades menores de CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 e C_3H_6 e de uma elevada porcentagem de material polimérico, cuja composição não é especificada no trabalho. A transformação de etileno segue, conforme o relato dos autores, uma cinética de primeira ordem. Foram propostos mecanismos para a formação de:

(a) acetileno



(b) etano



sendo o hidrogênio atômico proveniente da dissociação de H_2 ou de outro processo (que não se encontra especificado no trabalho).

(c) propano



(d) propeno



sendo o radical C_2H_3 originário da dissociação direta das espécies C_2H_4 mediante o impacto de elétrons ou da reação entre moléculas de etileno e hidrogênio atômico. Os pesquisadores sugerem, ainda, que o propeno pode ser formado pela desidrogenação das moléculas de propano ativadas:



Quanto à formação de metano, não foi possível a sugestão de um mecanismo conveniente por causa da deficiência dos dados experimentais. Os autores admitiram que são produzidos radicais metila segundo a reação:



que sofrem posterior recombinação com hidrogênio atômico. Mignonac e col.

(39) realizaram um estudo espectro/cromatográfico sobre a ação de descargas de alta frequência em misturas de etileno e argônio ou hidrogênio. Foram detectadas as bandas de emissão perto de 4300 \AA , características do radical CH e o sistema de Swan (que ocorre entre 4500 \AA e 5500 \AA) pertinente às espécies C_2 , sendo que a intensidade deste último é muito maior dentro do espectro do acetileno que do etileno, donde os autores concluem que a presença das moléculas C_2 está ligada à de C_2H_2 . A análise da mistura gasosa após as transformações revelou a formação dos compostos observados em experimentos anteriores (H_2 , C_2H_2 , CH_4 e C_2H_6) embora em quantidades relativas diferentes devido às alterações nos parâmetros experimentais. H_2 e Ar empregados como diluentes de etileno não afetam de maneira significativa a velocidade da reação, observação esta já relatada por Borisova e Eremin (35). A ação prolongada das descargas elétricas favorece a produção de compostos poliméricos em detrimento daqueles gasosos, por atuação direta das mesmas sobre os produtos primários de reação como acetileno e outros hidrocarbonetos. A análise elementar do material sólido forneceu, para o mesmo, a fórmula bruta $\text{C}_n \text{H}_{1,4n-1,6n}$. Miquel e col. (40) trabalharam sobre a decomposição de etileno por descargas elétricas de alta frequência (2000 kHz) sob diferentes condições experimentais no que diz respeito à potência das descargas, pressão do gás e eletrodos. À pressão constante do reagente, todos os produtos são formados em reações primárias, isto é, advindas da interação direta entre os elétrons das descargas e as moléculas do reagente, não havendo decomposições ou recombinações posteriores, processos que correspondem a reações secundárias. A importância relativa entre esses dois tipos de reações depende fundamentalmente da pressão inicial de etileno e da energia dos elétrons, cuja alteração acarreta também modificações na rapidez do processo de decomposição. Assim é que um aumento da pressão favorece a decomposição do produto acetileno em carbono e hidrogênio e um aumento da energia implica num decréscimo na quantidade de metano. Paciorek e Kratzer (41) analisaram os produtos de reações induzidas por descargas elétricas em vários hidrocarbonetos (entre os quais etileno) misturados aos gases nobres He e Ar, sob regime de fluxo, notando que tais reações são comparáveis àquelas que ocorrem em processos radiolíticos. À parte H_2 que, de longe, se constitui na substância formada em maior quantidade, é observada a produção de vários hidrocarbonetos alifáticos saturados (os quais contêm desde 2 até 6 átomos de carbono) e insaturados (principalmente acetileno e propeno) e também de substâncias poliméricas cujas composições não são indicadas no trabalho. Itoh e col. (42) relatam que em reações induzidas por descargas elétricas silenciosas são produzidas várias espécies ativas (cátions, ânions, moléculas excitadas e radicais livres) mediante colisões entre elétrons e moléculas. Com o intuito de investigar quais intermediários são importantes na formação dos produtos observados quando o etileno é irradiado com a técnica mencionada,

os autores adicionaram, ao reagente, etanol (sequestrador de íons positivos) e monóxido de carbono (sequestrador de radicais). A análise dos efeitos provocados pela adição desses dois compostos permitiu aos autores concluir que, embora os produtos sejam semelhantes nos processos radiolíticos e naqueles com descargas, as reações dominantes no primeiro ocorrem via intermediários iônicos e decomposição molecular, enquanto que no segundo, além desta última possibilidade, são igualmente importantes as reações que envolvem radicais.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1. Efeitos provocados nos gases BCl_3 e C_2H_4 puros

Três foram os fatos comuns observados em todos os trabalhos realizados com descargas elétricas: a) aparecimento de luminescência visível simultânea com a descarga entre os eletrodos, a qual varia em nº de fases, coloração, tonalidade e duração, conforme a natureza (gás puro ou mistura) e pressão total do sistema e que julgamos ser proveniente do decaimento radiativo das espécies dissociadas e/ou ionizadas, bem como pode estar relacionada à formação de plasma; b) produção significativa de hidrogênio molecular (a menos, obviamente, nos sistemas de que participa BCl_3 puro), detectado por ocasião da transferência dos gases contidos na cela de reação para os frascos (previamente evacuados e imersos em nitrogênio líquido) que seriam conectados, depois, à entrada especial do espectrômetro de massas. Embora deixássemos que a transferência, efetuada através da linha de vácuo, se prolongasse por até 2 horas, observamos sempre que o medidor termopar acoplado a ela indicava a presença de grande quantidade de um gás que não era retido nas ampolas a -196°C . Dados aos componentes dos sistemas utilizados nestes trabalhos, concluímos que tal gás só poderia ser formado por hidrogênio molecular; c) em nenhuma das experiências a serem discutidas nesta seção, notamos a formação de compostos sólidos e/ou líquidos que permanecessem adsorvidos nas janelas e paredes da cela de reação, exceto a produção de fuligem (carvão) na região dos eletrodos, em todos os sistemas de que participa etileno. Este fato pode ser constatado pela simples comparação entre os espectros IV (Fig. IV-2.1.1) da cela evacuada, antes (a) de receber os gases e após (b) estes terem sido irradiados.

Passaremos agora a descrever, analisar e discutir os resultados de cada um dos trabalhos de que consta esta seção.

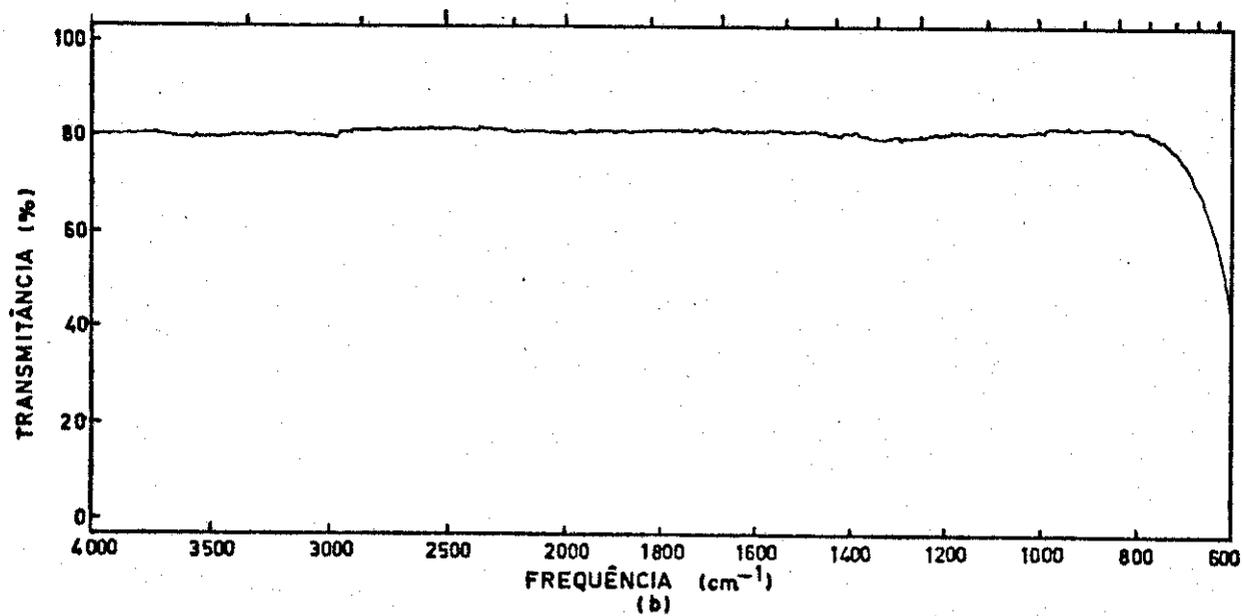
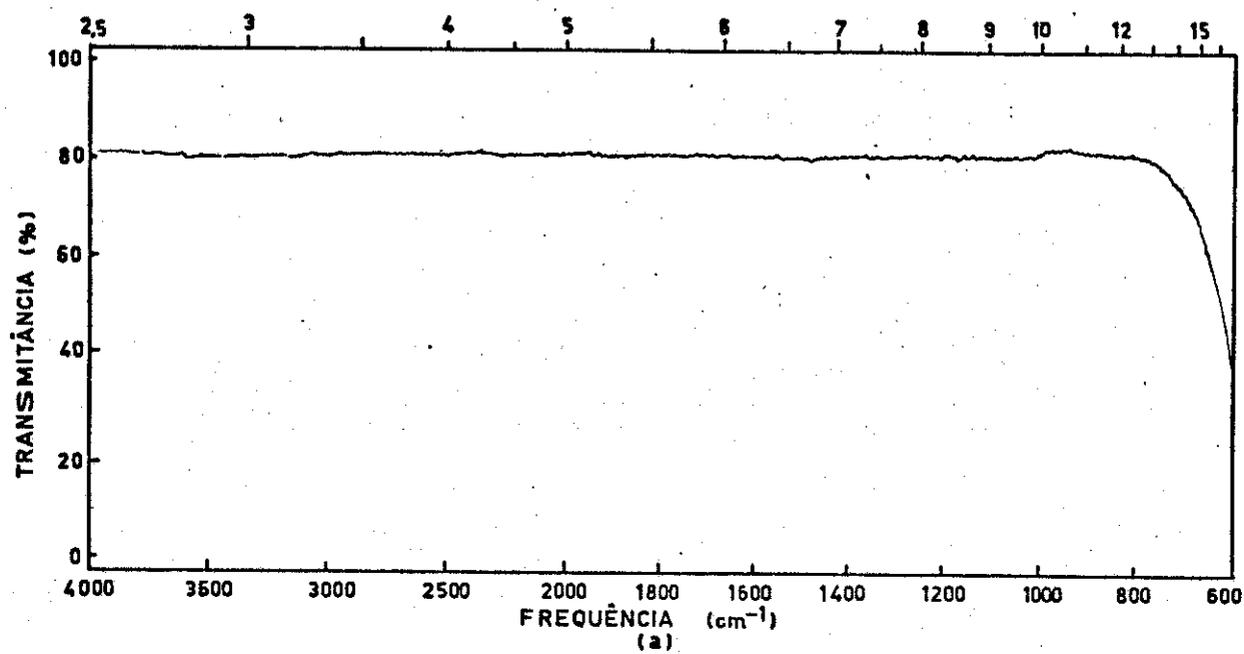
1) BCl_3 puro

Este gás, à pressão de 25 torr, submetido a descargas elétricas durante 10 minutos, com 12 ppm (cada um dos quais não se prolonga por mais de 1 segundo) exibe inicialmente uma luminescência visível bastante difusa, de coloração azul na parte central e vermelho alaranjado nas bordas. Passados 1,5 minutos, a mesma vai se aclareando tendendo à cor branco amarelada (com pequenas variações de tom) que perdura até o final do período de irradiação, ao término do que não observamos aquecimento significativo na parte externa da cela. Aparentemente, aquele gás (isento de quaisquer processos de purificação) não sofre, neste experimento, reações tão drásti

Figura IV-2.1.1 Espectro IV da cela de reação evacuada a 25 mtorr durante 2 horas

(a) Antes

(b) Após conter misturas gasosas submetidas a des cargas elétricas



cas quanto aquelas observadas mais tarde com etileno, e que possibilitam a formação de novas substâncias, o que pode ser inferido de uma comparação entre os espectros IV (Fig. IV-2.1.2) do sistema reagente, antes (a) e após (b) o mesmo ter sido irradiado. Esta quase ausência de produtos em escala observável por espectrofotometria IV pode ser devida a vários fatores, entre os quais se alinham a voltagem empregada ($\approx 10\text{kV}$), a frequência e duração de cada pulso, que sendo pequenos não permitem, talvez, a dissociação e/ou ionização das espécies excitadas em descargas anteriores, dado que as colisões intermoleculares proporcionam inúmeros canais de desativação. As diferenças observadas entre ambos os espectros são em número reduzido: um leve acréscimo das intensidades das bandas de absorção de HCl (em torno de 2880 cm^{-1} e que vimos na introdução (15) ser um inibidor indireto na síntese de B_2Cl_4 mediante descargas elétricas em BCl_3 puro) devido à possível reação das moléculas BCl_3 com água adsorvida nas paredes internas da cela de reação (embora esta fosse exaustivamente evacuada); diminuição das intensidades das bandas de absorção de BCl_3 e aparecimento de 3 outras novas: um duplete em $\approx 1095\text{ cm}^{-1}$ e em 1080 cm^{-1} -presumivelmente devidas à banda fundamental ν_4 , correspondente ao estiramento assimétrico da ligação B-Cl na espécie BHCl_2 (43) originária da reação acima mencionada- e outra em $\approx 610\text{ cm}^{-1}$, que talvez corresponda ao modo normal ν_8 (deformação) na molécula B_2Cl_4 (44) ou ao fundamental ν_3 da espécie SiCl_4 resultante da reação entre os radicais formados durante as descargas e o material (silicato) do vaso de reação. Dada a pequena intensidade das bandas de absorção devidas a produtos, houvemos por bem repetir o experimento mantendo o gás à pressão ligeiramente menor (21 torr) e fazendo a irradiação durante 20 minutos. A comparação entre os espectros IV (Fig. IV-2.1.3) do sistema antes (a) e após (b) o mesmo ter sido irradiado nos revela unicamente uma nova banda de absorção (perto de 610 cm^{-1}) com o desaparecimento do duplete acima mencionado e que havia sido notado no experimento anterior. Este resultado nos mostra que o aumento do tempo de irradiação pode provocar decomposição do(s) produto(s) anteriormente formado(s). Posto que das novas bandas de absorção subsiste apenas aquela em 610 cm^{-1} pensamos que talvez ocorra conversão do produto responsável pelo aparecimento do referido duplete naquele que absorve na frequência especificada, pois o primeiro deve ser, necessariamente, menos estável frente às condições de descargas elétricas.

Quanto ao espectro de massa relativo ao sistema ora estudado, encontramos sérias dificuldades em analisá-lo. É sabido (3) que o espectro de massa do gás BCl_3 puro não irradiado deve exibir dois conjuntos de picos em regiões bem distintas: um deles em torno de 115m/e devido às diferentes composições isotópicas na espécie BCl_3 , apresentando os picos de maior intensidade em 116m/e e 118m/e correspondentes, respectivamente, às espécies $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_3^+$ e

Figura IV-2.1.2 Espectro IV do gás BCl_3

- (a) Antes
(b) Após submetê-lo a descargas elétricas *

*Condições do experimento

Pressão: 25 torr

Frequência de pulsação: 12ppm

Tempo de irradiação: 10 minutos

Potência da descarga: 50 W

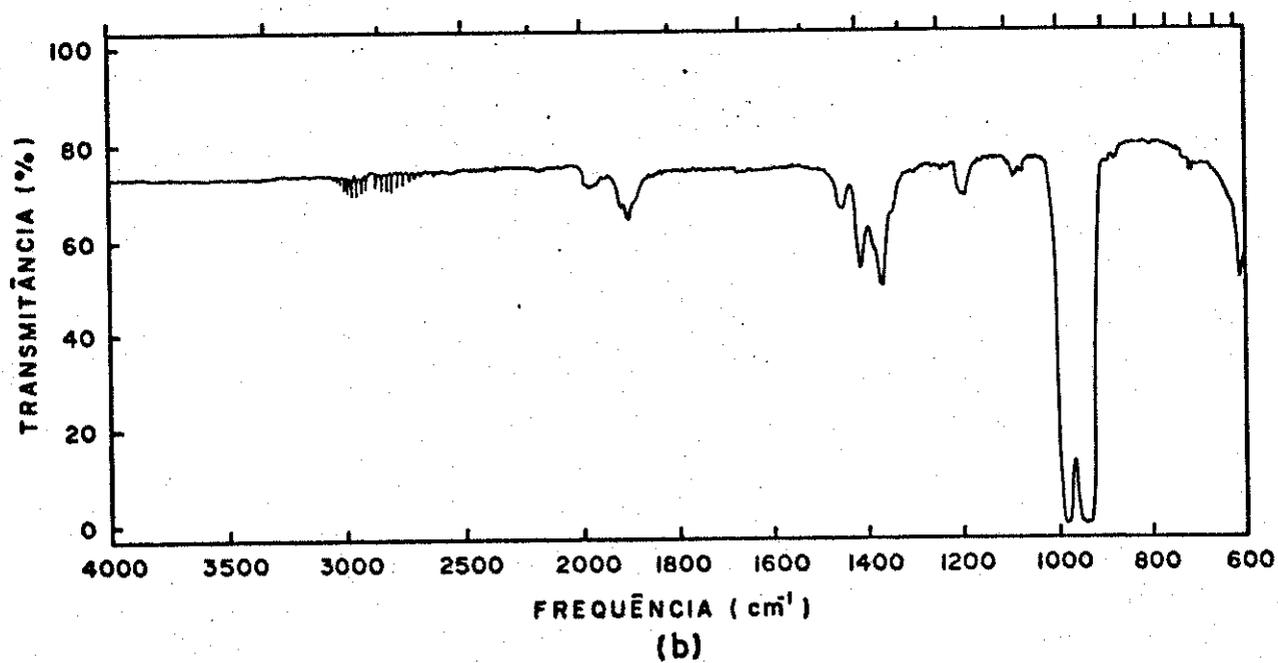
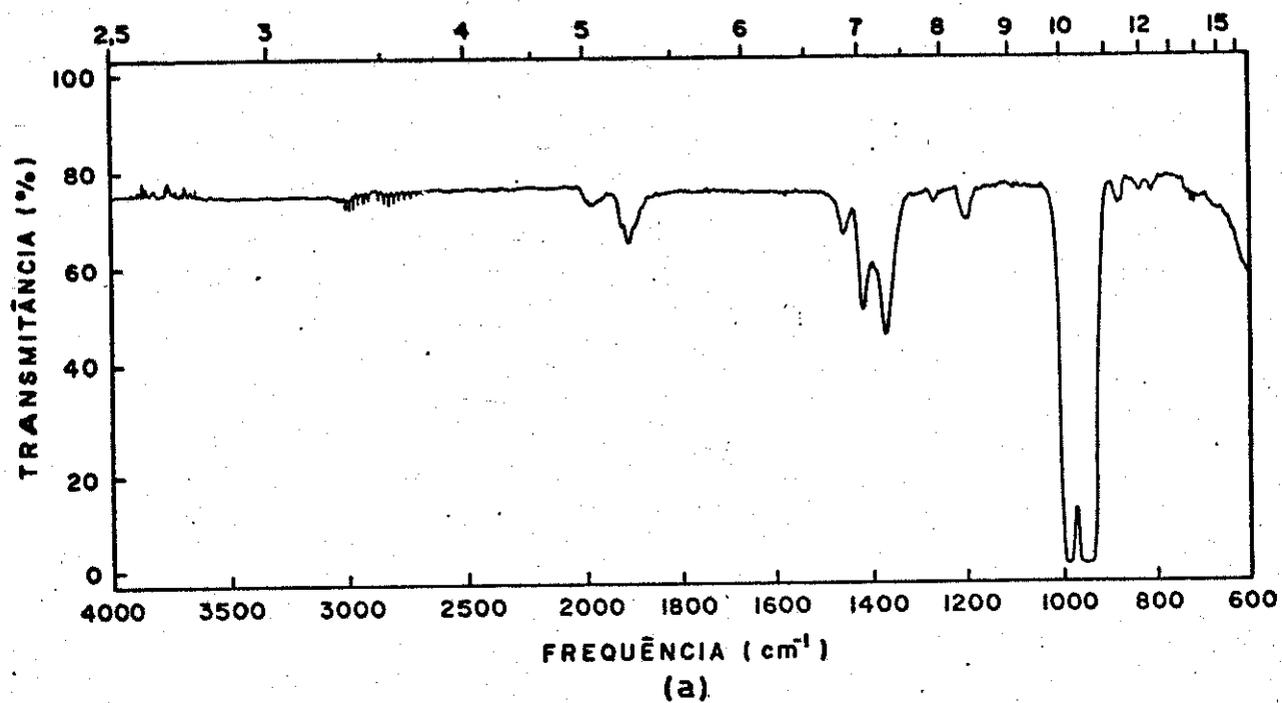


Figura IV-2.1.3 Espectro IV do gás BCl_3

(a) Antes

(b) Após submetê-lo a descargas elétricas *

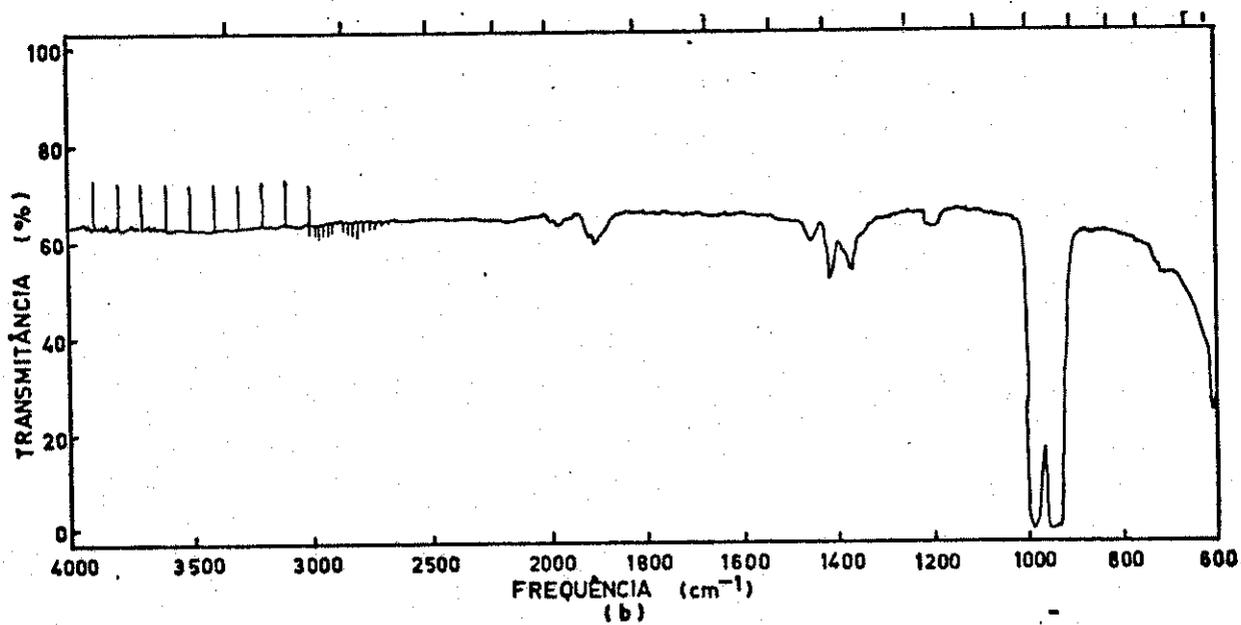
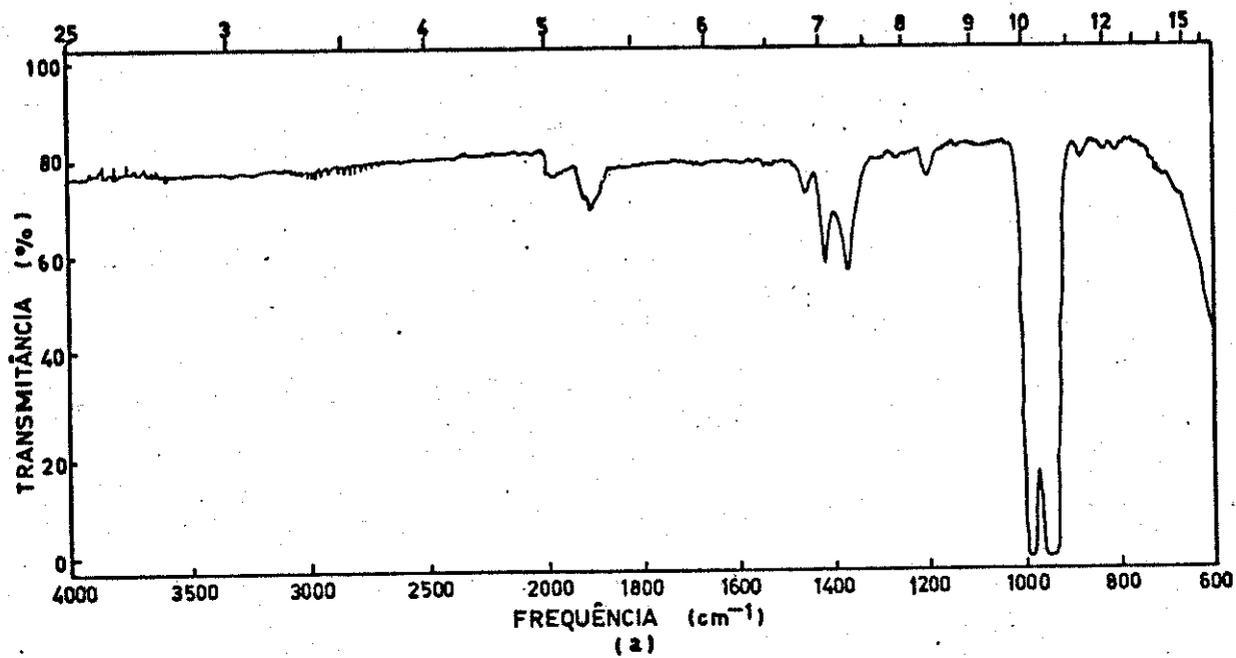
*Condições do experimento

Pressão: 21 torr

Frequência de pulsação: 12ppm

Tempo de irradiação: 20 minutos

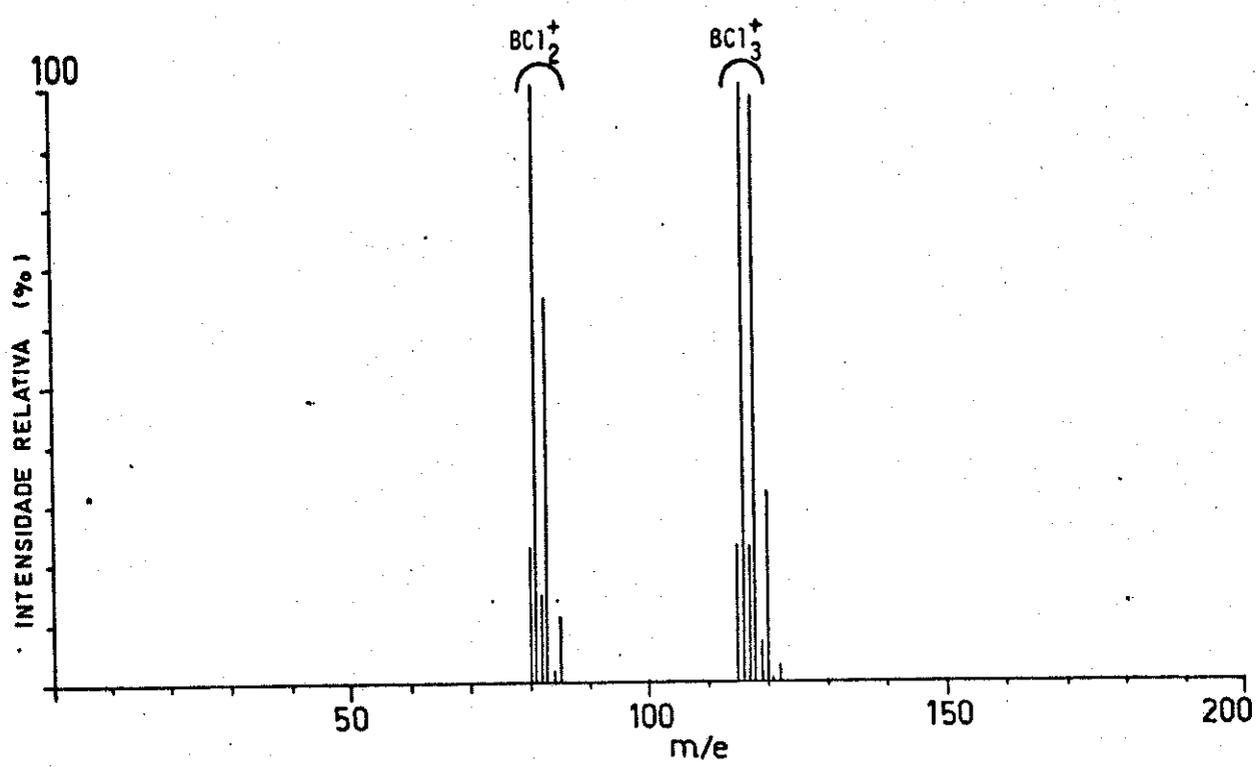
Potência da descarga: 50 W



$11\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}^+$; o outro perto de 80m/e devido ao íon BCl_2^+ que mostra os picos mais intensos em 81m/e e em 83m/e que correspondem, nessa ordem, à perda de um elemento ^{35}Cl das espécies anteriores, o que está de acordo com o espectro de massa (Fig. IV-2.1.4) das espécies referidas simulado pelo programa ISOTOP. Entretanto, o espectro de massa (Fig. IV-2.1.5.(a)) de BCl_3 puro obtido por nós difere radicalmente daquele esperado em base às informações colhidas na literatura, não apresentando os picos acima mencionados, embora as intensidades daqueles que existem em $m/e > 40$ estejam quintuplicadas. A explicação para este fato envolve, seguramente, 3 aspectos distintos: a) inadequacidade do sistema introdutório de gases no espectrômetro; b) sendo BCl_3 um composto facilmente hidrolisável, é possível a decomposição do mesmo em virtude de reações com água que se encontra adsorvida internamente ao referido sistema e que não conseguimos eliminar, seja por aquecimento, seja por bombeamento durante longo tempo e c) reações do gás BCl_3 com substâncias responsáveis pelo aparecimento do espectro "background" (Fig. IV-2.1.5.(b)). Embora estes problemas fossem uma constante na análise de nossos sistemas, decidimos registrar os espectros de massa de todos eles, na esperança de que pudéssemos conseguir maior suporte para a identificação dos produtos formados durante as descargas. Sendo assim, a Fig. IV-2.1.6 nos mostra o espectro de massa do gás estudado (pressão: 25 torr) submetido à irradiação, em (a) com o espectro de "background" incluso e em (b) tendo este sido subtraído. As diferenças entre ambos são mínimas e os picos que julgamos serem mais interessantes estão relacionados na Tab. IV-2.1.1 onde sugerimos as identidades para alguns deles. Observamos a presença indubitável de HCl (também detectado no espectro IV) e duas estruturas, uma delas na região de 168-172m/e e outra no intervalo 133-135m/e., a primeira tentativamente identificada como provinda da espécie SiCl_4^+ produzida pelo ataque dos radicais formados durante a irradiação às paredes do vaso de reação (que se encontra macroscopicamente avariado pelas descargas) e a segunda devida a SiCl_3^+ , - resultante da fragmentação de SiCl_4^+ . A Fig. IV-2.1.7 nos mostra o espectro de massa do gás irradiado no segundo experimento e nos revela, como esperávamos, um aumento das intensidades dos picos associados às espécies referidas, devido unicamente ao maior tempo de irradiação. Na Tab. IV-2.1.2 resumimos a identificação proposta para algumas espécies produzidas durante a irradiação dessa mistura.

Considerando, pois, a formação apenas de B_2Cl_4 e de SiCl_4 , sugeridas pelos espectros IV e de massa, podemos propor dois mecanismos para as reações, cada um dos quais depende fundamentalmente da secção de choque molecular para colisões com elétrons e das trocas de energia V/e (Vibração/elétrons), V/V , V/T , desativação das moléculas por colisões com as paredes do vaso de reação e que diferem entre si na etapa de excitação.

Figura IV-2.1.4 Espectros de massa de BCl_3 e de BCl_2 simulados pelo programa ISOTOP



- Figura IV-2.1.5 (a) Espectro de massa do BCl_3 antes de ser submetido a descargas elétricas
- (b) Espectro de massa correspondente ao "background" do aparelho

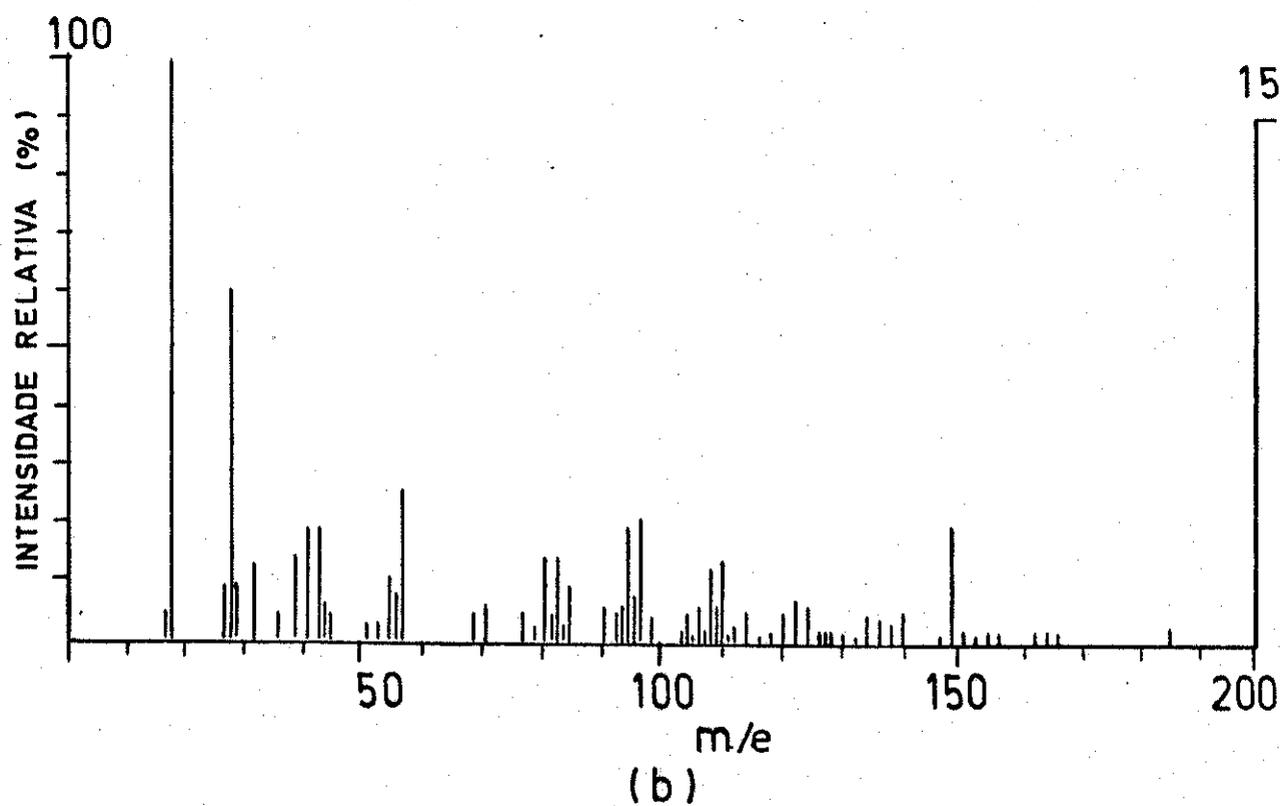
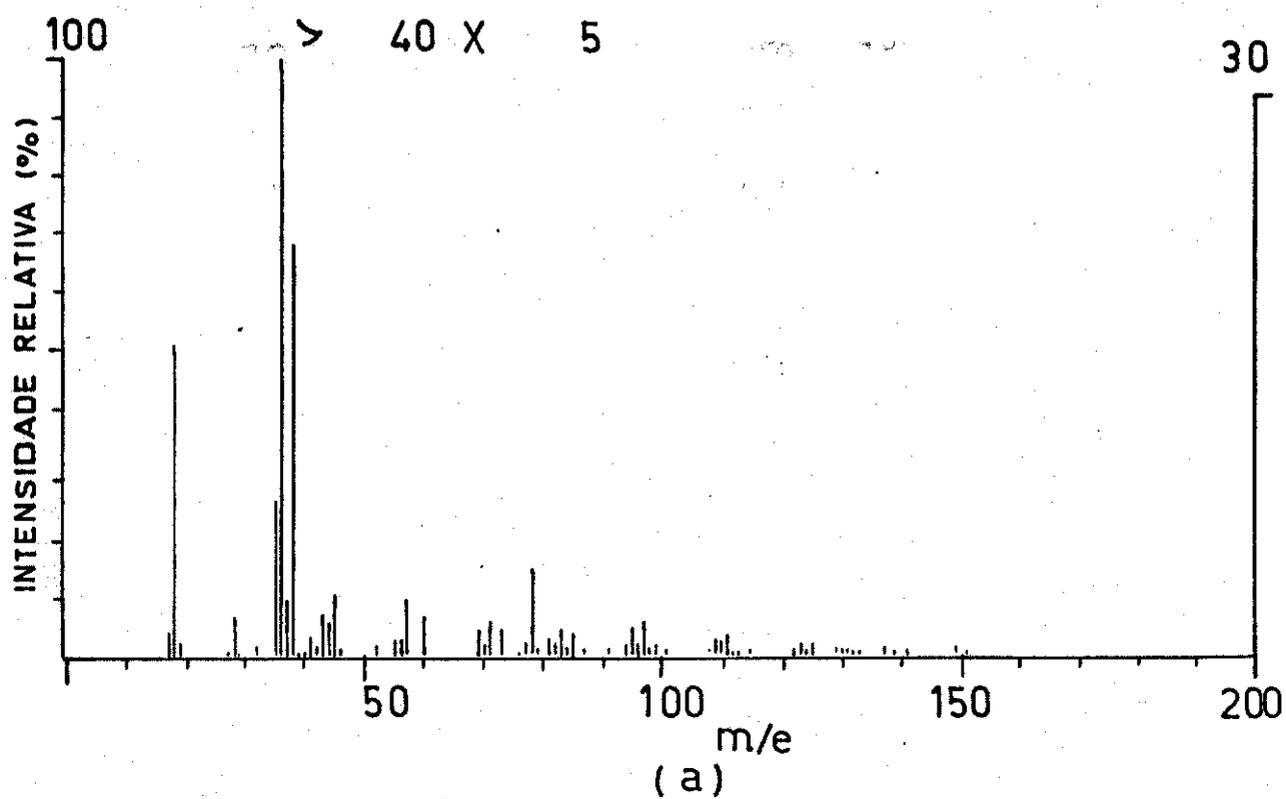


Figura IV-2.1.6 Espectro de massa do BCl_3 submetido a descargas elétricas*

- (a) Com o espectro correspondente ao "background"
- (b) Sem o espectro correspondente ao "background"

*Condições do experimento

Pressão: 25 torr

Frequência de pulsação: 12ppm

Tempo de irradiação: 10 minutos

Potência da descarga: 50 W

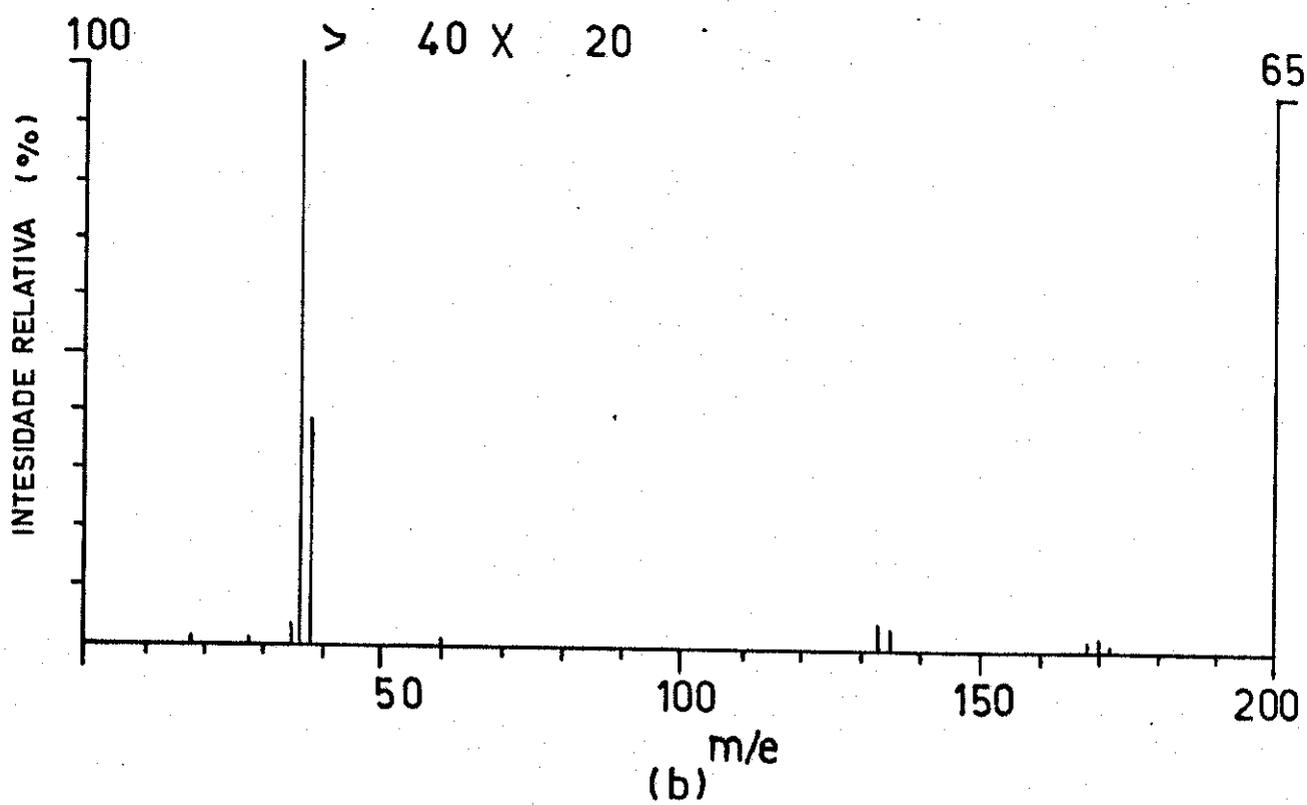
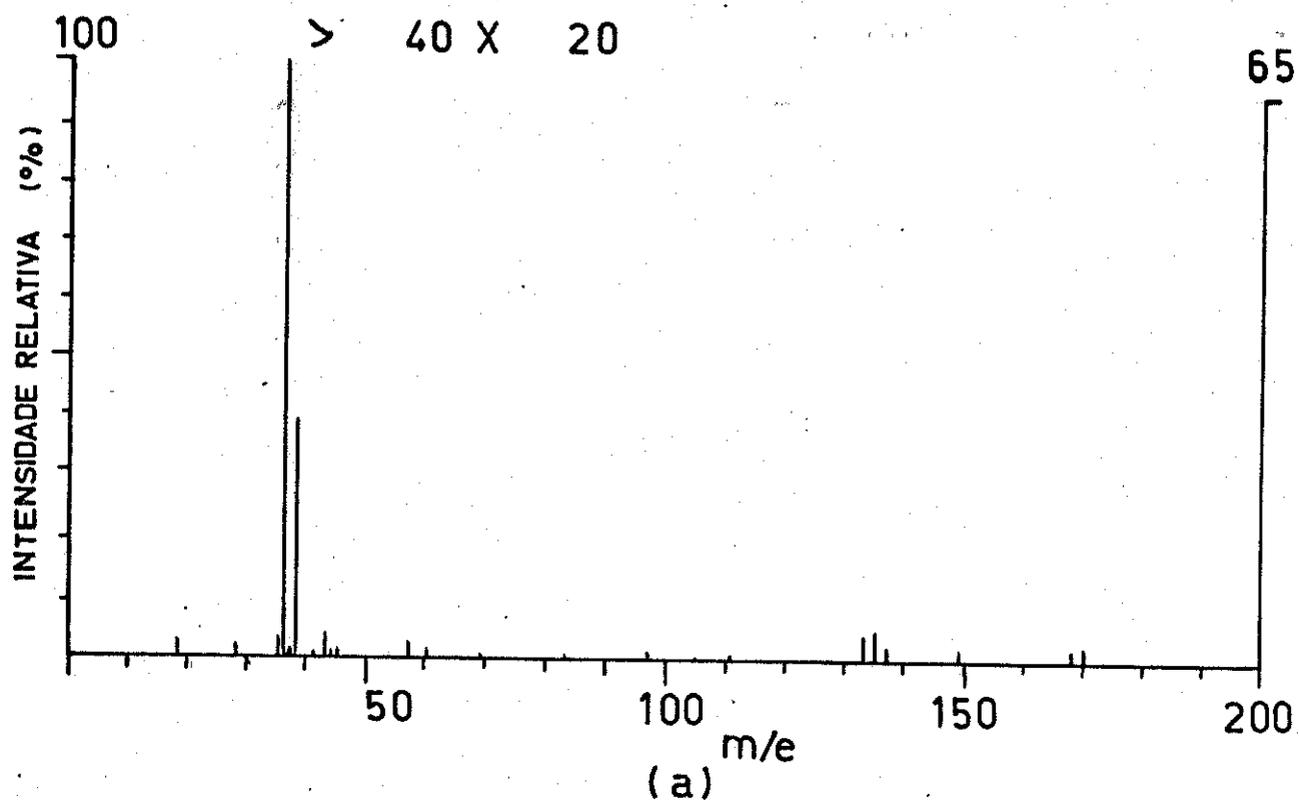


Tabela IV-2.1.1 Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas do BCl_3 , a pressão de 25 torr, submetido a descargas elétricas^{*,§}

m/e	espécie	I_R obs.	I_R calc.
18	H_2O^+		
28	C_2H_4^+ , N_2^+ , CO^+		
35	$^{35}\text{Cl}^+$		
36	H^{35}Cl^+		
37	$^{37}\text{Cl}^+$, D^{35}Cl^+		
38	H^{37}Cl^+		
60	?		
133	$\text{Si}^{35}\text{Cl}_3^+$	94,99	98,83
135	$\text{Si}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}^+$	100,00	100,00
137	$\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2^+$	34,45	34,76
168	$\text{Si}^{35}\text{Cl}_4^+$	71,44	74,73
170	$\text{Si}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}^+$	100,00	100,00
172	$\text{Si}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2^+$	30,74	50,95

* Esta Tabela se refere ao espectro de massa isento daquele correspondente ao "background".

§ Corresponde ao espectro de massa representado na Fig. IV-2.1.6.(a)

Figura IV-2.1.7 Espectro de massa do BCl_3 submetido a descargas elétricas*

*Condições do experimento

Pressão: 21 torr

Frequência de pulsação: 12ppm

Tempo de irradiação: 20 minutos

Potência da descarga: 50 W

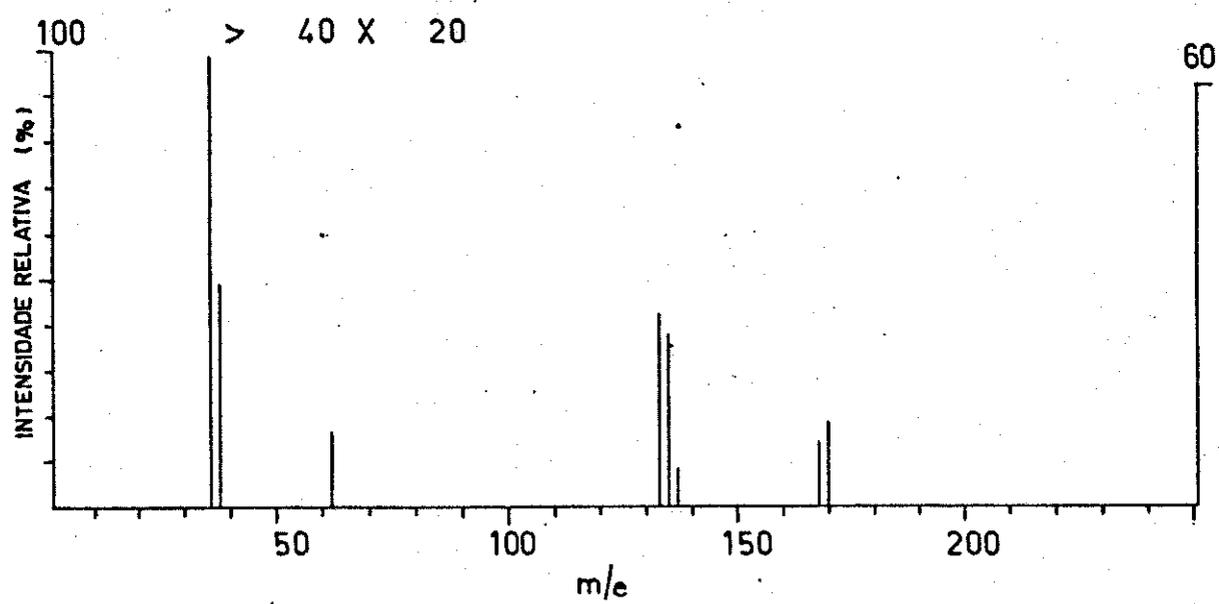
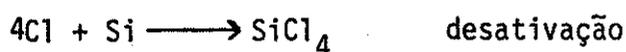
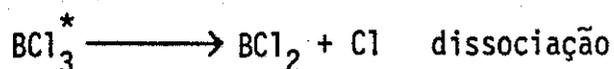
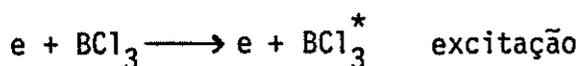


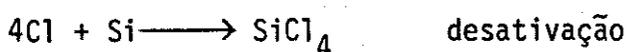
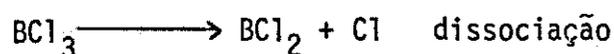
Tabela IV-2.1.2 Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas do BCl_3 , a pressão de 21 torr, submetido a descargas elétricas

m/e	espécie	I_R obs.	I_R calc.
35	$^{35}\text{Cl}^+$		
36	H^{35}Cl^+		
37	$^{37}\text{Cl}^+$, D^{35}Cl^+		
38	H^{37}Cl^+		
60	?		
133	$\text{Si}^{35}\text{Cl}_3^+$	100,00	98,83
135	$\text{Si}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}^+$	89,23	100,00
137	$\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2^+$	21,54	34,76
168	$\text{Si}^{35}\text{Cl}_4^+$	78,57	74,73
170	$\text{Si}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}^+$	100,00	100,00
172	$\text{Si}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2^+$?	50,95
174	$\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_3^+$?	11,96

A) mecanismo que envolve excitação por espalhamento de elétrons



B) mecanismo que envolve dissociação por impacto direto de elétrons



2) C_2H_4 puro

Etileno puro, à pressão de 30 torr, submetido a descargas elétricas durante 10 minutos e a 12ppm exibe, a olho nũ, basicamente 3 fases de luminescência. A primeira, que ocorre durante os 5 minutos iniciais da irradiação, apresenta-se de cor azul tendendo ao branco à medida em que o número de descargas aumenta. Após aquele período, tem início uma outra fase de luminescência, caracterizada pelo fato de que cada uma das descargas origina uma pequena explosão na amostra gasosa, durante a qual existe abundante formação de fuligem, proveniente do próprio etileno e, quiçã, de produtos já formados. Findo aquele tempo, a reação induzida retorna à sua normalidade (isto é, torna-se desprovida da característica de explosão) mostrando, também, luminescência de cor azul (embora de tonalidade diversa da anterior), que se restringe à parte dos eletrodos coberta com fuligem. Apesar das descargas elétricas serem de elevada intensidade (potência de 50W), não observamos aquecimento externo à cela de reação, o que parece nos indicar ser a maior parte da energia contida nos elétrons oriundos das descargas, utilizada para promover excitação e/ou dissociação das espécies moleculares, bem como a provável formação de plasma com as mesmas. A par da carbonização de etileno, a qual se inicia ainda durante a primeira fase da luminescência (porém cuja formação, vimos, ocorre com maior intensidade durante o processo explosivo),

neste experimento existe produção de hidrocarbonetos saturados e insaturados de baixo peso molecular e, sobretudo, do gás hidrogênio. Uma comparação entre os espectros IV (Fig. IV-2.1.8) de etileno puro, antes (a) e após (b) este ter sido submetido a descargas elétricas nos revela, ao lado das bandas do excesso daquele gás, o aparecimento de outras, novas, cujas frequências são especificadas na Tab. IV-2.1.3. É evidente que, em reações deste tipo, podem ser formadas um número muito grande de substâncias. Assim sendo, não nos foi possível a identificação de todas elas através do espectro IV da mistura irradiada, posto que algumas podem ter sido produzidas em quantidades pequenas e não passíveis de comprovação experimental por aquela técnica. Além disso, pode ocorrer, também, que as bandas de absorção características de alguns compostos e do reagente individual mascarem aquelas devidas a outros produtos. Portanto, baseando-nos tão somente nos espectros IV podemos, com segurança, identificar apenas duas substâncias (exceto, naturalmente, hidrogênio e a fuligem, ambos já mencionados): acetileno (45), que exhibe uma banda perpendicular muito intensa em 730 cm^{-1} e outra, paralela, em torno de 3287 cm^{-1} , correspondentes, nessa ordem, aos modos normais de vibração ν_5 (deformação) e ν_3 (estiramento assimétrico da ligação C-H) e metano (46), cujas absorções características, muito intensas, ocorrem na região de 3020 cm^{-1} (modo normal ν_3 -deformação) e em torno de 1300 cm^{-1} (modo normal ν_4 -deformação), sendo ambos os modos de simetria f_2 e, portanto, triplamente degenerados como nos indica a Fig. IV-2.1.9 (47). O espectro de massa (Fig. IV-2.1.10) da mistura irradiada não nos mostra, por exemplo, o pico correspondente ao íon molecular de metano (que deveria aparecer em 16m/e) ou de qualquer de seus fragmentos. Por outro lado, tal espectro nos evidencia novas substâncias além daquelas cuja existência já concluímos por análise do espectro IV, como pode ser notado na Tab. IV-2.1.4 onde são sugeridos alguns hidrocarbonetos que podem ter sido formados durante as reações. Evidentemente, alguns destes compostos devem provir do espectro "background" que está vinculado à história do próprio equipamento, o que torna a análise por espectrometria de massas mais complexa e quase impossível mesmo porque podem ter ocorrido rearranjos entre os íons moleculares e fragmentos produzidos na câmara de ionização do espectrômetro. Dada a exiguidade de informações experimentais seria prematuro de nossa parte propor um mecanismo de reação que envolvesse os compostos detectados por espectrometria de massas. Deste modo, considerando tão somente as espécies identificadas por espectrofotometria IV (que devem ser os produtos dominantes) podemos sugerir dois mecanismos para as reações, cada um deles função da secção de choque molecular para colisões com elétrons, bem como das trocas de energia mencionadas no experimento anterior.

Figura IV-2.1.8 Espectro IV do gás C_2H_4

(a) Antes

(b) Após submetê-lo a descargas elétricas*

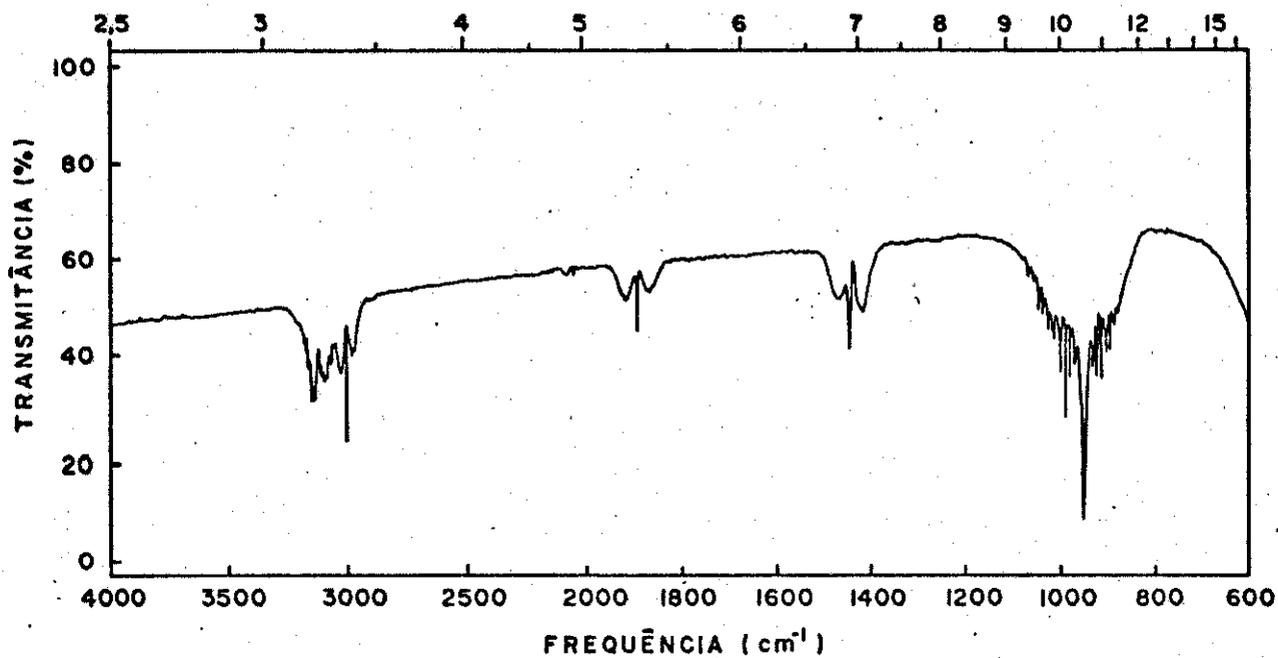
*Condições do experimento:

Pressão: 30 torr

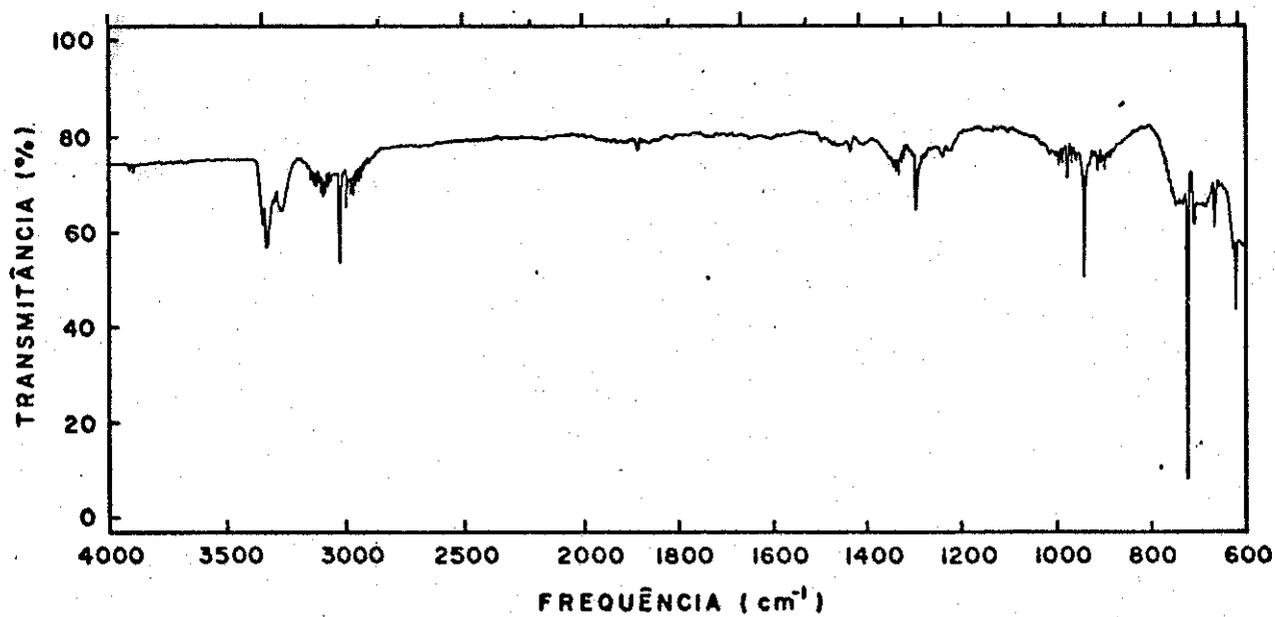
Frequência de pulsação: 12ppm

Tempo de irradiação: 10 minutos

Potência da descarga: 50 W



(a)



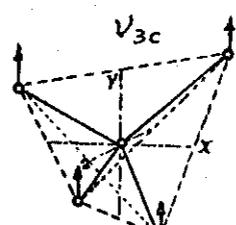
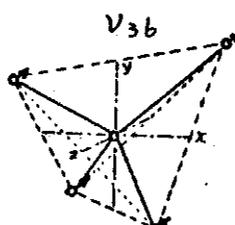
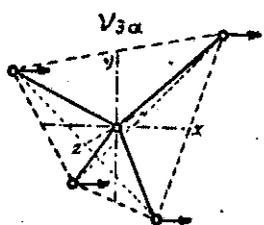
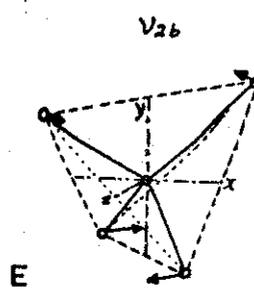
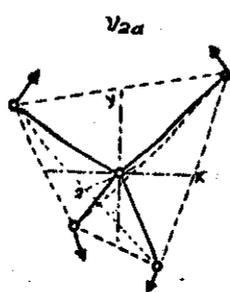
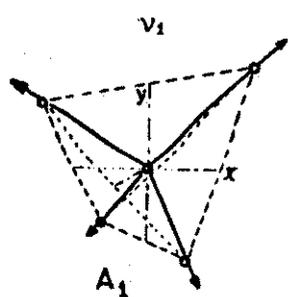
(b)

Tabela IV-2.1.3 Identificação proposta às bandas de absorção de alguns produtos oriundos da irradiação do gás C_2H_4 , à pressão de 30 torr, com descargas elétricas[§]

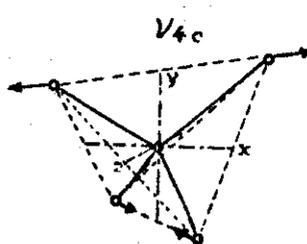
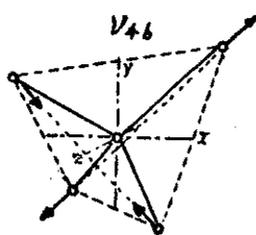
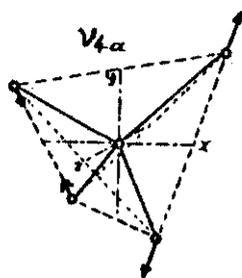
<u>(cm⁻¹)</u>	<u>atribuição</u>	<u>identificação</u>	<u>ref.</u>
610	?	?	
625	?	?	
630	ν_9	metilacetileno	(48)
670	$\nu_8 + \nu_7 - \nu_7$	diacetileno	(49)
730	ν_5	acetileno	(45)
1230	$\nu_6 + \nu_8$	diacetileno	(49)
1240	$2\nu_9$	metilacetileno	(48)
1300	ν_4	metano	(46)
1340		metilacetileno	(48)
1500	ν_8	etano	(50)
2700	$\nu_2 + \nu_5$	acetileno	(45)
3020	ν_3	metano	(46)
3260	ν_3	acetileno	(45)
3320	$\nu_2 + \nu_4 + \nu_5$	acetileno	(45)
3340	ν_4	diacetileno	(49)
3880	$\nu_2 + 2\nu_4 + \nu_5$	acetileno	(45)
3900	$\nu_3 + \nu_4$	acetileno	(45)

§ Corresponde ao espectro IV representado na Fig. IV-2.1.8.(b)

Figura IV-2.1.9 Modos normais de vibração da molécula CH_4



F_2



F_2

Figura IV-2.1.10 Espectro de massa do C_2H_4 submetido a descargas elétricas*

*Condições do experimento

Pressão: 30 torr

Frequência de pulsação: 12ppm

Tempo de irradiação: 10 minutos

Potência da descarga: 50 W

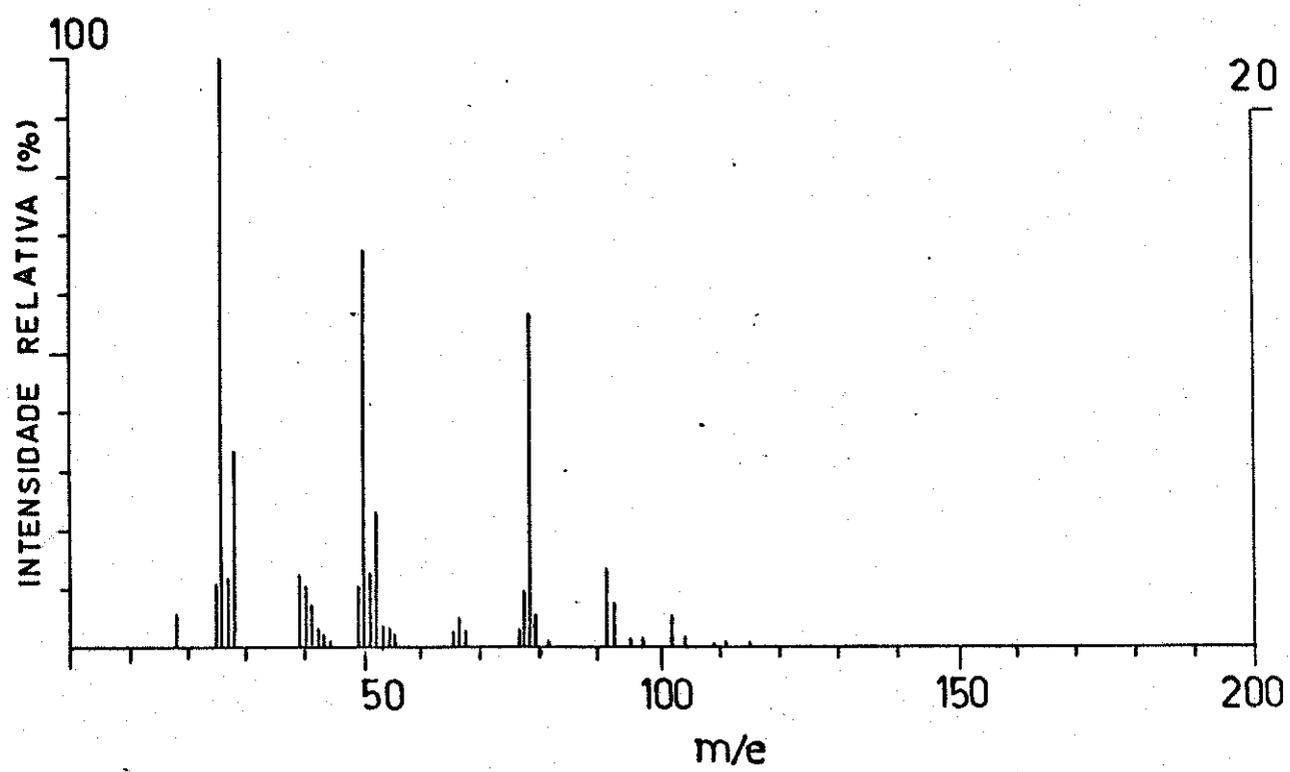
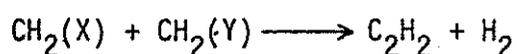
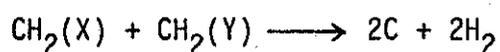
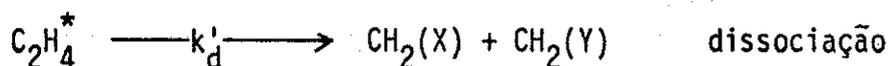
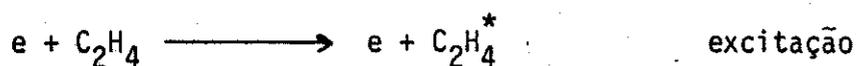


Tabela IV-2.1.4 Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas do C_2H_4 , à pressão de 30 torr, submetido a descargas elétricas

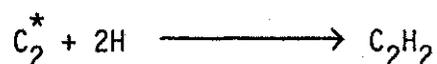
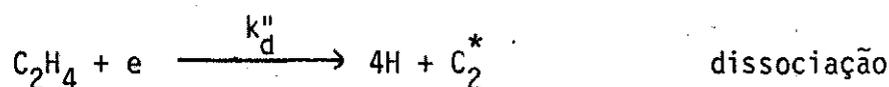
m/e	espécie
18	H_2O^+
25	C_2H^+
26	$C_2H_2^+$
27	$C_2H_3^+$
28	$C_2H_4^+$, N_2^+ , CO^+
39	$C_3H_3^+$
40	$C_3H_4^+$
41	$C_3H_5^+$
42	$C_3H_6^+$
43	$C_3H_7^+$
49	C_4H^+
50	$C_4H_2^+$
51	$C_4H_3^+$
52	$C_4H_4^+$
53	$C_4H_5^+$
54	$C_4H_6^+$
55	$C_4H_7^+$
65	$C_5H_5^+$
66	$C_5H_6^+$
67	$C_5H_7^+$
76	$C_6H_4^+$
77	$C_6H_5^+$
78	$C_6H_6^+$
79	$C_6H_7^+$
91	$C_7H_7^+$
92	$C_7H_8^+$
102	$C_8H_6^+$

A) mecanismo que envolve excitação por espalhamento de elétrons



Neste mecanismo, as colisões entre moléculas e elétrons promovem a excitação destas últimas do estado eletrônico fundamental a um estado eletrônico excitado, seguida por uma dissociação (com velocidade específica k'_d) na qual são formados dois radicais CH_2 nos estados, não especificados, X e Y. Recombinações entre estes radicais podem levar à formação de produtos e/ou regeneração das espécies C_2H_4 .

B) mecanismo que envolve dissociação por impacto direto de elétrons



Aqui, dada a energia de ligação C-H (104-122kcal/mol) ser menor que a da ligação C=C (145kcal/mol), existe rompimento preferencial das primeiras com formação de radicais H e das espécies C_2 no estado excitado, com uma velocidade específica k''_d , as quais, posteriormente, se recombina originando os produtos de reação. Provavelmente, ambos os mecanismos, competitivos, atuam sob as condições de descargas elétricas. A decisão pela maior contribuição de um deles, ou de outro qualquer (como aquele que poderia envolver a forma

ção de plasma) poderá ser efetuada desde que procedamos a estudos experimentais sobre as diferentes fases da luminescência observada e sobre as velocidades de dissociação k_d' e k_d'' . Desejável seria também um estudo a respeito dos processos de transferência de energia V/V e V/T e com relação à distribuição de população nos níveis vibracionais e da constante de dissociação em condições extremas de não equilíbrio, como é o nosso caso.

2.2. Efeitos das pressões parciais nas reações químicas induzidas por descargas elétricas em misturas gasosas de BCl_3 e C_2H_4 à pressão total constante

Os efeitos gerais observados em todos os trabalhos conduzidos com descargas elétricas já foram descritos na parte inicial da secção anterior, de modo que julgamos desnecessário repeti-los neste ítem. Embora tenhamos, também, naquela secção apresentado e discutido os resultados obtidos nas irradiações dos gases BCl_3 e C_2H_4 puros a pressões em torno de 20 torr, havemos por bem realizar experimentos nos quais, conservando a pressão total constante e igual a 105 torr (para efeitos de comparação com as reações fotoquímicas analisadas no Capítulo III) partimos inicialmente do reagente BCl_3 puro e depois diminuimos gradativamente sua pressão parcial até que chegássemos ao sistema formado por 105 torr de C_2H_4 puro. A seguir serão descritos e analisados os resultados obtidos nestes experimentos.

1) Pressão parcial de $\text{BCl}_3 = 105$ torr

Pressão parcial de $\text{C}_2\text{H}_4 = 0$ torr

Apresentamos no Capítulo IV-2.1. os resultados experimentais do trabalho efetuado para um sistema análogo a este, em que o gás se encontrava, toda via, a uma pressão mais baixa (25 torr), onde concluimos pela possível formação das espécies BHCl_2 , B_2Cl_4 , além do surgimento de SiCl_4 . A Fig. IV-2.2.1 exibe os espectros IV do gás BCl_3 , à pressão de 105 torr, antes (a) e após (b) o mesmo ter sido submetido a descargas elétricas nas condições padrão (12ppm e 10 minutos de irradiação), que nos mostram de maneira mais clara e contundente aqueles picos que havíamos observado no sistema a 25 torr de pressão. Assim, observamos na referida Figura, o aparecimento de um duplete na região de $2600\text{-}2620\text{ cm}^{-1}$ (que não havia sido evidenciado após irradiação do sistema à pressão de 25 torr), outro no intervalo de $1070\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$ e uma banda de absorção em $\approx 890\text{ cm}^{-1}$ que se ajustam bastante bem às frequências de absorção da espécie BHCl_2 (43). Além dessas, existe também uma estrutura rotacional não resolvida entre 2100 e 2200 cm^{-1} , provavelmente devida a CO (51) (Fig. III-3.2.4.(a)) e duas outras absorções, uma em $\approx 1170\text{ cm}^{-1}$, cujo responsável ainda carece de identificação e outra em 610 cm^{-1} que, de conformidade com o primeiro experimento apresentado no Capítulo IV, suspeitamos estar comprometida com o fundamental ν_8 da molécula B_2Cl_4 (44). Em virtude da elevada pressão do reagente e de suas bandas de absorção mais intensas serem também relativamente largas, é possível que existam outros produtos (como também outras bandas de algum produto já mencionado) que se encontram mascaradas pelas do reagente. Uma crítica poderia ser feita neste ponto, como também ao longo de todo o trabalho, com o argu-

Figura IV-2.2.1 Espectro IV do gás BCl_3

(a) Antes

(b) Após submetê-lo a descargas elétricas*

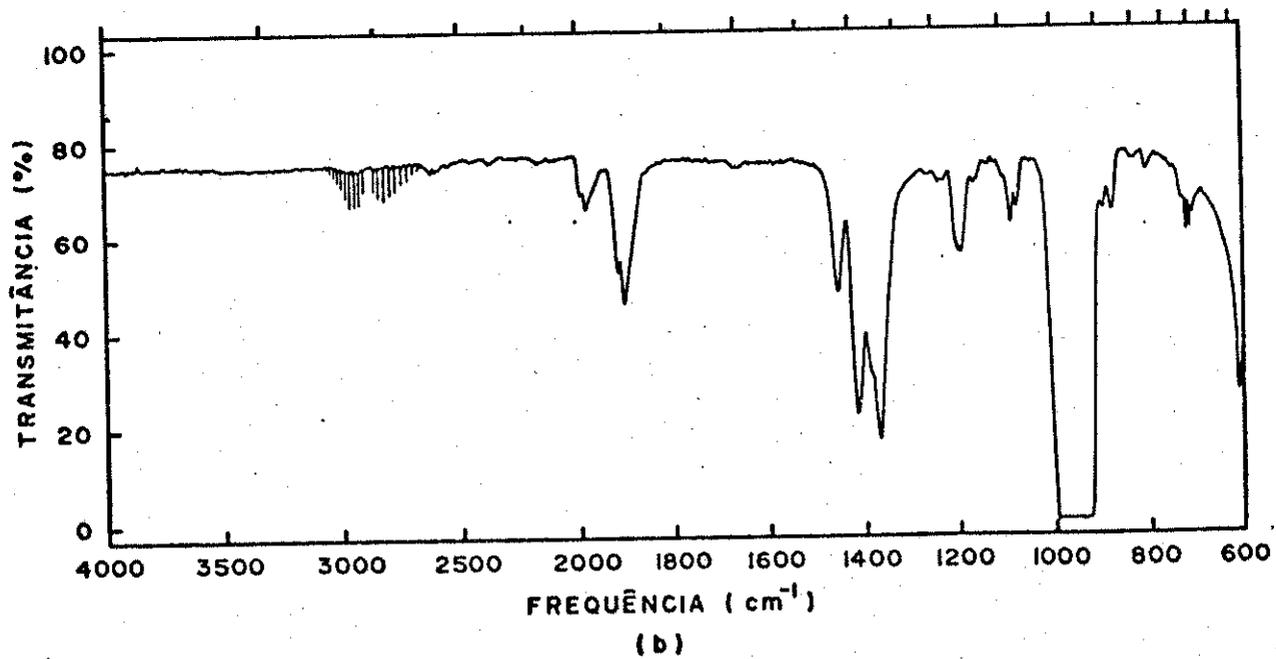
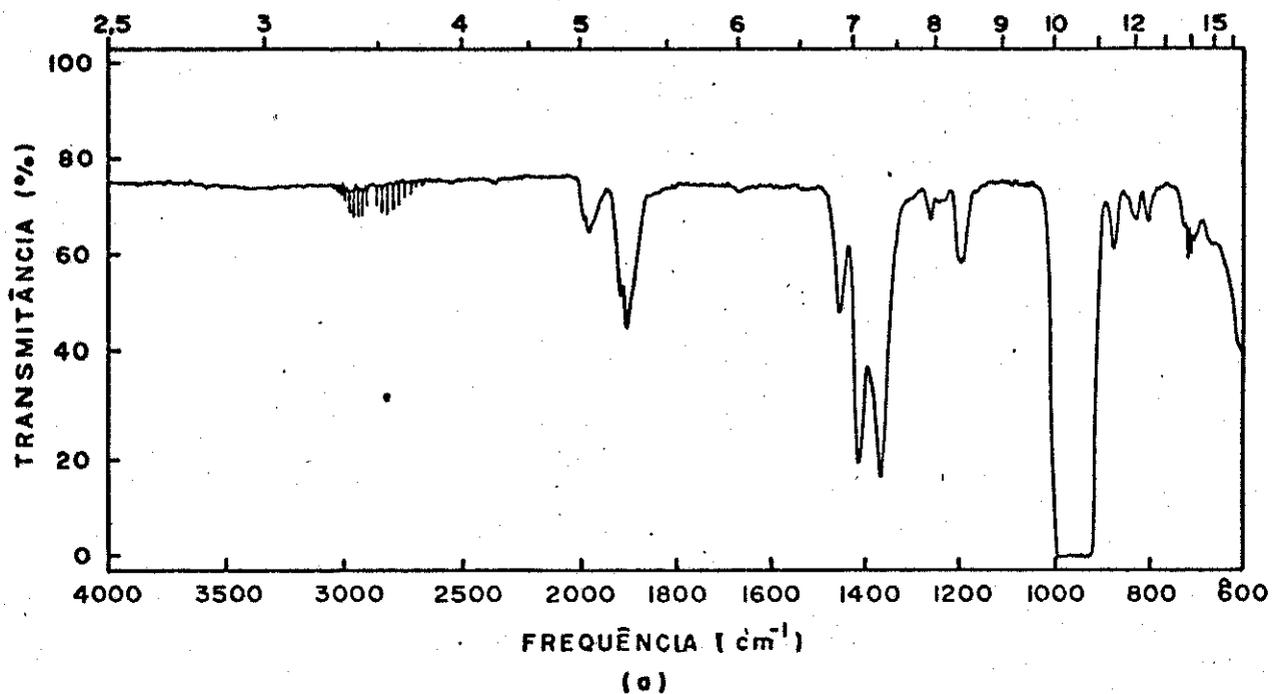
*Condições do experimento

Pressão: 105 torr

Frequência de pulsação: 12ppm

Tempo de irradiação: 10 minutos

Potência da descarga: 50 W



mento de que utilizando-se compensação do feixe de luz no espectrofotômetro com outra cela contendo-se BCl_3 à mesma pressão seria possível a observação das absorções dos produtos não identificados. Entretanto, isto não foi possível em virtude da pouquíssima quantidade de que dispúnhamos para o reagente e da inexistência de materiais (juntas de vidro e torneiras de teflon) para confeccionarmos novas celas para espectrofotometria. Devemos também dar uma satisfação por não registrar espectros de massa para nenhuma das misturas aqui analisadas. Dois foram os motivos que nos levaram a esse procedimento, embora cada um deles, de per si, bastasse para justificar a inexistência daqueles espectros: a) o equipamento Finnigan do Instituto de Química encontra-se avariado desde dezembro de 1978 e b) o técnico responsável pelo espectrômetro demitiu-se da Universidade e, apesar de ainda não nos ter sido concedida permissão para operarmos o aparelho, o Instituto ainda não designou novo técnico para aquela função. Devido a esses fatos, não nos foi possível constatar a observação feita na introdução deste Capítulo, quando um fluxo contínuo de BCl_3 , em presença de um sequestrador de radicais (Cu, Hg, etc.), submetido a descargas elétricas de elevada potência mostra produção de B_2Cl_4 e também de alguns compostos mistos de silício e boro, como dicloro(triclorosilil) boro, hexaclorodisiloxano, hexaclorodisilano e octaclorotrisilano (13). É possível que em nossos experimentos tenham sido formados compostos semelhantes pois que observamos avarias na face interna da parede da cela de reação adjacente aos eletrodos, causadas pelas descargas elétricas. O mecanismo de reação aqui proposto é idêntico àquele sugerido quando da apresentação dos resultados da irradiação de BCl_3 puro à pressão de 25 torr, razão pela qual julgamos dispensável a sua repetição neste ponto.

- 2) Pressão parcial de $\text{BCl}_3 = 80$ torr
 Pressão parcial de $\text{C}_2\text{H}_4 = 25$ torr

Misturando-se BCl_3 e C_2H_4 na razão aproximada de 3/1 e irradiando-se eles com descargas elétricas ocorre uma série de modificações como pode ser claramente observado em uma simples comparação entre os espectros IV (Fig. IV-2.2.2) da mistura gasosa antes (a) e após (b) tê-la submetida à irradiação. A grande maioria das bandas de absorção que aqui comparecem já foram devidamente identificadas quando da irradiação de C_2H_4 puro à pressão de 30 torr (Capítulo IV-2.1., Fig. IV-2.1.8.(b)), bem como a formação de fuligem e de H_2 , o que ocorreu em todos os experimentos de que participou etileno. Na Tab. IV-2.2.1 apresentamos uma sugestão para alguns produtos de reação e respectivas frequências de absorção. Uma das novas bandas de absorção, a que figura em 610 cm^{-1} , também aparece no espectro IV de BCl_3 puro irradiado nas mesmas condições e que talvez corresponda a B_2Cl_4 ou a SiCl_4 , esta

Figura IV-2.2.2 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (80+25)

(a) Antes

(b) Após submetê-la a descargas elétricas*

*Condições do experimento.

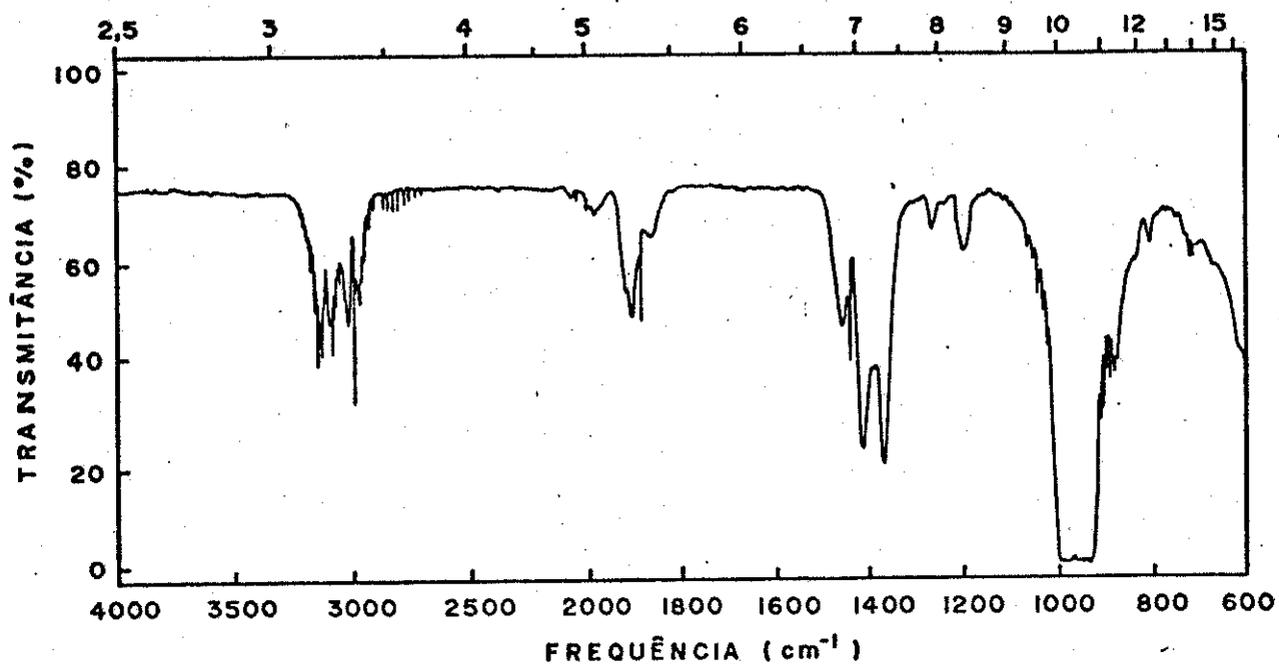
Pressão parcial de BCl_3 : 80 torr

Pressão parcial de C_2H_4 : 25 torr

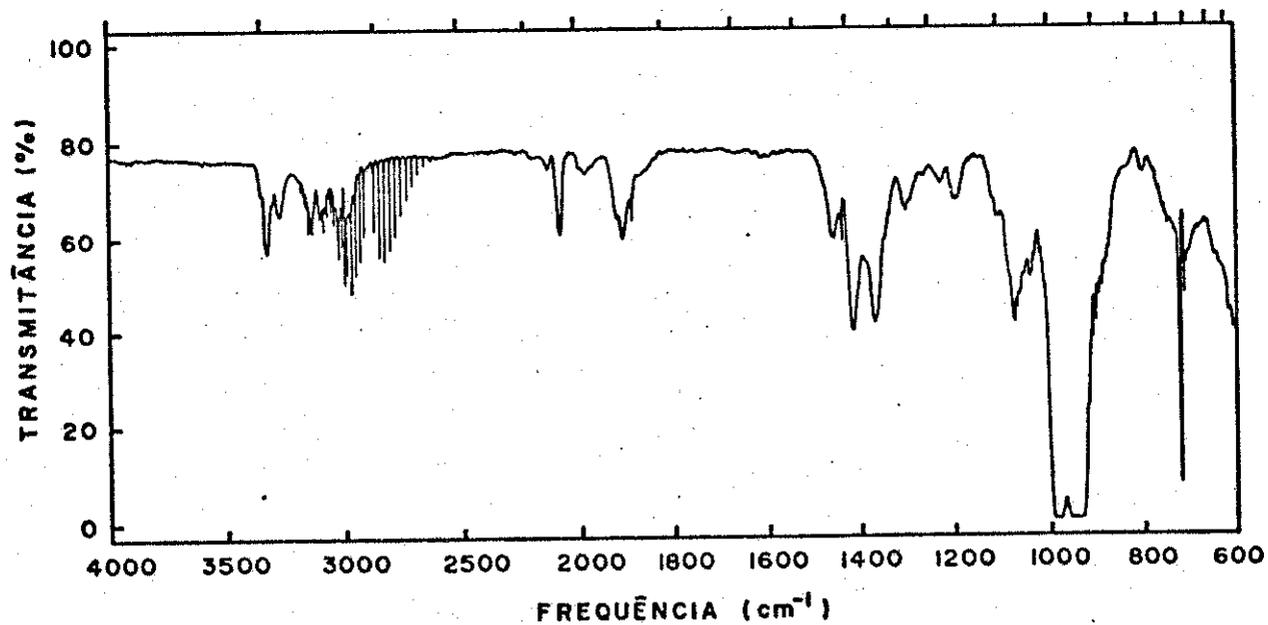
Frequência de pulsação: 12ppm

Tempo de irradiação: 10 minutos

Potência da descarga: 50 W



(a)



(b)

Tabela IV-2.2.1 Identificação proposta às bandas de absorção de alguns produtos oriundos da irradiação da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (80+25) com descargas elétricas §

$\nu(\text{cm}^{-1})$	<u>atribuição</u>	<u>identificação</u>	<u>ref.</u>
610	ν_8	tetracloroeto de diboro	(44)
630	ν_9	metilacetileno	(48)
730	ν_5	acetileno	(45)
1040	?	1,2 bis(dicloroboril) etileno <u>cis</u>	(52)
1070	?	1,2 bis(dicloroboril) etileno <u>cis</u>	(52)
1110	?	?	
1120	?	?	
1235	$2\nu_9$	metilacetileno	(48)
1300	ν_4	metano	(46)
2070	?	?	
2120	?	?	
2880		cloroeto de hidrogênio	(53)
3020	ν_3	metano	(46)
3260	ν_3	acetileno	(45)
3320	$\nu_2+\nu_4+\nu_5$	acetileno	(45)
3880	$\nu_2+2\nu_4+\nu_5$	acetileno	(45)
3900	$\nu_3+\nu_4$	acetileno	(45)

§ Corresponde ao espectro IV representado na Fig. IV-2.2.2.(b)

última substância oriunda das reações entre os radicais Cl e as paredes da cela de reação, danificadas pelas descargas elétricas. Outras absorções, as existentes em 630 cm^{-1} , 730 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} , 3020 cm^{-1} , 3260 cm^{-1} , 3320 cm^{-1} , 3880 cm^{-1} e 3900 cm^{-1} são comuns àquelas observadas após irradiação, com descargas elétricas, de C_2H_4 puro, e correspondem aos compostos C_3H_4 , C_2H_2 e CH_4 , como está indicado na Tabela IV-2.2.1. As bandas de absorção que ocorrem em 1040 cm^{-1} e em 1070 cm^{-1} são difíceis de serem perfeitamente caracterizadas, devido à largura das mesmas. Provavelmente são devidas a compostos mistos de BCl_3 e/ou C_2H_4 e produtos de reação, como o 1,2 bis (dicloroboril) etileno (52) ou mesmo aqueles de silício já citados. Entretanto, como afirmamos anteriormente, é nosso interesse investigar os efeitos das pressões parciais dos componentes BCl_3 e C_2H_4 nas misturas irradiadas para o que não se exige necessariamente a identificação de todos os produtos de reação, mas sim uma comparação entre as intensidades relativas de suas bandas de absorção, o que será feito quando da discussão dos resultados relativos a cada um dos experimentos. Lembremo-nos de que uma outra mistura gasosa de mesmos componentes e à mesma composição desta que ora tratamos foi irradiada com luz correspondente à linha P(16) de um laser CO_2 e os produtos de reação obtidos apresentam absorções completamente diversas daquelas observadas nesta experiência (compare os espectros IV (b) da Fig. III-3.1.1 e da Fig. IV-2.2.2). Este fato denota que os mecanismos de reação, via laser e via descargas elétricas, devem ser diferentes, pois no primeiro caso dependem dos coeficientes de absorção dos gases BCl_3 e C_2H_4 pela radiação empregada e no segundo, das secções de choque para as interações moléculas/elétrons.

- 3) Pressão parcial de $\text{BCl}_3 = 70$ torr
 Pressão parcial de $\text{C}_2\text{H}_4 = 35$ torr

Este sistema corresponde, como pode ser facilmente verificado, à mistura de BCl_3 e C_2H_4 na proporção 2/1. Uma comparação entre os espectros IV da mistura antes (a) e após (b) a irradiação da mesma é apresentada na Fig. IV-2.2.3, estando as novas frequências de absorção resumidas na Tab. IV-2.2.2, juntamente com os responsáveis, sugeridos, pelas mesmas. Como pode ser observado na Tab. IV-2.2.1 (anterior), algumas destas absorções são também comuns à mistura precedente, à BCl_3 puro (Fig. IV-2.2.1.(b)) e a C_2H_4 puro (Fig. IV-2.2.9.(b)), todos os três submetidos às mesmas condições de irradiação, afora no que diz respeito à pressão e à composição. Evidentemente, as bandas de absorção devidas às substâncias oriundas de etileno aumentam de intensidade, dada a maior pressão desse gás, como acontece com acetileno, metilacetileno, diacetileno e metano, ao mesmo tempo

Figura IV-2.2.3 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (70+35)

(a) Antes

(b) Após submetê-la a descargas elétricas*

*Condições do experimento

Pressão parcial de BCl_3 : 70 torr

Pressão parcial de C_2H_4 : 35 torr

Frequência de pulsação: 12ppm

Tempo de irradiação: 10 minutos

Potência da descarga: 50 W

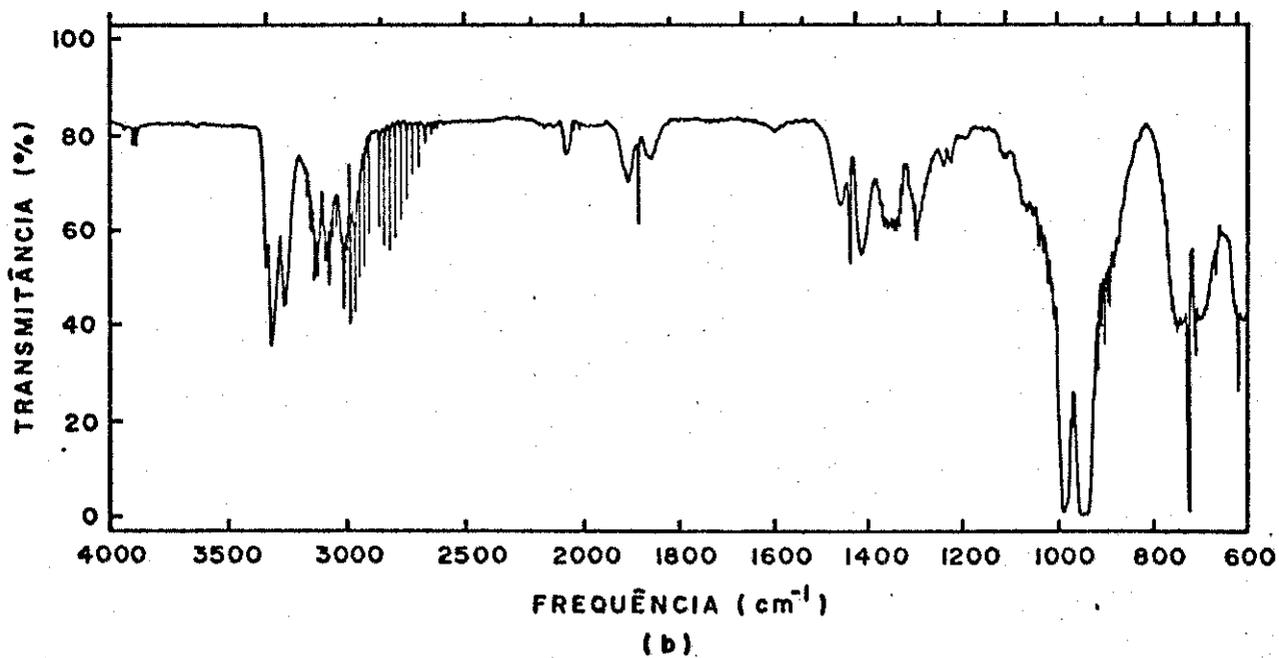
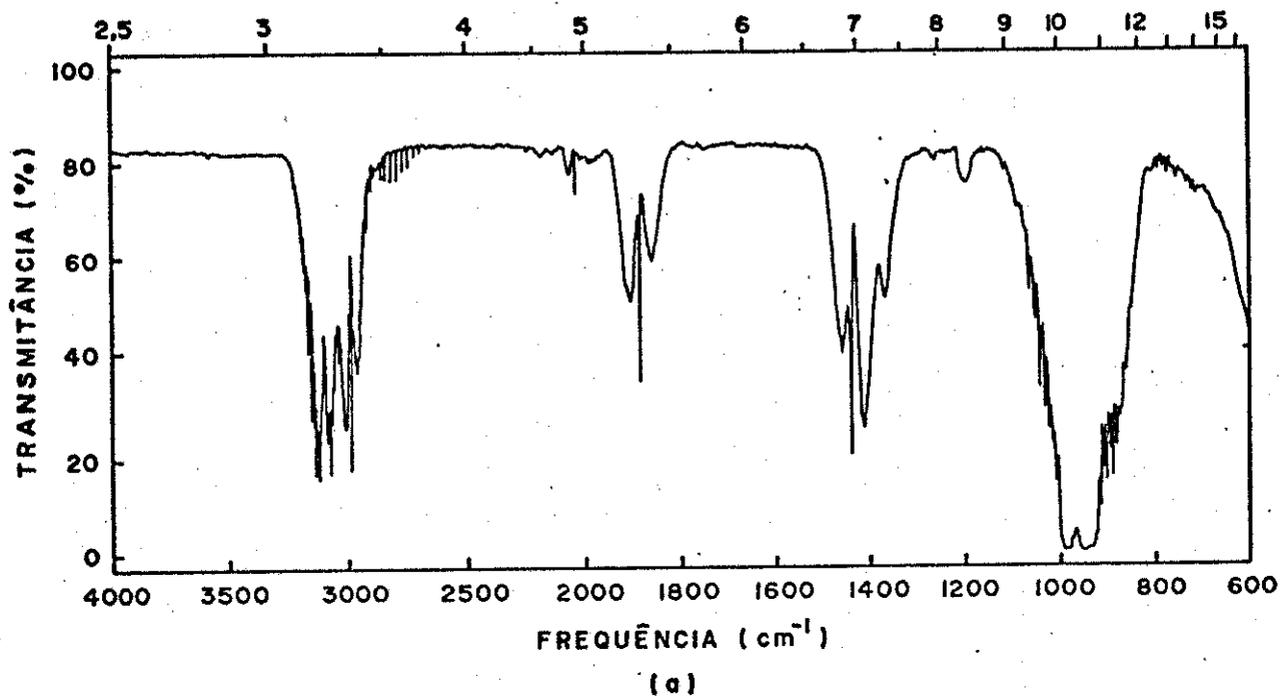


Tabela IV-2.2.2 Identificação proposta às bandas de absorção de alguns produtos oriundos da irradiação da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (70+35) com descargas elétricas §

$\nu(\text{cm}^{-1})$	atribuição	identificação	ref.
610	ν_8	tetracloreto de diboro	(44)
625	?	?	
730	ν_5	acetileno	(45)
1110	?	?	
1120	?	?	
1230	$\nu_6 + \nu_8$	diacetileno	(49)
1240	$2\nu_9$	metilacetileno	(48)
1300	ν_4	metano	(46)
1350	ν_4	metilacetileno	(48)
1600	?	1,2 bis(dicloroboril) etileno <u>cis</u>	(52)
2070	?	?	
2880		cloreto de hidrogênio	(53)
3020	ν_3	metano	(46)
3260	ν_3	acetileno	(45)
3320	$\nu_2 + \nu_4 + \nu_5$	acetileno	(45)
3880	$\nu_2 + 2\nu_4 + \nu_5$	acetileno	(45)
3900	$\nu_3 + \nu_4$	acetileno	(45)
3950	?	?	

§ Corresponde ao espectro IV representado na Fig. IV-2.2.3.(b)

em que diminuem algumas que devem estar relacionadas diretamente a compostos onde aparece o elemento boro. Este é o caso, por exemplo, da intensa absorção em 1070 cm^{-1} e daquela em 2120 cm^{-1} (ambas que efetivamente desaparecem) e da que ocorre em 2070 cm^{-1} que diminui consideravelmente. Além disso, são notadas outras bandas de absorção que não tinham surgido na mistura anterior irradiada. É o caso do dubleto existente em 1230 cm^{-1} e 1240 cm^{-1} , da estrutura rotacional em 1350 cm^{-1} , da absorção em 1600 cm^{-1} (que na mistura anterior está talvez confundida com o ruído do espectrofotômetro) e finalmente, da frequência em 3950 cm^{-1} , também característica de acetileno. Todas elas, exceto a que ocorre em 1600 cm^{-1} , aparecem também no espectro de etileno puro irradiado (Fig. IV-2.2.9.(b)) e devem corresponder a hidrocarbonetos.

3) Pressão parcial de $\text{BCl}_3 = 52,5$ torr

Pressão parcial de $\text{C}_2\text{H}_4 = 52,5$ torr

A Fig. IV-2.2.4 nos mostra os espectros IV da mistura gasosa aqui considerada (proporção 1/1) antes (a) e após (b) tê-la submetido a descargas elétricas nas condições já especificadas. A comparação entre os espectros IV quotados nas Fig. IV-2.2.2, IV-2.2.3 e IV-2.2.4 torna ainda mais evidente os fatos mencionados na discussão relativa ao experimento anterior, notando-se o desaparecimento por completo das duas absorções que julgamos estar relacionadas a compostos de boro e que ainda persistiam no espectro IV da mistura anterior irradiada, respectivamente em 610 cm^{-1} e em 2070 cm^{-1} , ao lado, evidentemente, de uma redução nas intensidades das bandas rotacionais de HCl . Dado que, no sistema aqui tratado, não surge, em relação à mistura anterior, nenhuma nova absorção e tendo em vista os fatos acima relatados, julgamos dispensável a elaboração de uma tabela contendo as frequências de absorção observadas na Fig. IV-2.2.4. Os produtos formados durante a irradiação desta mistura são, a menos daqueles cujas absorções são inobserváveis visto estarem mascaradas pelas bandas mais largas de etileno e de alguns produtos, exatamente os mesmos conseguidos no experimento anterior, razão pela qual tornam-se dispensáveis maiores comentários neste ponto.

4) Pressão parcial de $\text{BCl}_3 = 35$ torr

Pressão parcial de $\text{C}_2\text{H}_4 = 70$ torr

Os espectros IV (Fig. IV-2.2.5) dessa mistura (composição 1/2), antes (a) e após (b) a irradiação da mesma, nos mostra os mesmos fatos relatados no experimento anterior, obviamente ocorrendo maior produção de hidrocarbonetos e menor de HCl . Isto pode ser inferido de uma simples comparação entre as intensidades relativas das bandas de absorção que aparecem nos espectros (b) das Fig. IV-2.2.2, IV-2.2.3, IV-2.2.4 e IV-2.2.5.

Figura IV-2.2.4 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (52,5+52,5)

(a) Antes

(b) Após submetê-la a descargas elétricas*

*Condições do experimento.

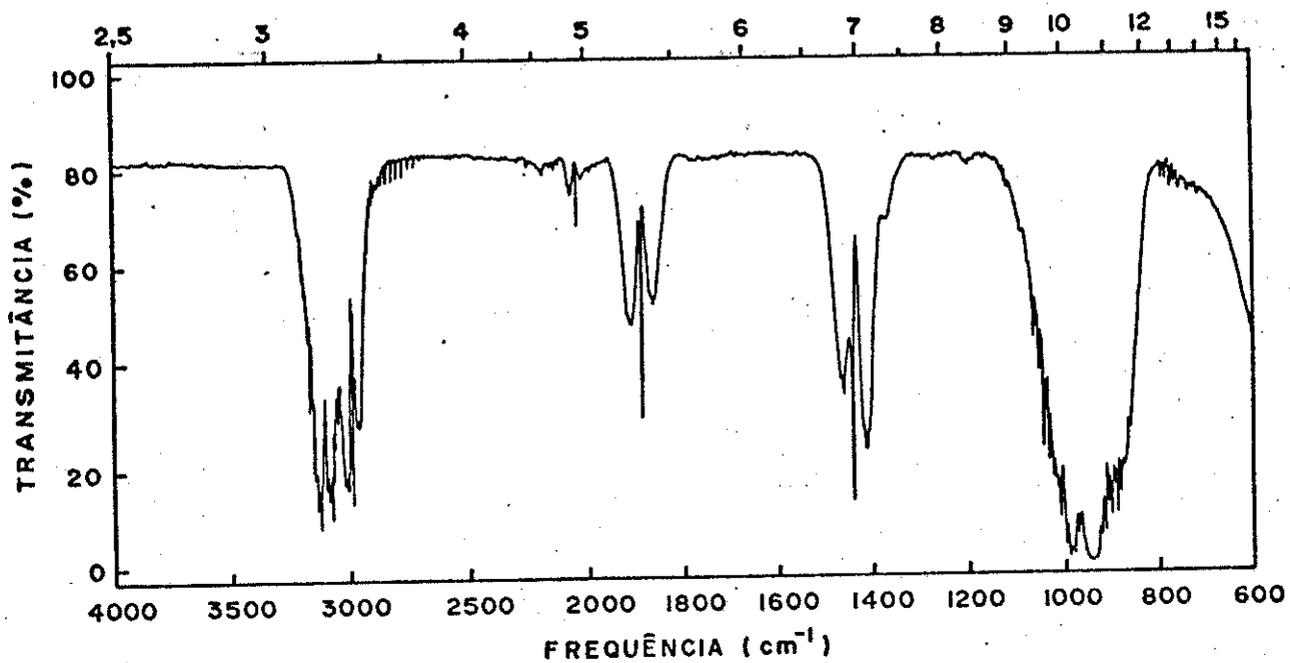
Pressão parcial de BCl_3 : 52,5 torr

Pressão parcial de C_2H_4 : 52,5 torr

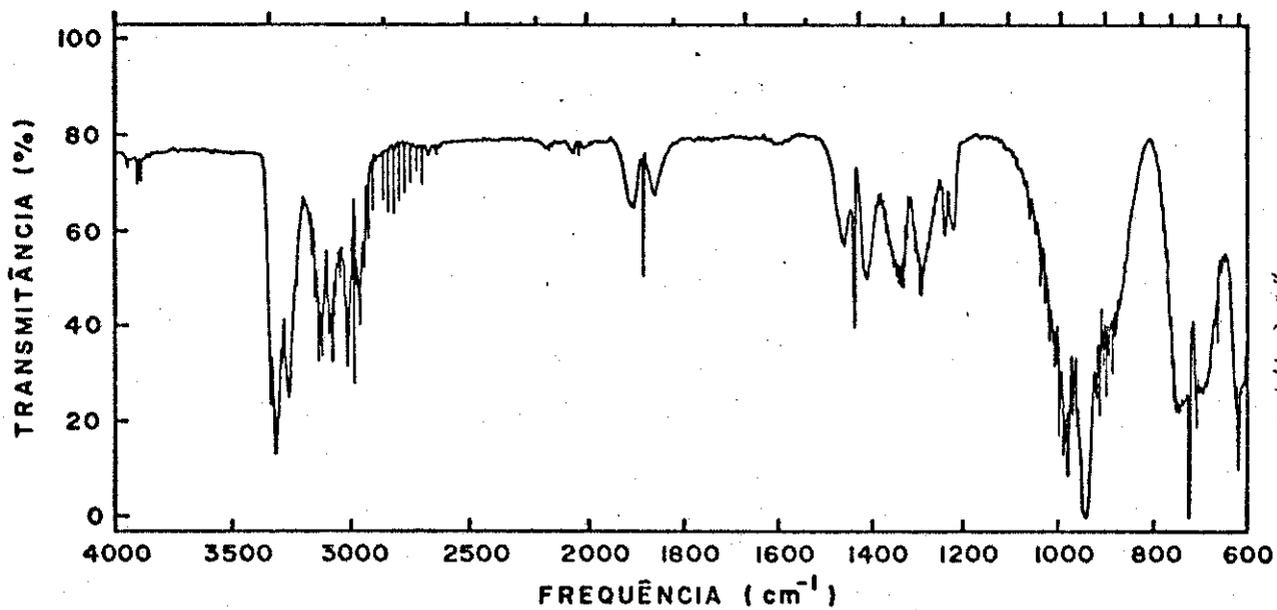
Frequência de pulsação: 12ppm

Tempo de irradiação: 10 minutos

Potência da descarga: 50 W



(a)



(b)

Figura IV-2.2.5 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (35+70)

(a) Antes

(b) Após submetê-la a descargas elétricas*

*Condições do experimento

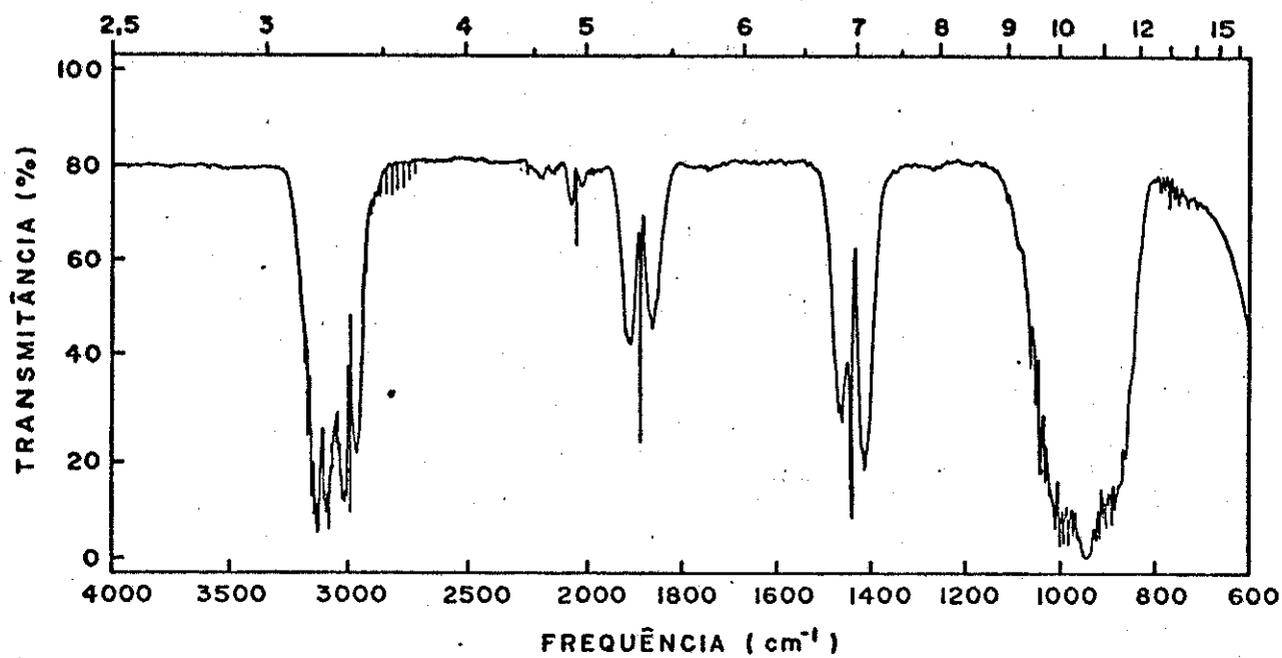
Pressão parcial de BCl_3 : 35 torr

Pressão parcial de C_2H_4 : 70 torr

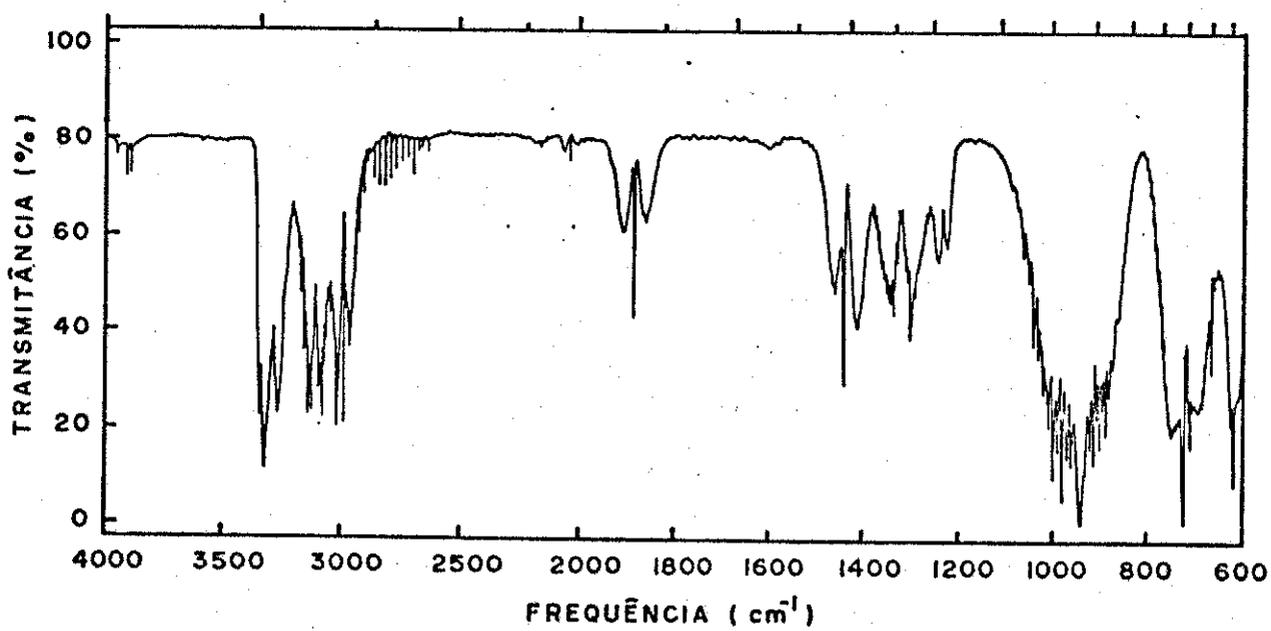
Frequência de pulsação: 12ppm

Tempo de irradiação: 10 minutos

Potencia da descarga: 50 W



(a)



(b)

- 5) Pressão parcial de $\text{BCl}_3 = 25$ torr
 Pressão parcial de $\text{C}_2\text{H}_4 = 80$ torr

Os espectros IV (Fig. IV-2.2.6) dessa mistura gasosa ($\text{BCl}_3/\text{C}_2\text{H}_4 = 1/3$) são, em termos qualitativos, idênticos àqueles obtidos no experimento anterior, confirmando-se a mesma tendência observada, em que aumentam as quantidades dos produtos hidrocarbonetos em detrimento à menor produção de HCl e de prováveis compostos de boro, aqui impossíveis de serem detectados por espectrofotometria IV.

- 6) Pressão parcial de $\text{BCl}_3 = 5$ torr
 Pressão parcial de $\text{C}_2\text{H}_4 = 100$ torr

A Fig. IV-2.2.7 nos mostra os espectros IV da mistura aqui considerada ($\text{BCl}_3/\text{C}_2\text{H}_4 = 1/20$) antes (a) e após (b) submetê-la a descargas elétricas - nas condições já especificadas. Vale aqui a mesma observação feita para o sistema anterior, qual seja, observa-se apenas um aumento nas intensidades das bandas de absorção devidas a hidrocarbonetos (como as de CH_4 e de C_2H_2) ao lado, evidentemente, de uma diminuição das relativas a produtos que contenham boro e/ou cloro.

- 7) Pressão parcial de $\text{BCl}_3 = 2$ torr
 Pressão parcial de $\text{C}_2\text{H}_4 = 103$ torr

Os espectros IV dessa mistura antes (a) e após (b) tê-la submetido às descargas elétricas são comparados na Fig. IV-2.2.8. Exceto os comentários realizados anteriormente, não há nenhuma observação extra a ser aqui adici onada.

- 8) Pressão parcial de $\text{BCl}_3 = 0$ torr
 Pressão parcial de $\text{C}_2\text{H}_4 = 105$ torr

Neste Capítulo, secção IV-2.1., mostramos os resultados experimentais sobre a irradiação de etileno puro à pressão de 30 torr, inferior, portanto, àquela empregada neste experimento. Naquele trabalho, ao lado de uma discus são sobre as fases de luminescência exibida pelo reagente e produtos de rea ção quando irradiados, concluimos, baseado no espectro IV, pela formação - segura de acetileno e metano. Entretanto, torna-se difícil a identificação da primeira substância por espectrometria de massas, pois que, não sendo to do o reagente consumido durante a irradiação, sua fragmentação no espectrômetro também origina a espécie C_2H_2^+ . Além disso, não foi constatado o pico correspondente ao íon molecular de metano ou de qualquer de seus fragmentos. Os espectros IV do gás C_2H_4 , à pressão de 105 torr, antes (a) e após (b) o mesmo ter sido irradiado encontram-se indicados na Fig. IV-2.2.9 e não mos

Figura IV-2.2.6 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (25+80)

(a) Antes

(b) Após submetê-la a descargas elétricas*

*Condições do experimento

Pressão parcial de BCl_3 : 25 torr

Pressão parcial de C_2H_4 : 80 torr

Frequência de pulsação: 12ppm

Tempo de irradiação: 10 minutos

Potência da descarga: 50 W

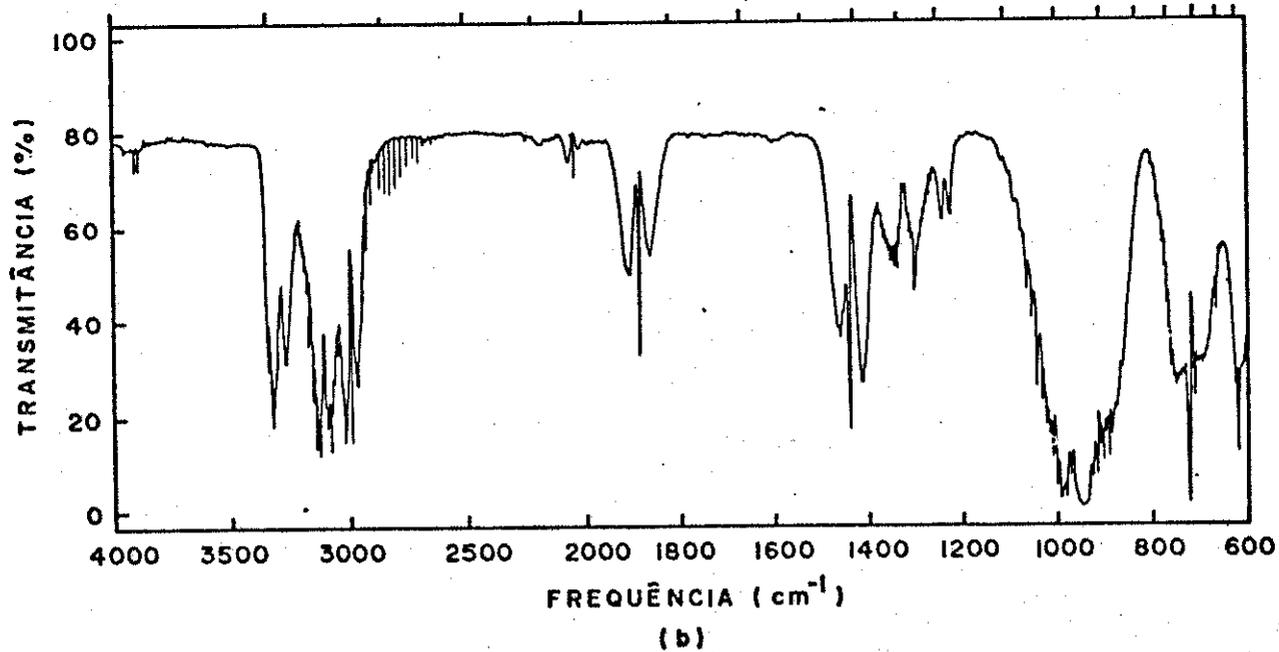
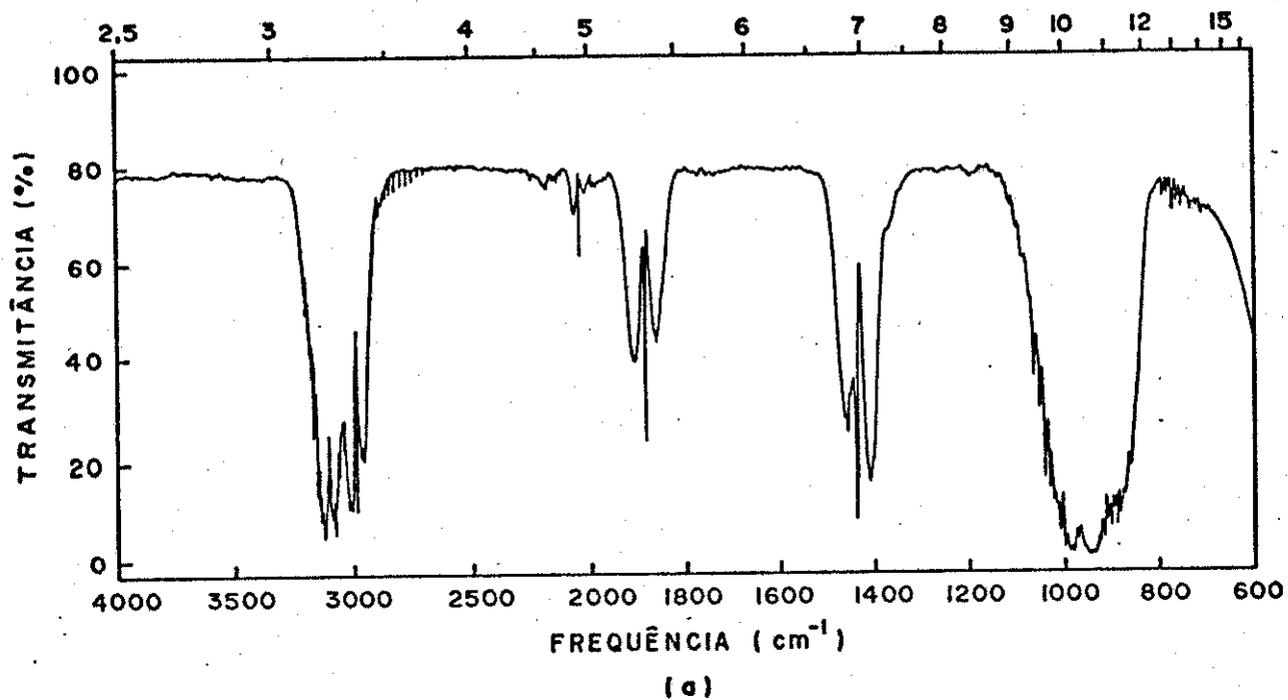


Figura IV-2.2.7 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (5+100)

(a) Antes

(b) Após submetê-la a descargas elétricas*

*Condições do experimento

Pressão parcial de BCl_3 : 5 torr

Pressão parcial de C_2H_4 : 100 torr

Frequência de pulsação: 12ppm

Tempo de irradiação: 10 minutos

Potência da descarga: 50 W

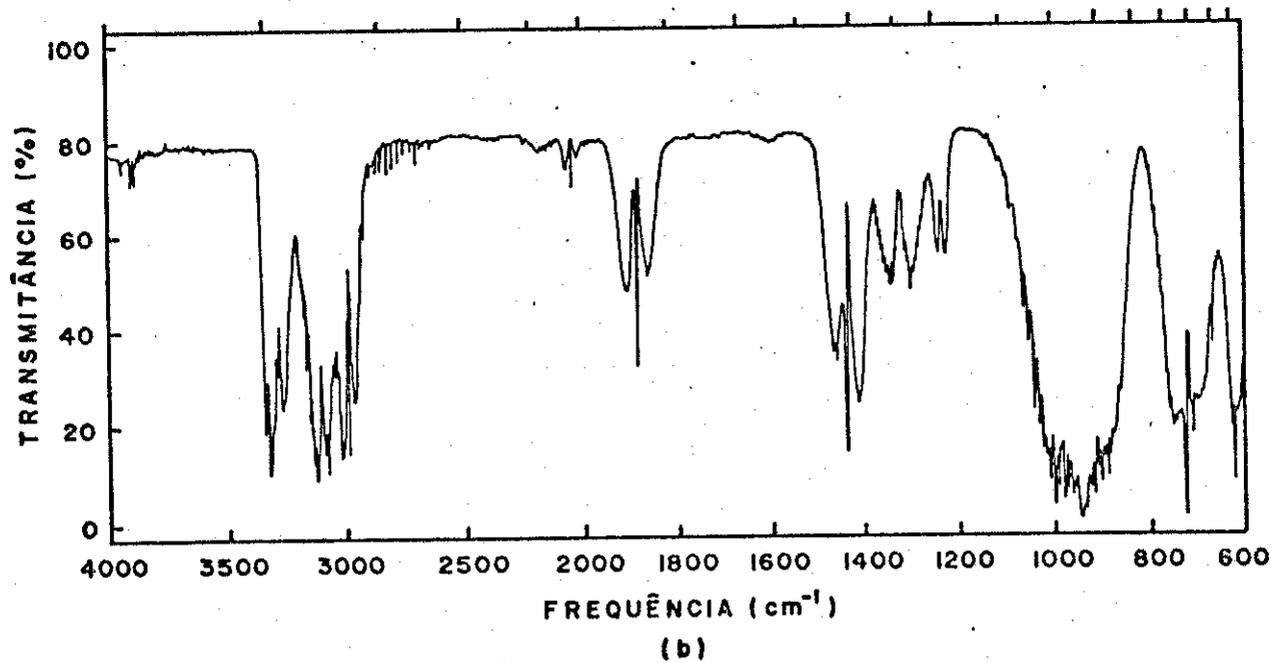
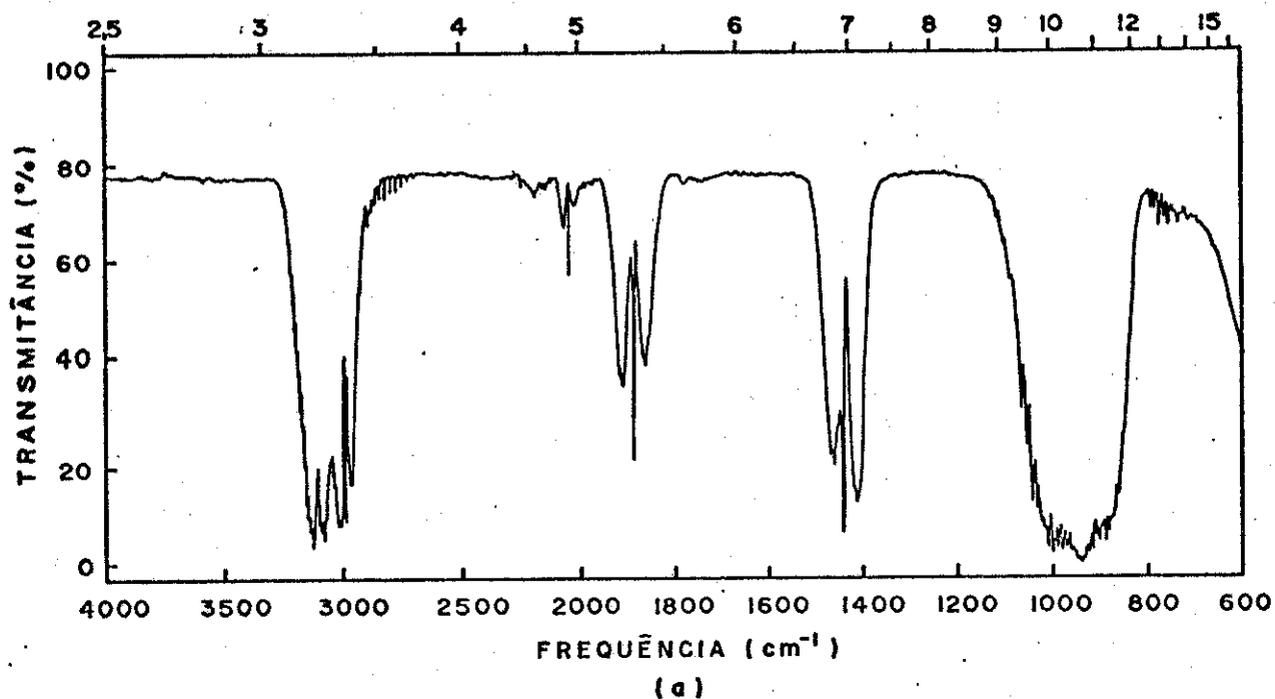


Figura IV-2.2.8 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ (2+103)

(a) Antes

(b) Após submetê-la a descargas elétricas*

*Condições do experimento

Pressão parcial de BCl_3 : 2 torr

Pressão parcial de C_2H_4 : 103 torr

Frequência de pulsação: 12ppm

Tempo de irradiação: 10 minutos

Potência da descarga: 50 W

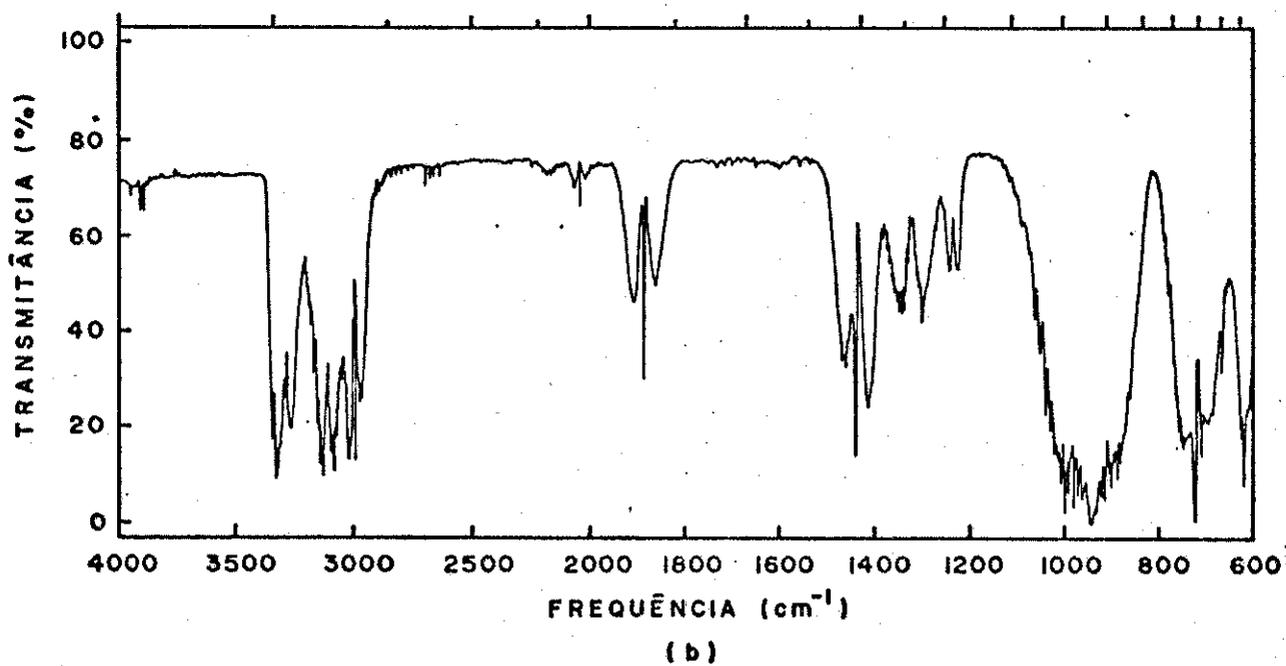
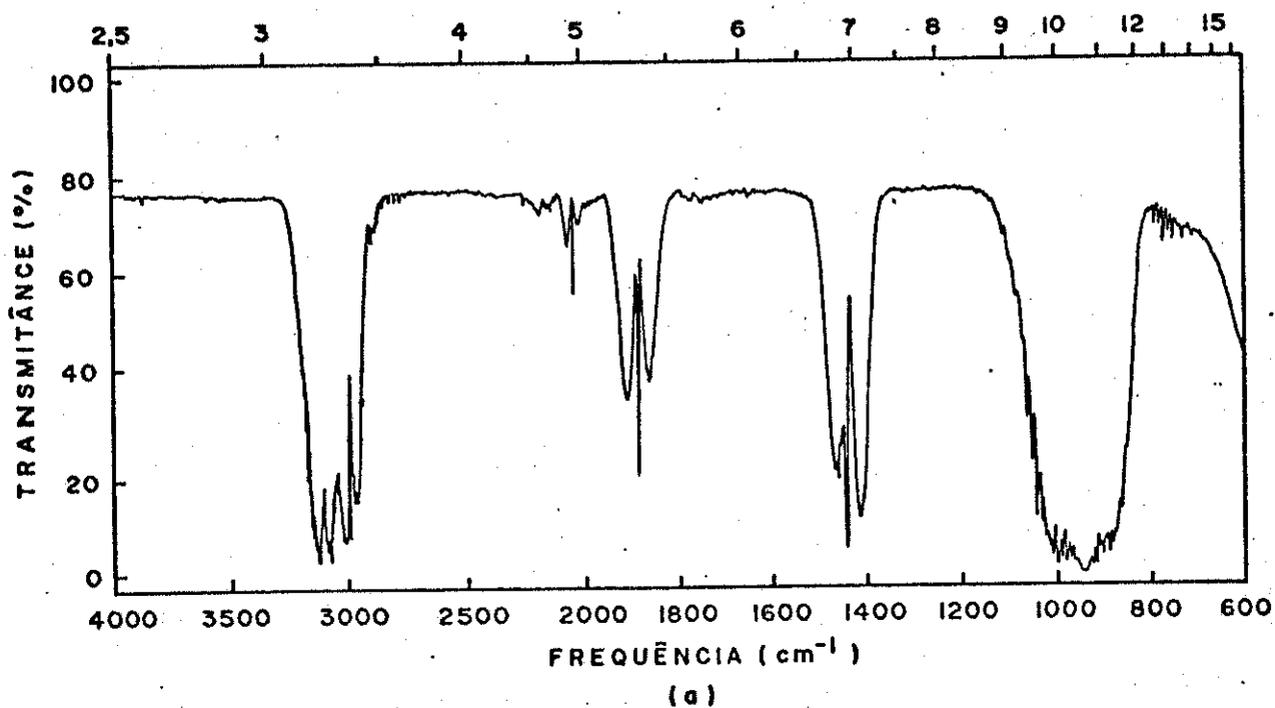


Figura IV-2.2.9 Espectro IV do gás C_2H_4

(a) Antes

(b) Após submetê-lo a descargas elétricas *

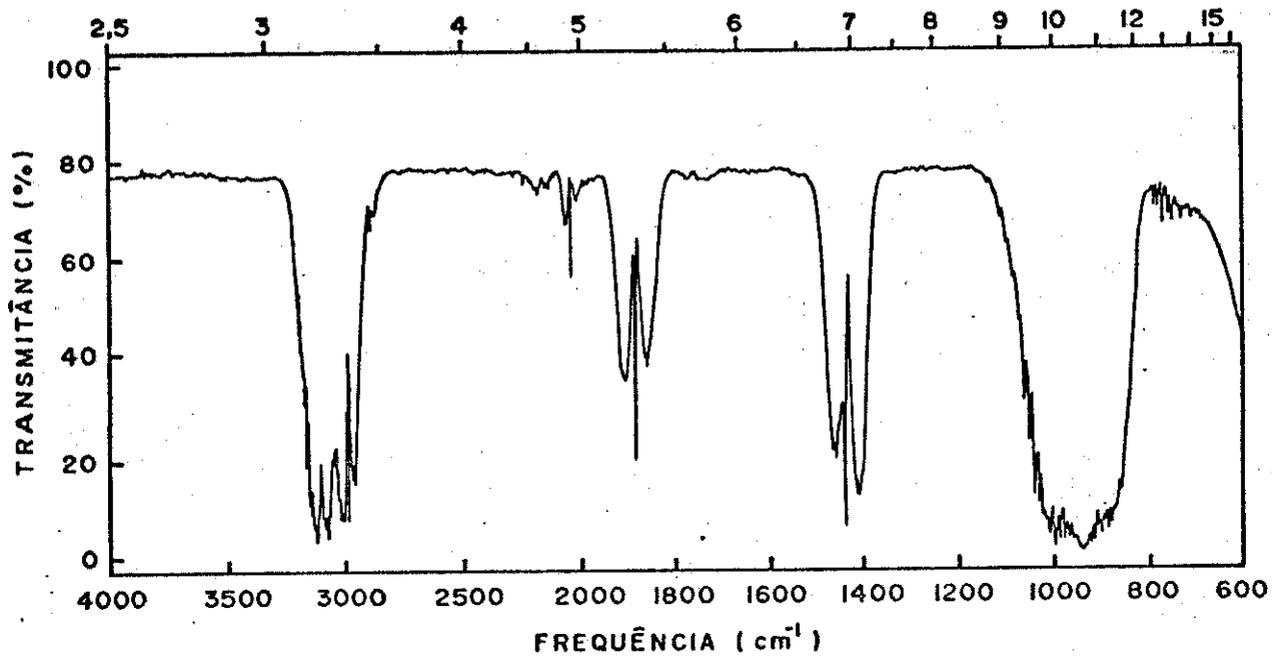
*Condições do experimento

Pressão: 105 torr

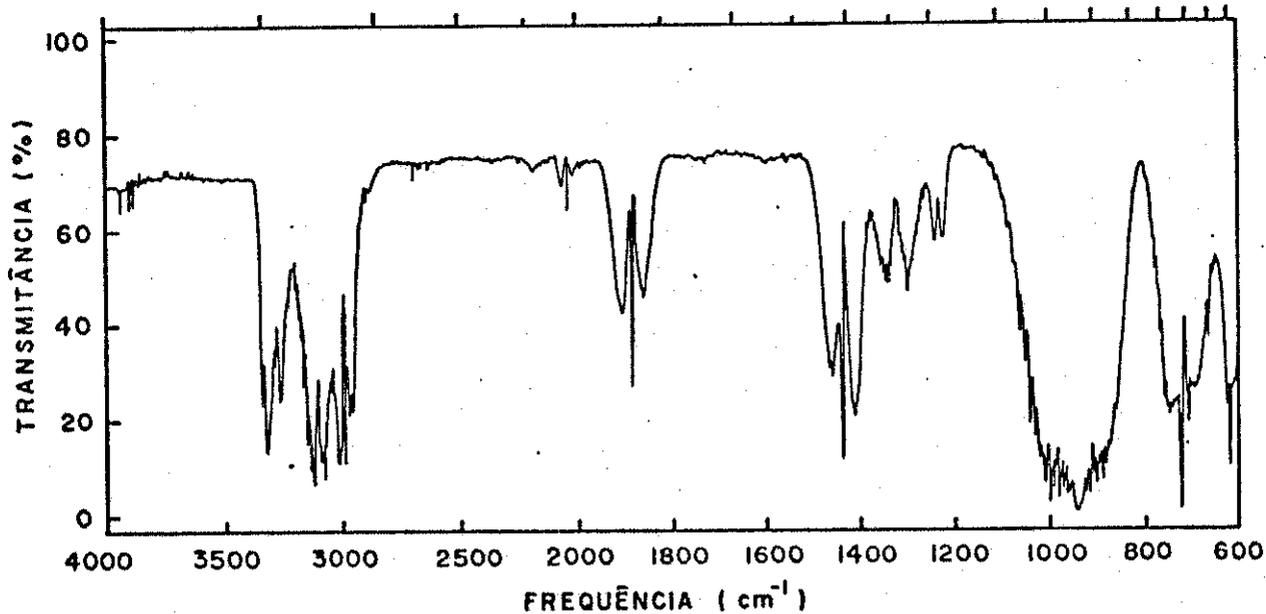
Frequência de pulsação: 12ppm

Tempo de irradiação: 10 minutos

Potência da descarga: 50 W



(a)



(b)

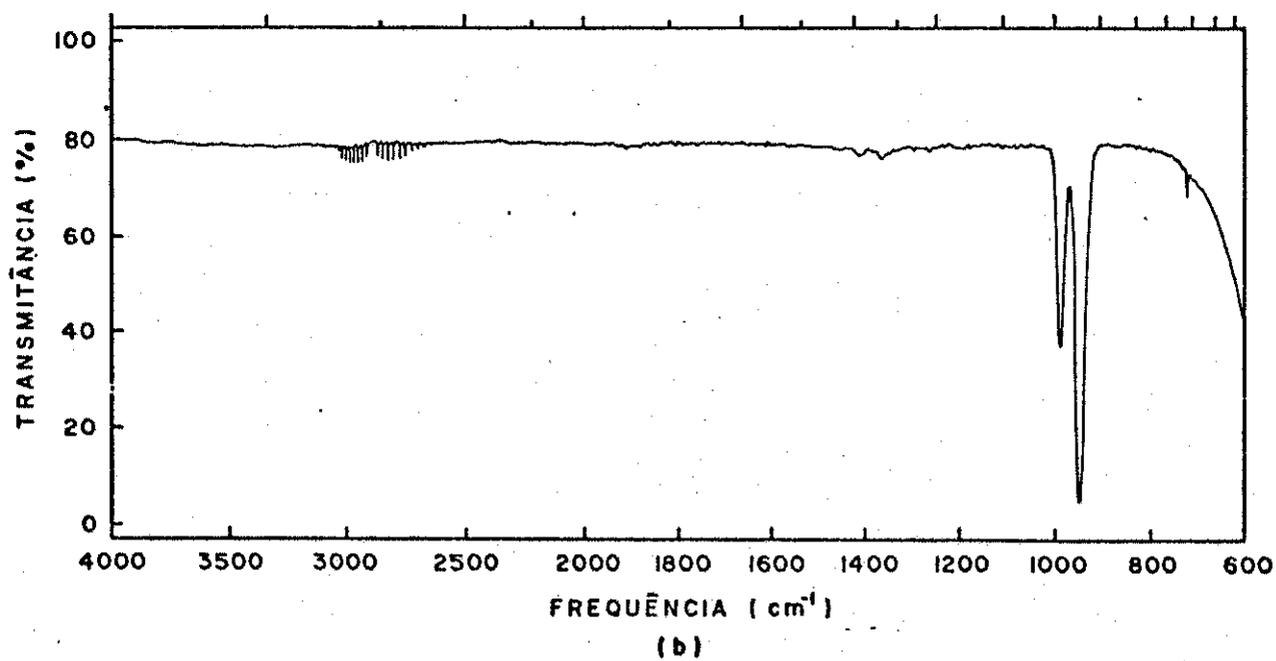
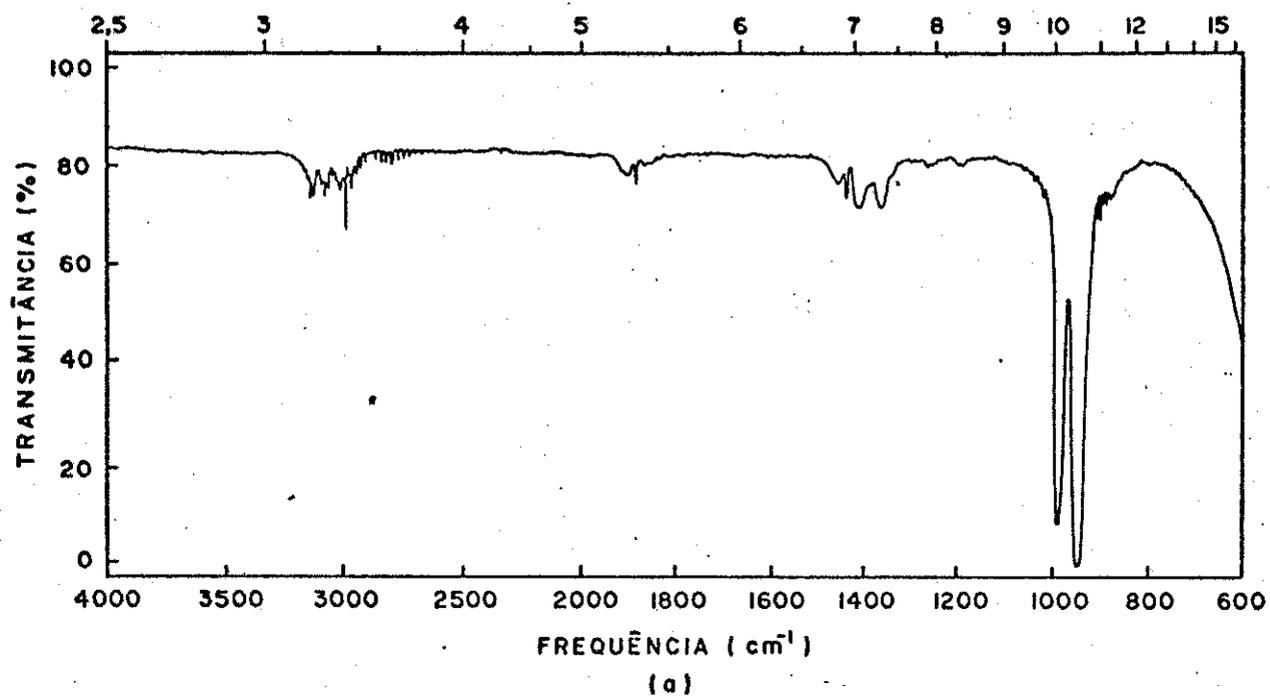
tram nenhuma novidade, exceto no que se diz respeito às quantidades dos produtos (obviamente relacionadas às intensidades das bandas de absorção), com relação àquele presente na secção IV-2.1. deste Capítulo e relativo à irradiação do mesmo gás à pressão de 30 torr. Em razão disto, não há porque nos estendermos neste comentário.

2.3. Efeitos da pressão total nas reações químicas em misturas gasosas de BCl_3 e C_2H_4 à composição 1/1

Durante a realização de todos os experimentos com misturas gasosas observamos o aparecimento de luminescência simultânea com as descargas elétricas e que se manifestou, de modo geral, em 5 fases de coloração e tonalidades visualmente distintas, apresentando-se cada uma delas com duração aproximada de 1,5 a 2 minutos. A primeira fase de luminescência mostrou-se de coloração azul muito claro tendendo a vermelho após o 1º minuto de irradiação; a segunda, muito intensa, de cor vermelho-laranja; a terceira, também vermelha (embora com tonalidade diferente da anterior) caracterizou-se por se originar em uma reação explosiva durante a qual ocorre a formação de maior quantidade de fuligem pela decomposição de etileno; a quarta, apesar de menos intensa que a segunda, também de cor vermelha e, finalmente, a quinta de cor vermelho laranja é difusa e não se restringe às extremidades dos eletrodos, ocorrendo em toda a extensão dos mesmos. Talvez este fato seja devido à camada de fuligem que os recobre e que se forma substancialmente na terceira das fases mencionadas. Nas misturas à pressão total mais baixas - (14 torr, 38 torr e 55 torr) a duração de cada uma das fases de luminescência foi em torno de 2 minutos, passando a 1,5 minuto no experimento realizado com 79 torr de pressão total, o que nos mostra, à primeira vista, um aumento significativo dos processos de desativação colisional radiativa das espécies excitadas. Outro fato comum observado a todos estes experimentos foi a demasiada elevação de temperatura na cela de reação. Esta observação é importante, dado que ela nos sugere a possível existência de dois tipos de reação: um deles proveniente das verdadeiras reações iniciadas pelas descargas elétricas e outro originário das reações térmicas que ocorrem devido à elevação de temperatura. Não podemos descartar ainda a possibilidade de que o aquecimento da cela de reação seja, em parte, ocasionado por reações extremamente exotérmicas que se verificam entre as espécies moleculares excitadas, dissociadas e/ou ionizadas durante as colisões com elétrons das descargas. O tempo de irradiação e a pulsação, mantidos inalterados no decorrer destes experimentos, foram fixados arbitrariamente e respectivamente em 10 minutos e 12ppm, cada pulso não tendo duração maior que 1 segundo. Passaremos agora a considerar as transformações ocorridas em cada uma das misturas gasosas empregadas na realização destes experimentos.

1) Pressão total= 14 torr

Uma comparação entre os espectros IV (Fig. IV-2.3.1) desta mistura antes (a) e após (b) a irradiação da mesma nos evidencia, à primeira vista, a formação de acetileno, caracterizado por sua intensa banda de absorção em



730 cm^{-1} , e de metano, em menor quantidade, cuja presença pode ser inferida de uma distorção no espectro rotacional de HCl, na região de 3020 cm^{-1} , como vimos por ocasião do experimento com etileno puro. Observamos também um acréscimo das absorções de HCl (na região de 2880 cm^{-1}) e uma diminuição das de BCl_3 nas regiões de 1420 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 990 cm^{-1} e 950 cm^{-1} , ao lado do desaparecimento completo de etileno, seja pela carbonização, seja pela produção de novas substâncias, como aquelas acima citadas, donde concluímos que dos dois compostos presentes na mistura original, o etileno é o mais sensível às descargas elétricas. Baseando-nos apenas pelos espectros IV mencionados, não podemos decidir pela formação de novas substâncias entre BCl_3 e hidrocarbonetos, haja visto que, possivelmente, ela ocorre em quantidades tão pequenas que não podem ser detectadas pela técnica ora empregada. As quantidades de novas substâncias, como veremos logo a seguir, dependem muito menos do tempo de irradiação que das pressões parciais dos componentes das misturas de partida. Uma vez conseguidos os espectros IV, os gases foram transferidos da cela de reação a uma ampola de vidro previamente evacuada e imersa em N_2 líquido a fim de serem levados para análise no espectrômetro de massas. Como das vezes anteriores, esta técnica nem sempre nos foi de grande valia conforme pudemos constatar no decurso dos experimentos. Exemplificando, apesar de nos espectros IV ser clara e evidente a formação de algumas substâncias (como acetileno) estas não foram detectadas por espectrometria de massas. Isto ocorreu mesmo tendo sido registrados até 5 cromatogramas de cada uma das amostras. Os possíveis motivos destas falhas já foram descritos com riqueza de detalhes. Entretanto, apesar de considerarmos nossa análise por espectrometria de massas incompleta e, portanto, imerecedora de confiança total (o que nos leva a considerar os espectros IV como fundamentais para análise e identificação dos produtos de reação, o que, evidentemente, não é de todo desejável) apresentamos na Fig. IV-2.3.2 os espectros de massa pertinentes a dois cromatogramas distintos e as respectivas tentativas de identificação de algumas espécies. Obviamente, as diferenças existentes entre ambos não podem ser unicamente atribuídas ao aparecimento de novas espécies, pois as mesmas (isto é, as diferenças) estão vinculadas ao "background" do equipamento, visto que ambos os cromatogramas foram obtidos em dias diferentes. Na Tab. IV-2.3.1 apresentamos uma sugestão para as identidades de alguns picos que aparecem na parte (a) da Fig. IV-2.3.2. Evidentemente, a identificação sugerida não se constitui na única possível, haja visto a enorme distância entre as intensidades relativas observadas e calculadas (supondo as espécies puras) como é o caso dos picos observados em 81, 83 e 85m/e, o que nos indica a presença de outras espécies (não especificadas na referida Tabela) que também contribuem para os mesmos. Com um pouco mais de imaginação poderíamos alar-

Figura IV-2.3.2 Espectro de massa da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ submetida a descargas elétricas*

- (a) Primeiro cromatograma
- (b) Segundo cromatograma

*Condições do experimento

Composição da mistura: 1/1

Pressão total: 14 torr

Frequência de pulsação: 12ppm

Tempo de irradiação: 10 minutos

Potência da descarga: 50 W

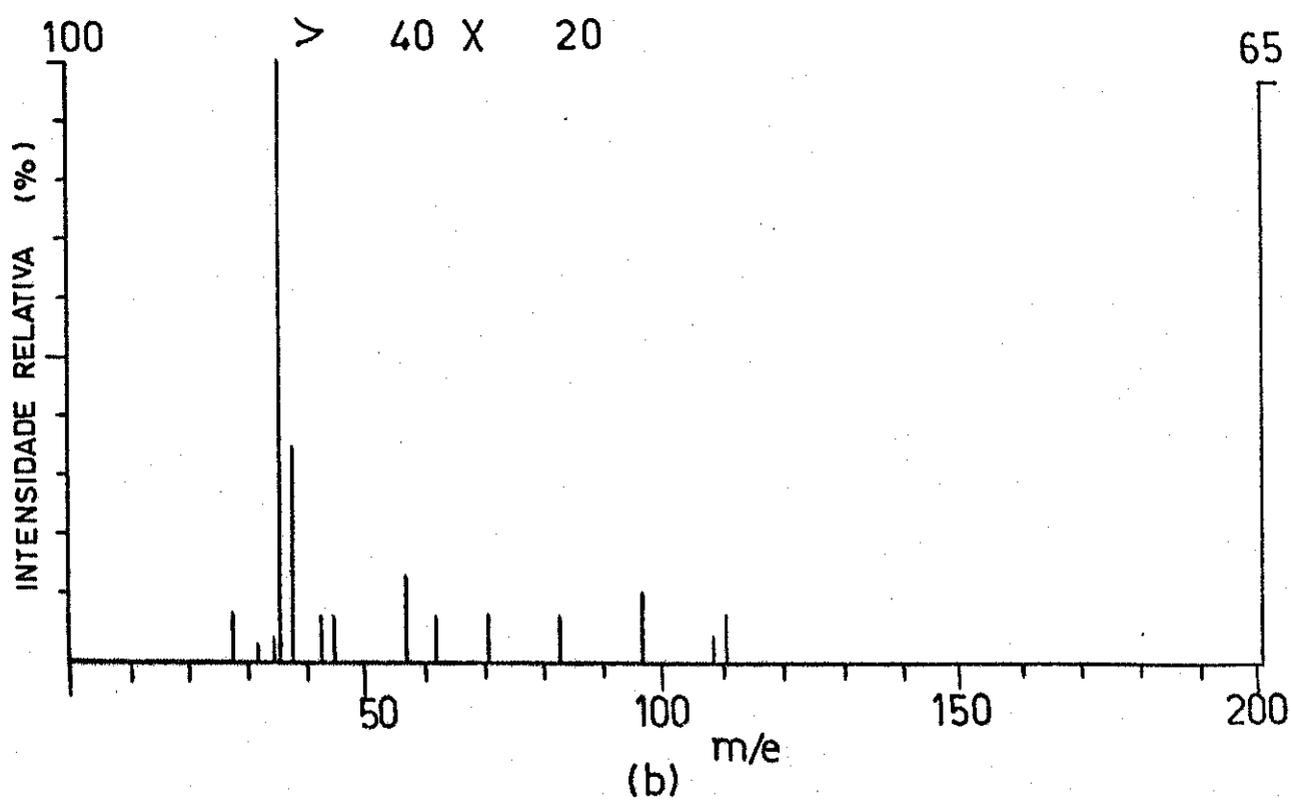
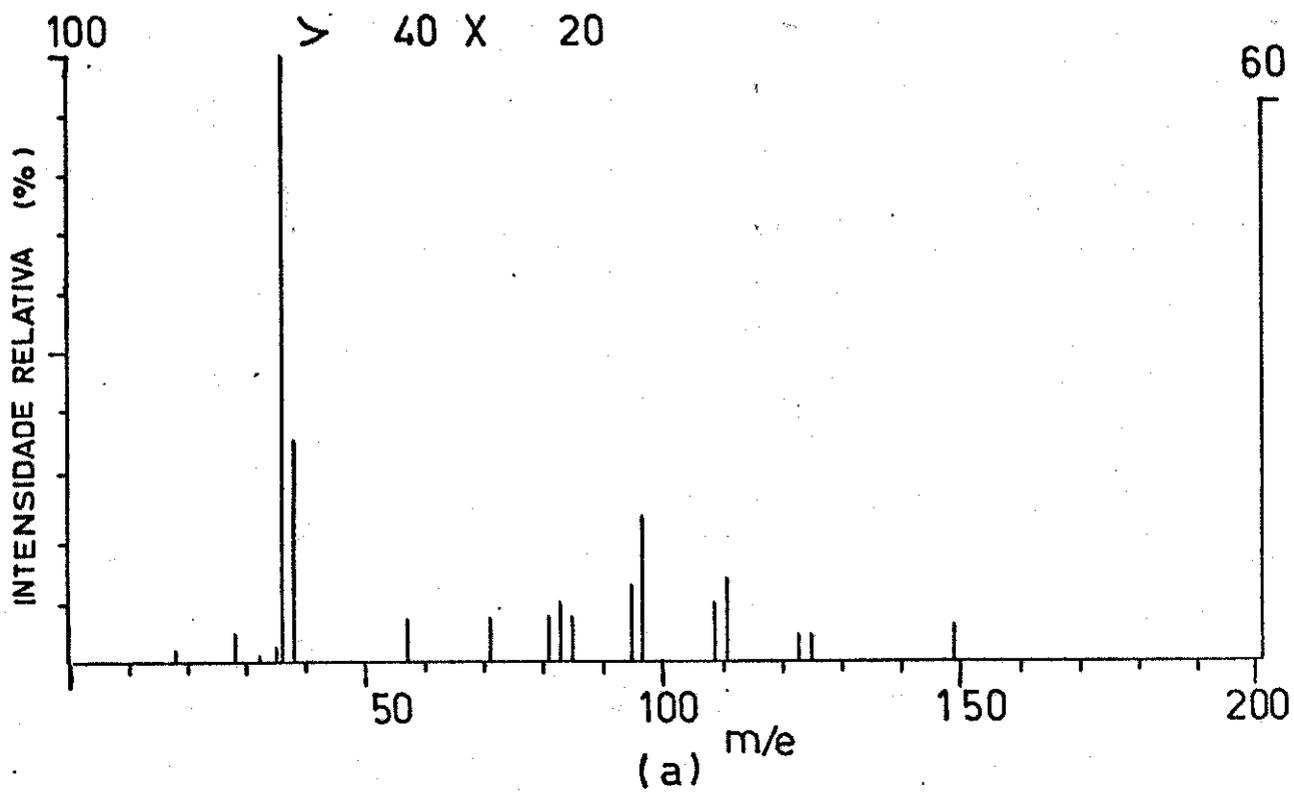


Tabela IV-2.3.1 Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$, a pressão de 14 torr, submetida a descargas elétricas[§]

m/e	espécie	I_R obs.	I_R calc.
18	H_2O^+		
28	C_2H_4^+ , N_2^+ , CO^+		
32	O_2^+		
35	$^{35}\text{Cl}^+$		
36	H^{35}Cl^+	100,00	100,00 ⁺
37	$^{37}\text{Cl}^+$, D^{35}Cl^+	1,51	0,02 ⁺
38	H^{37}Cl^+	35,29	32,63 ⁺
57	C_4H_9^+		
71	$\text{C}_5\text{H}_{11}^+$		
81	$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^+$	69,96	100,00
83	$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$	100,00	65,25
85	$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^+$	89,29	10,64
95	$\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}_2^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_3^{35}\text{Cl}_2^+$	61,14	100,00 [*]
97	$\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_3^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$	100,00	65,26 [*]
109	$\text{C}_2\text{H}_4^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^+$	74,53	100,00
111	$\text{C}_2\text{H}_4^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$	100,00	65,27
123	$(\text{CH}_2)_3^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^+$	100,00	100,00
125	$(\text{CH}_2)_3^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$	94,90	65,29
149	?		

§ Corresponde ao espectro de massa representado na Fig. IV-2.3.2.(a)

⁺ I_R calc. para HCl

^{*} I_R calc. para C_2HCl_2

gar a lista dos prováveis contribuintes a cada unidade m/e. Na verdade, o único componente que se ajusta perfeitamente bem em termos das intensidades relativas é o HCl, aliás, claramente identificado por espectrofotometria IV. A atribuição proposta aos picos constantes no espectro de massa pode ainda ser questionada se levarmos em consideração que as intensidades de alguns deles (especificamente dos que ocorrem em m/e maiores que 40) tem os valores originais multiplicados por 20.

2) Pressão total = 38 torr

A comparação entre os espectros IV (Fig. IV-2.3.3) da mistura gasosa cuja pressão total é 38 torr, antes (a) e após (b) e (c) submetê-la a descargas elétricas nos mostra alguns pontos comuns com aquela efetuada para a mistura anterior, quais sejam: aumento das intensidades das bandas de absorção de HCl gasoso, decréscimo daquelas de BCl_3 , desaparecimento completo de C_2H_4 e formação de acetileno (absorções em torno de 3300 cm^{-1} , 3287 cm^{-1} e 730 cm^{-1}) e de metano (absorção mais intensa na região de 3020 cm^{-1}), estes dois últimos compostos já devidamente mencionados quando da apresentação dos resultados sobre a irradiação de C_2H_4 puro. Entretanto, o presente experimento difere do anterior no sentido de que existe formação de novos compostos que não haviam sido previamente evidenciados dado, talvez, aos pequenos valores das pressões parciais dos componentes da mistura. Isto pode ser constatado pela simples comparação entre as partes (b) das Fig. IV-2.3.1 e IV-2.3.3. Vale ressaltar, neste ponto, que o espectro (b) referente à mistura ora em estudo foi obtido imediatamente após terem sido efetuadas as descargas elétricas, portanto, com a cela de reação ainda aquecida e estando a mistura gasosa fora do equilíbrio térmico com a câmara do espectrofotômetro. O espectro seguinte (c), obtido 30 minutos após, nos exhibe uma diminuição das intensidades de algumas bandas de absorção, notadamente daquelas em torno de 1090 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} , 896 cm^{-1} e 882 cm^{-1} , o que pode ser devido ao fato de alguns produtos entrarem em equilíbrio térmico com o ambiente. A Tab. IV-2.3.2 resume uma identificação proposta às bandas de absorção de alguns produtos resultantes da irradiação da mistura aqui considerada. Aquelas que ocorrem na região de 896 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} foram tentativamente identificadas como correspondendo, respectivamente, aos modos normais de vibração ν_5 (deformação, no plano, da ligação B-H) e ν_4 (estiramento assimétrico da ligação B-Cl) na molécula $^{10}\text{BHCl}_2$ (43) enquanto que as duas outras bandas, em torno de 882 cm^{-1} e de 1090 cm^{-1} foram atribuídas aos respectivos modos normais na espécie $^{11}\text{BHCl}_2$ (43). Entretanto, duas das mais proeminentes bandas de absorção não puderam ser devidamente qualificadas, quais sejam, as que ocorrem perto de 2080 cm^{-1} e de 2120 cm^{-1} . Este insucesso revela-nos sobremaneira a falta que nos faz equipamentos de análise mais adequados para um es-

Figura IV-2.3.3 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$

(a) Antes

(b) 1º espectro após submetê-la a descargas elétricas*

(c) 2º espectro após submetê-la a descargas elétricas*

*Condições do experimento

Composição da mistura: 1/1

Pressão total: 38 torr

Frequência de pulsação: 12ppm

Tempo de irradiação: 10 minutos

Potência da descarga: 50 W

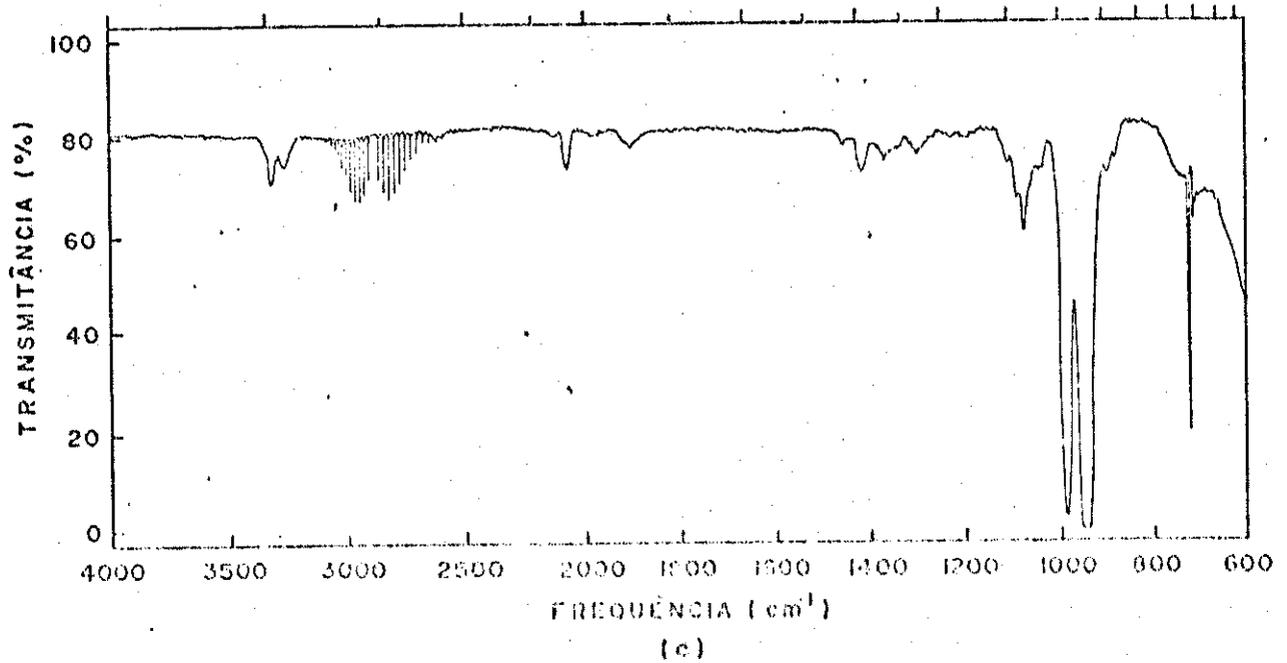
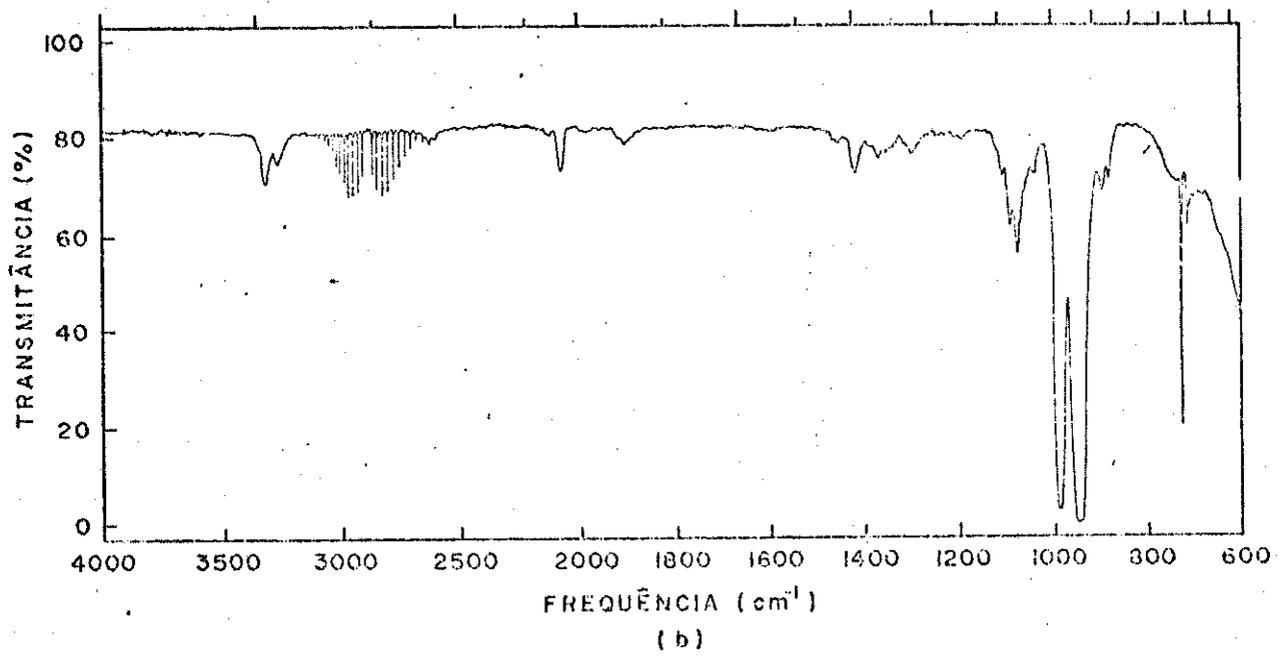
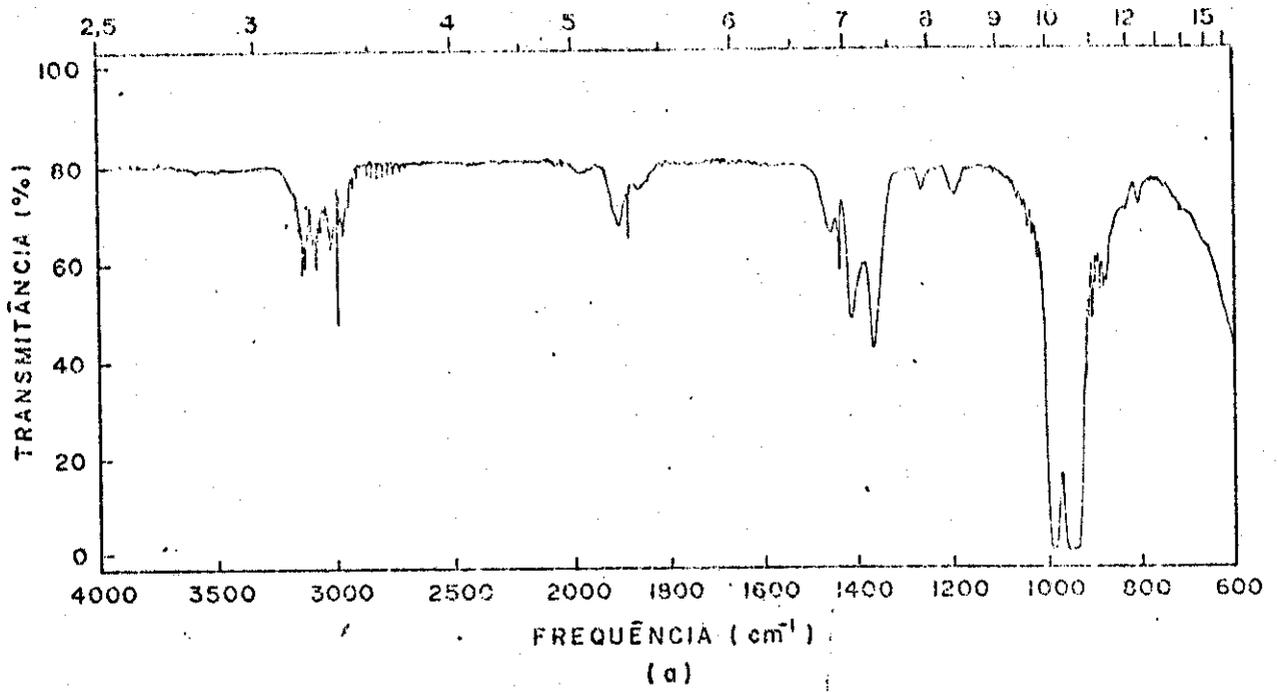


Tabela IV-2.3.2 Identificação proposta às bandas de absorção de alguns produtos oriundos da irradiação da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$, à pressão de 38 torr, com descargas elétricas

<u>$\nu(\text{cm}^{-1})$</u>	<u>atribuição</u>	<u>identificação</u>	<u>ref.</u>
730	ν_5	acetileno	(45)
882	ν_5	dicloroborano (^{11}B)	(43)
896	ν_5	dicloroborano (^{10}B)	(43)
1040	?	1,2 bis(dicloroboril) etileno <u>cis</u>	(52)
1080	?	1,2 bis(dicloroboril) etileno <u>cis</u>	(52)
1090	ν_4	dicloroborano (^{11}B)	(43)
1110	ν_4	dicloroborano (^{10}B)	(43)
1300	ν_4	metano	(46)
2080	?	?	
2120	?	?	
2880		cloreto de hidrogênio	(53)
3020	ν_3	metano	(46)
3270	ν_3	acetileno	(45)
3320	$\nu_2 + \nu_4 + \nu_5$	acetileno	(45)

tudo mais completo e detalhado, como por exemplo, um espectrofotômetro com transformada de Fourier e aqueles indispensáveis para o registro e análise das diferentes fases de luminescência. Se os tivéssemos, poderíamos, pelo menos, tentar a identificação de algumas espécies formadas durante as descargas, o que nos daria o respaldo necessário à atribuição das referidas bandas, bem como daquelas prematuramente associadas à espécie BHCl_2 . Com relação ao espectro de massa (Fig. IV-2.3.4) dada às dificuldades já mencionadas, havemos por bem registrar 5 cromatogramas, os três últimos dos quais resolvemos suprimir desta apresentação pelo fato de nenhuma informação acrescentarem aos demais. A Figura apresentada contém 2 espectros de massa, cada um deles pertencente a um cromatograma. Como se observa, algumas diferenças aparecem entre ambos os espectros, sejam nas intensidades relativas, sejam no aparecimento de novos picos. Todavia, dado que ambos foram obtidos em dias diferentes, é bem possível que estejam influenciados pelos resíduos que originam o espectro "background" (como é o caso dos notórios picos em 28m/e e 57m/e, correspondentes, respectivamente a $\text{N}_2^+ + \text{CO}^+$ e a C_4H_9^+), em vista do que não podemos nos ater a uma rigorosa análise dos mesmos. Apesar disso, elaboramos a Tab. IV-2.3.3 onde é feita uma tentativa otimística de identificação dos picos observados, a qual não corresponde, de modo algum, à única possível. Basta-nos uma imaginação um pouco mais aguçada e perspicaz para que consigamos aumentar a lista das espécies atribuídas a cada unidade m/e.

3) Pressão total = 55 torr

As informações colhidas no confronto entre os espectros IV (Fig. IV-2.3.5) do sistema em questão, antes (a) e após (b) o mesmo ter sido irradiado em condições idênticas às da mistura anterior; em nada diferem daquelas observadas para esta, à exceção de duas novas bandas de absorção (em $\approx 670 \text{ cm}^{-1}$ e em $\approx 650 \text{ cm}^{-1}$) que se tornam mais videntes neste caso e as quais não conseguimos identificar em virtude da escassez de dados experimentais a respeito dos produtos de reação. Em razão disto, julgamos dispensável mencionar novamente as bandas de absorção bem como a apresentação de uma Tabela onde são sugeridas identificações para as substâncias responsáveis pelas mesmas. Cabe-nos, entretanto, registrar aqui pequenas diferenças observadas, todas elas devidas aos maiores valores das pressões parciais dos componentes da mistura original: um maior aumento das absorções dos novos produtos e do HCl e um maior decréscimo daquelas influenciadas pela temperatura (partes (a) e (b) da Fig. IV-2.3.5), como ficou caracterizado na discussão apresentada no item anterior e bastante evidente se observarmos a região do espectro em torno de 2800 cm^{-1} , reveladora da absorção de HCl. Já a análise do espectro de

Figura IV-2.3.4 Espectro de massa da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$
submetida a descargas elétricas*

(a) 1a. amostra

(b) 2a. amostra

*Condições do experimento

Composição da mistura: 1/1

Pressão total: 38 torr

Frequência de pulsação: 12ppm

Tempo de irradiação: 10 minutos

Potência da descarga: 50 W

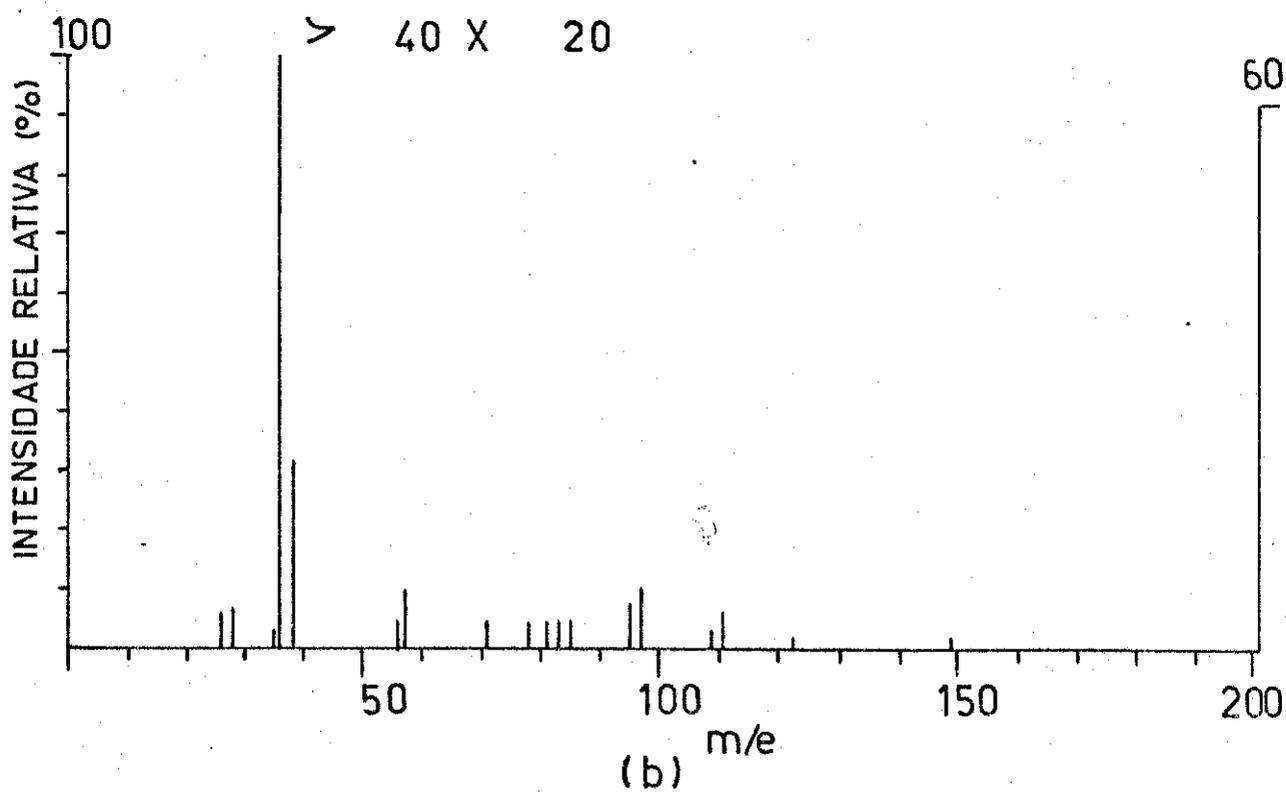
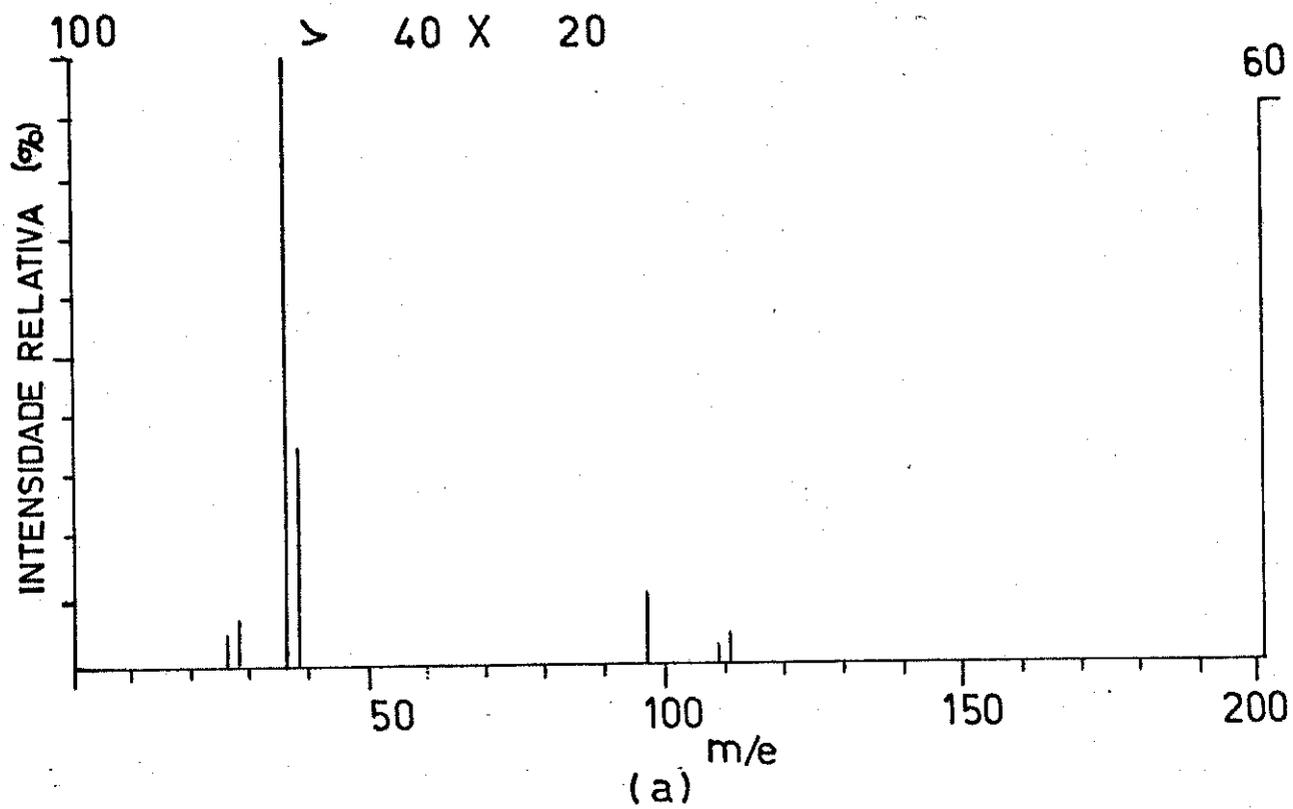


Tabela IV-2.3.3 Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$, a pressão de 38 torr, submetida a descargas elétricas[§]

m/e	espécie
18	H_2O^+
26	C_2H_2^+
28	C_2H_4^+ , N_2^+ , CO^+
32	O_2^+
35	$^{35}\text{Cl}^+$
36	H^{35}Cl^+
37	$^{37}\text{Cl}^+$, D^{35}Cl^+
38	H^{37}Cl^+
97	?
109	$\text{C}_2\text{H}_4^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^+$
111	$\text{C}_2\text{H}_4^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$

§ Corresponde ao espectro de massa representado na Fig. IV-2.3.4.(a)

Tabela IV-2.3.3 cont. §§

m/e	espécie
26	$C_2H_2^+$
28	$C_2H_4^+$, N_2^+ , CO^+
32	O_2^+
35	$^{35}Cl^+$
36	$H^{35}Cl^+$
37	$^{37}Cl^+$, $D^{35}Cl^+$
38	$H^{37}Cl^+$
57	$C_4H_9^+$
71	$C_5H_{11}^+$
78	$C_6H_6^+$
81	$^{11}B^{35}Cl_2^+$
83	$^{11}B^{35}Cl^{37}Cl^+$
85	$^{11}B^{37}Cl_2^+$
95	$C_2H^{35}Cl_2^+$, $^{11}B_2H_3^{35}Cl_2^+$
97	$C_2H^{35}Cl^{37}Cl^+$, $^{11}B_2H_3^{35}Cl^{37}Cl^+$, $^{10}B_2H_3^{37}Cl_2^+$
109	$C_2H_4^{11}B^{35}Cl_2^+$
111	$C_2H_4^{11}B^{35}Cl^{37}Cl^+$
123	$(CH_2)_3^{11}B^{35}Cl_2^+$
149	?

§§ Corresponde ao espectro de massa representado na Fig. IV-2.3.4.(b)

Figura IV-2.3.5 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$

- (a) Antes
- (b) 1º espectro após submetê-la a descargas elétricas*
- (c) 2º espectro após submetê-la a descargas elétricas*

*Condições do experimento

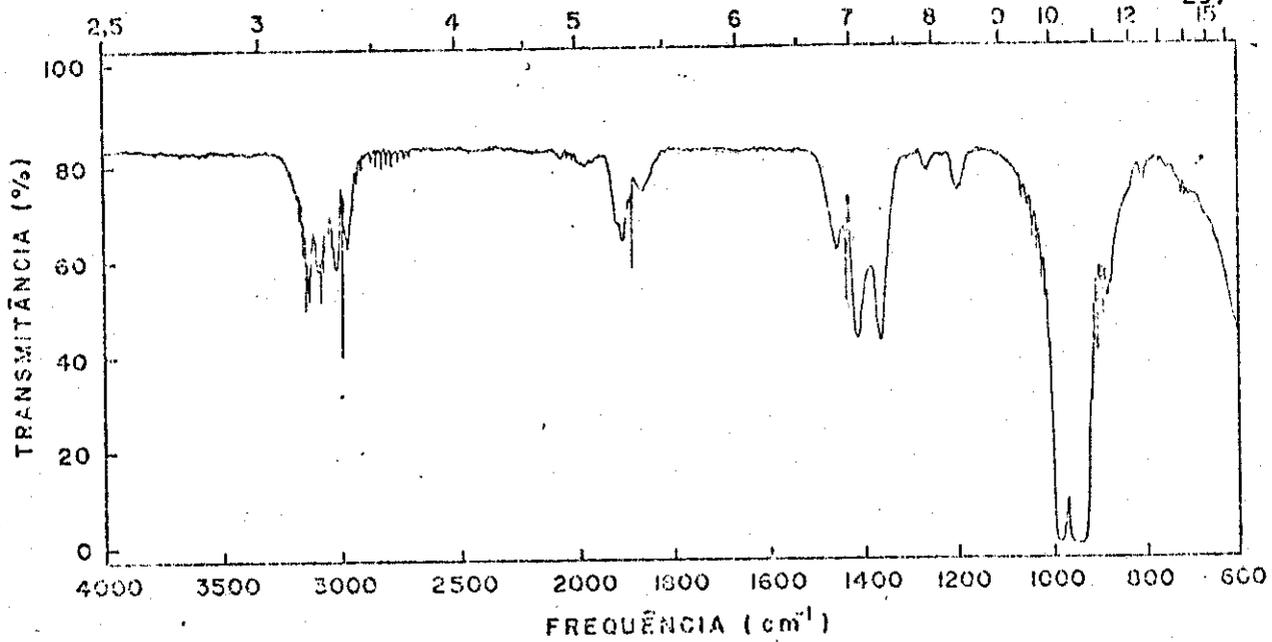
Composição da mistura: 1/1

Pressão total: 55 torr

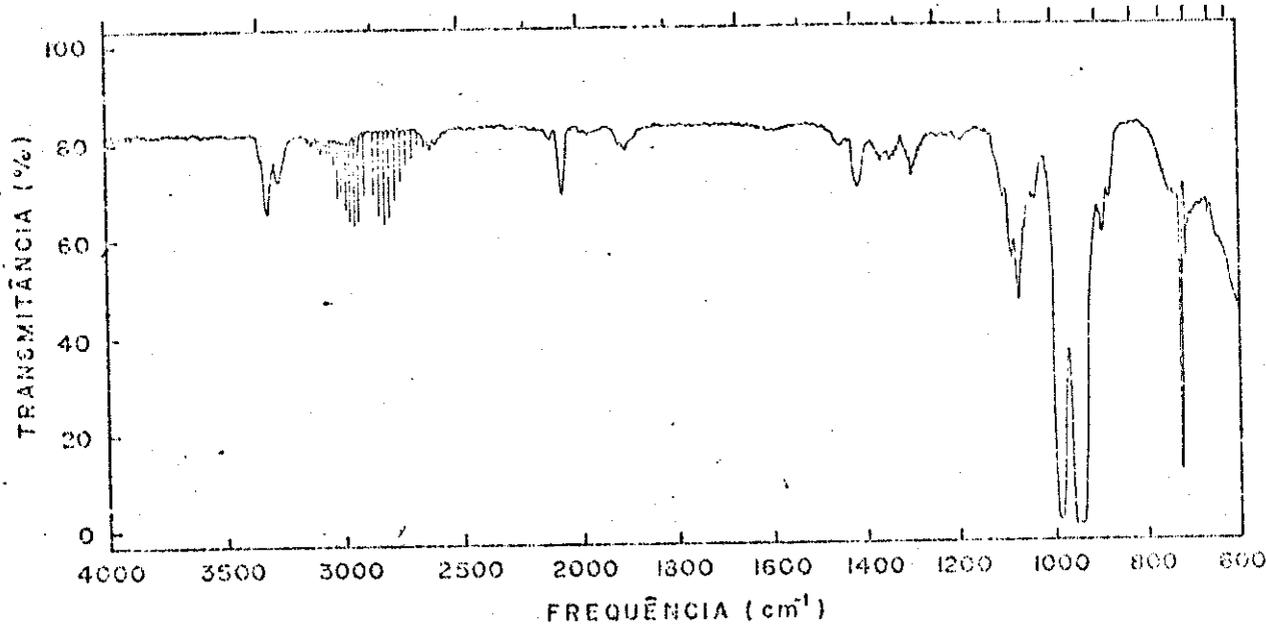
Frequência de pulsação: 12ppm

Tempo de irradiação: 10 minutos

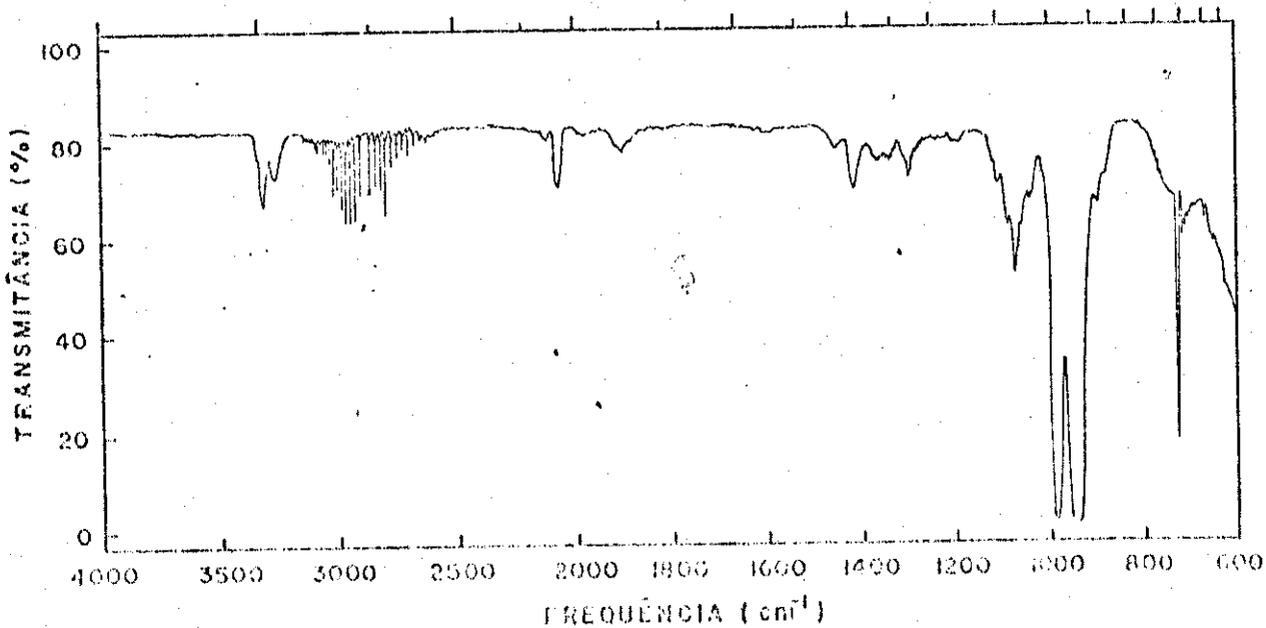
Potência da descarga: 50 W



(a)



(b)



(c)

massa (Fig. IV-2.3.6) apresenta-se mais complexa dada às dificuldades já mencionadas. As partes (a), (b) e (c) da referida Figura representam os espectros de massa contidos em 3 cromatogramas registrados em diferentes dias, entre os que não observamos diferenças acentuadas, a menos daquelas devidas aos picos referentes ao "background" do aparelho. A Tab. IV-2.3.4 resume as identificações sugeridas para alguns dos picos observados, bem como o cálculo das intensidades relativas médias para alguns deles e as correspondentes intensidades calculadas através do programa ISOTOP.

4) Pressão total = 79 torr

Neste experimento, as fases de luminescência foram algo diferentes daquelas observadas para as misturas anteriores. Aqui, durante o 1º minuto de irradiação, notamos, à maneira precedente, uma luminescência de cor azul e tonalidade clara, cuja coloração tendia gradativa e continuamente para vermelho fosco até os 3 minutos de reação. Após esse tempo, a próxima descarga elétrica origina uma explosão na amostra gasosa, situação esta que perdura por, aproximadamente, 20 segundos (nesse tempo são produzidas 4 descargas elétricas) e durante o qual se forma, primordialmente, fuligem, o que indica carbonização de etileno. Os pulsos de descarga seguinte àqueles 4 produzem faíscas de cor vermelho brilhante (que se conservam até o término do tempo total de reação) e cuja intensidade decresce com o tempo, embora ocasionalmente ainda ocorra alguma explosão. A Fig. IV-2.3.7 nos fornece uma comparação entre os espectros IV da mistura antes (a) e após (b) e (c) a mesma ter sido bombardeada com os elétrons gerados nas descargas. Embora não haja muita diferença com relação aos espectros IV obtidos para a amostra anterior, as novas bandas de absorção se tornam, aqui, mais evidentes, como as que ocorrem em 3880 cm^{-1} e em 3900 cm^{-1} , ambas observadas durante a irradiação de etileno puro com descargas elétricas e já identificadas como correspondentes a uma banda de absorção perpendicular de acetileno. O mesmo ocorre com aquelas notadas em torno de 610 cm^{-1} e de 630 cm^{-1} , também reveladas no mencionado espectro de etileno irradiado. Enquanto no experimento precedente tornava-se difícil a identificação do excesso de etileno, haja visto que as bandas de absorção do metano em 3020 cm^{-1} exibe estrutura rotacional que mascara o possível resíduo da absorção de etileno que ocorre na região adjacente àquela, neste caso torna-se claro que nem todo C_2H_4 foi transformado nos processos induzidos pelas descargas. Os espectros de massa relativos a dois cromatogramas são dados na Fig. IV-2.3.8, sendo ambos obtidos em dias diferentes mas conservando inalteradas as condições de operação do espectrômetro (sensibilidade, temperatura da amostra, energia dos elétrons, pressão da amostra na câmara de

Figura IV-2.3.6 Espectros de massa da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ submetida a descargas elétricas*

*Condições do experimento

Composição da mistura: 1/1

Pressão total: 55 torr

Frequência de pulsação: 12ppm

Tempo de irradiação: 10 minutos

Potência da descarga: 50 W

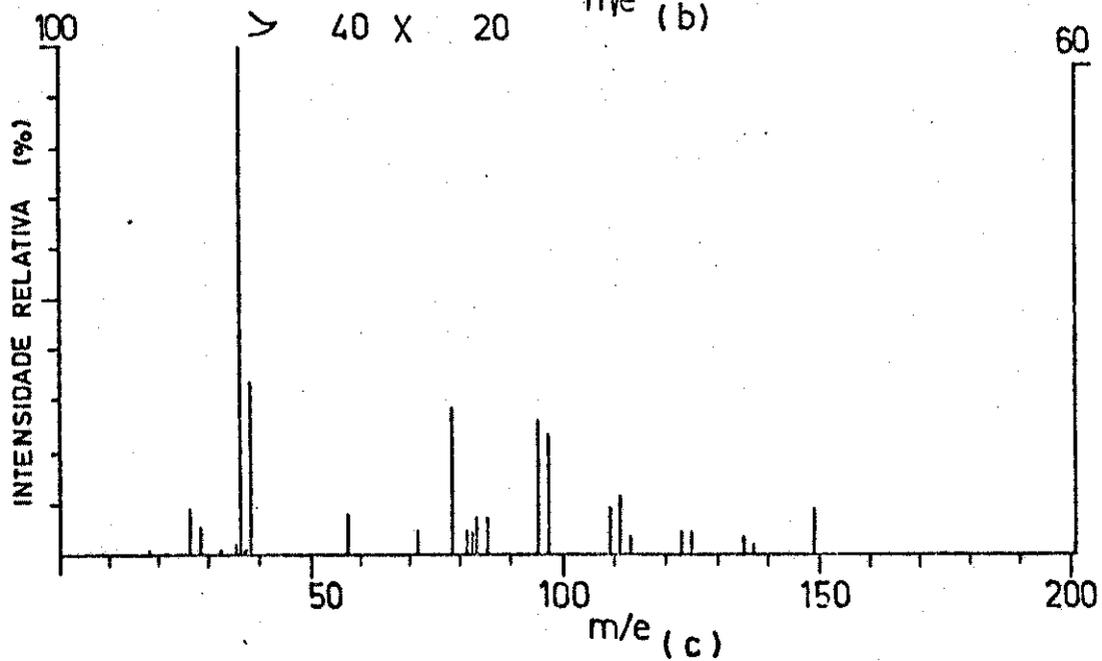
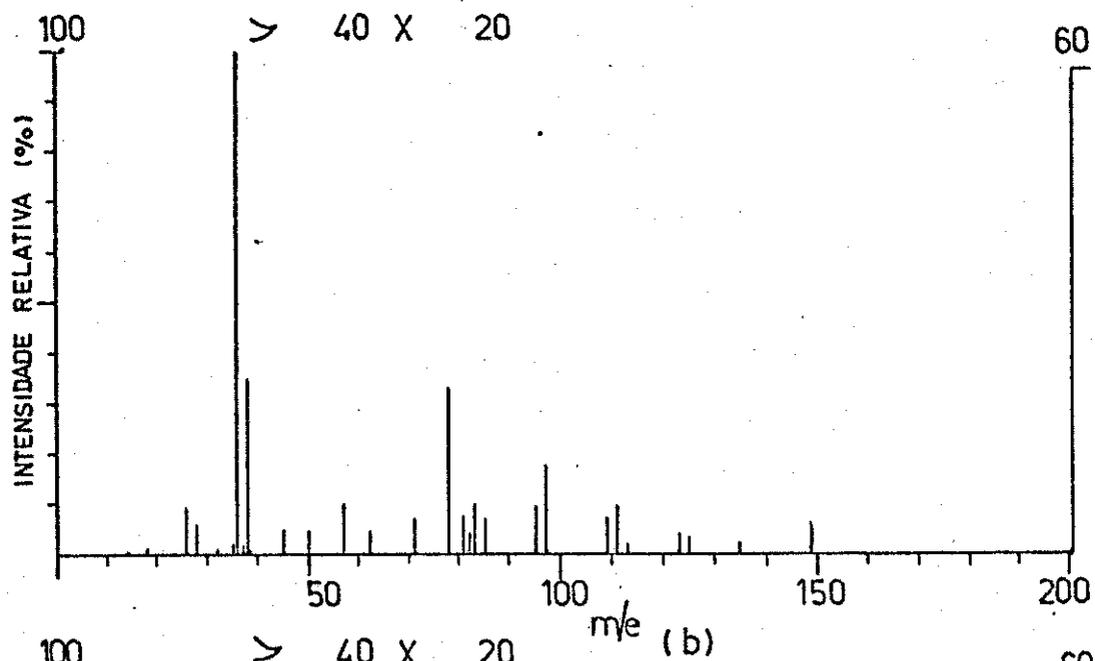
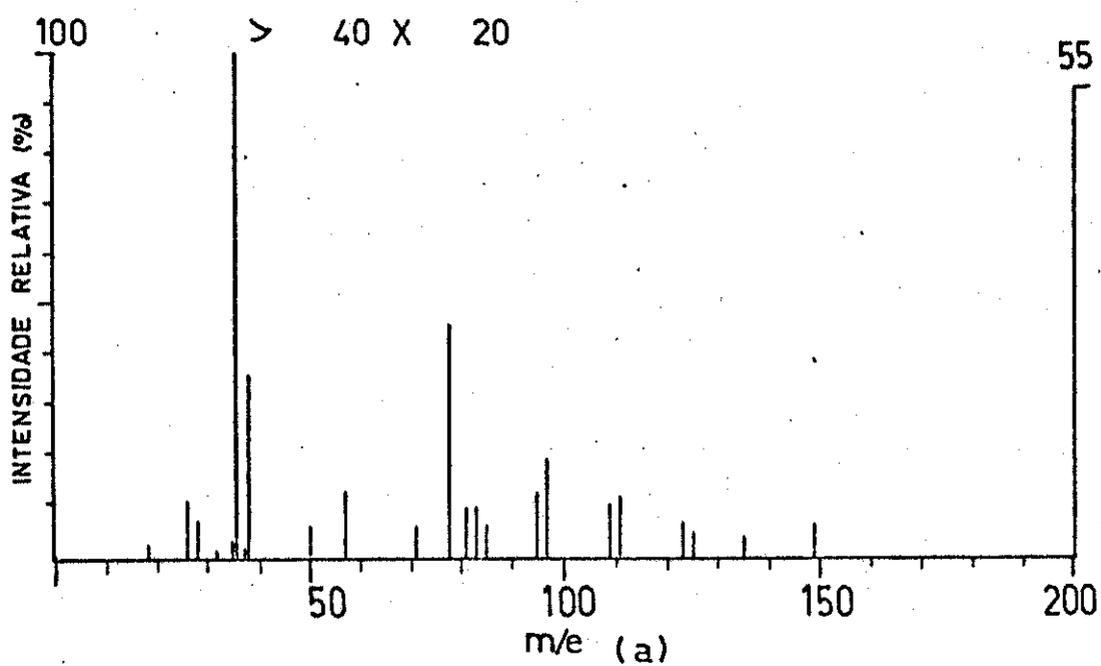


Tabela IV-2.3.4 Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$, a pressão de 55 torr, submetida a descargas elétricas[§]

m/e	espécie	I_R obs.	I_R calc.
18	H_2O^+		
25	C_2H^+	6,23	0,00 ⁺
26	C_2H_2^+	100,00	8,44 ⁺
27	C_2H_3^+	2,01	16,75 ⁺
28	C_2H_4^+ , N_2^+ , CO^+	59,49	100,00 ⁺
32	O_2^+		
35	$^{35}\text{Cl}^+$		
36	H^{35}Cl^+	100,00	100,00 [*]
37	$^{37}\text{Cl}^+$, D^{35}Cl^+	1,47	0,02 [*]
38	H^{37}Cl^+	37,18	32,63 [*]
50	$\text{CH}_3^{35}\text{Cl}^+$, C_4H_2^+		
57	C_4H_9^+		
71	$\text{C}_5\text{H}_{11}^+$		
78	C_6H_6^+		
81	$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^+$	77,31	100,00
83	$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$	100,00	65,25
85	$^{11}\text{B}^{37}\text{Cl}_2^+$	68,84	10,64
95	$\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}_2^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_3^{35}\text{Cl}_2^+$	68,48	100,00 ^{&}
97	$\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_3^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$	100,00	63,62 ^{&}
109	$\text{C}_2\text{H}_4^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^+$	77,79	100,00
111	$\text{C}_2\text{H}_4^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$	100,00	65,27
123	$(\text{CH}_2)_3^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^+$	100,00	100,00
125	$(\text{CH}_2)_3^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$	80,70	65,29

§ Corresponde ao espectro de massa representado na Fig. IV-2.3.6.(b)

+ I_R obs. no espectro de massa de C_2H_4 puro

* I_R calc. para HCl

& I_R calc. para $\text{B}_2\text{H}_3\text{Cl}_2$

Figura IV-2.3.7 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$

- (a) Antes
- (b) 1º espectro após submetê-la a descargas elétricas*
- (c) 2º espectro após submetê-la a descargas elétricas*

*Condições do experimento

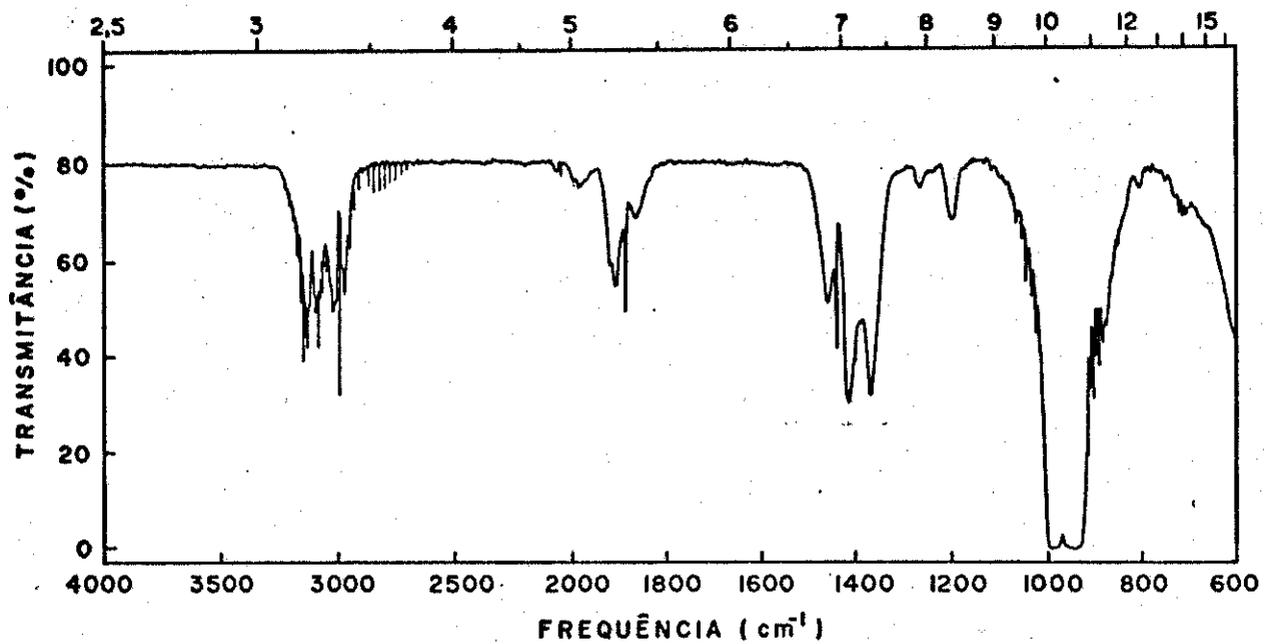
Composição da mistura: 1/1

Pressão total: 79 torr

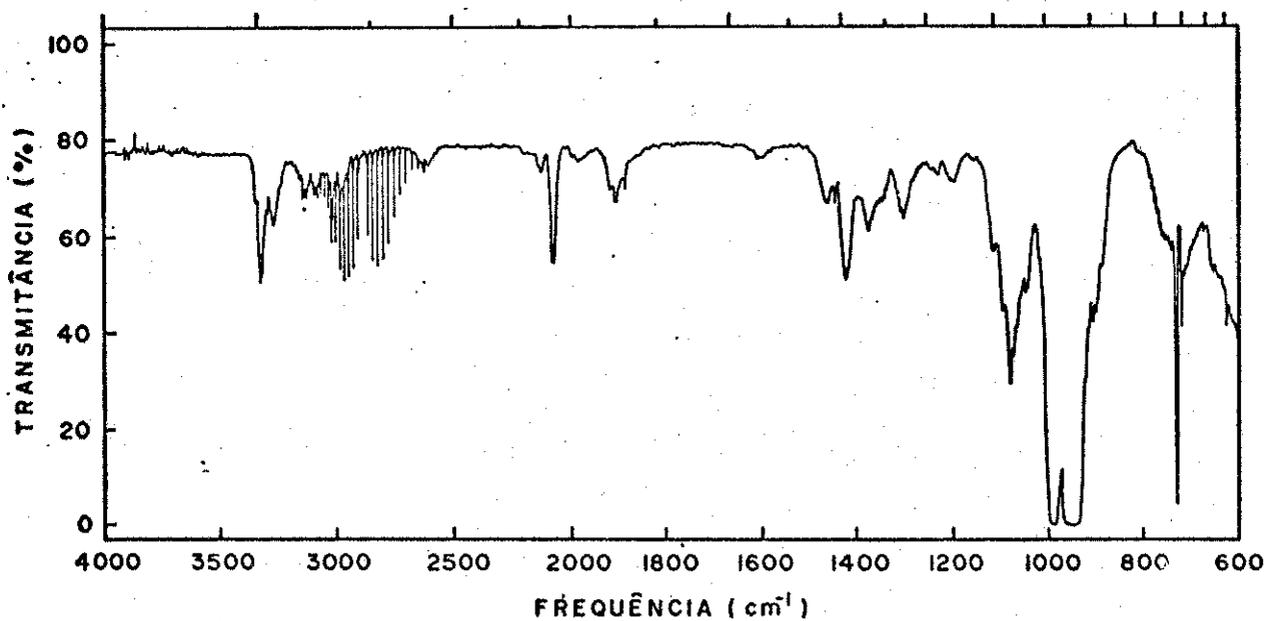
Frequência de pulsação: 12ppm

Tempo de irradiação: 10 minutos

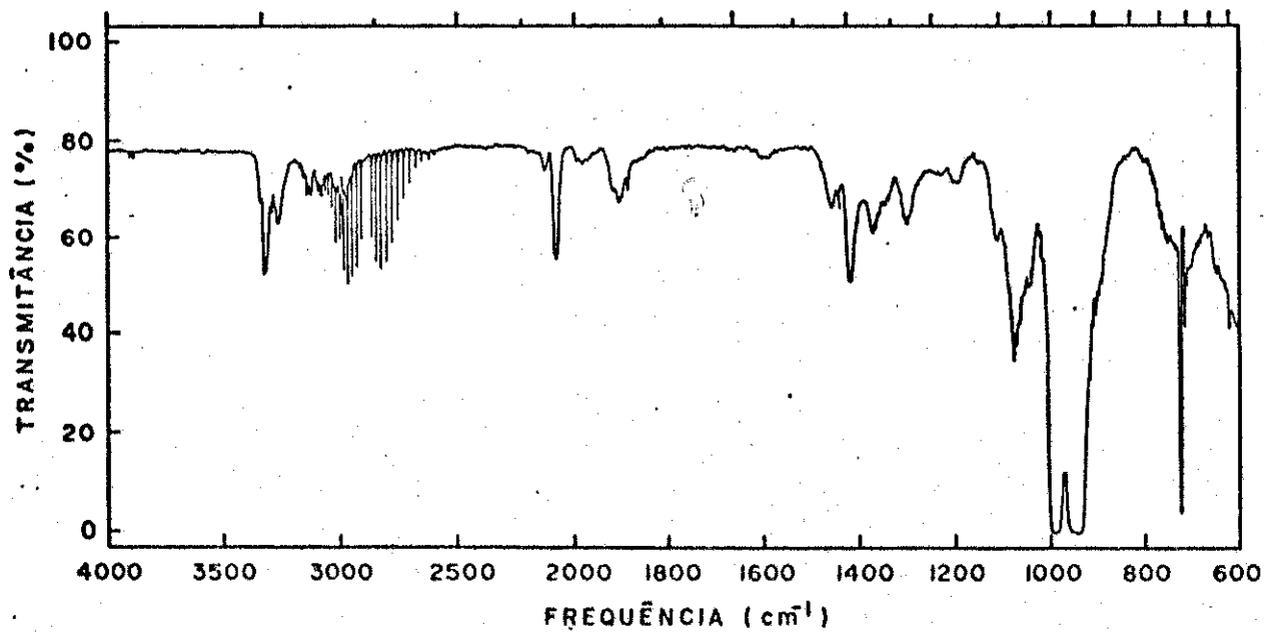
Potência da descarga: 50 W



(a)



(b)



(c)

Figura IV-2.3.8 Espectros de massa da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ submetida a descargas elétricas*

*Condições do experimento

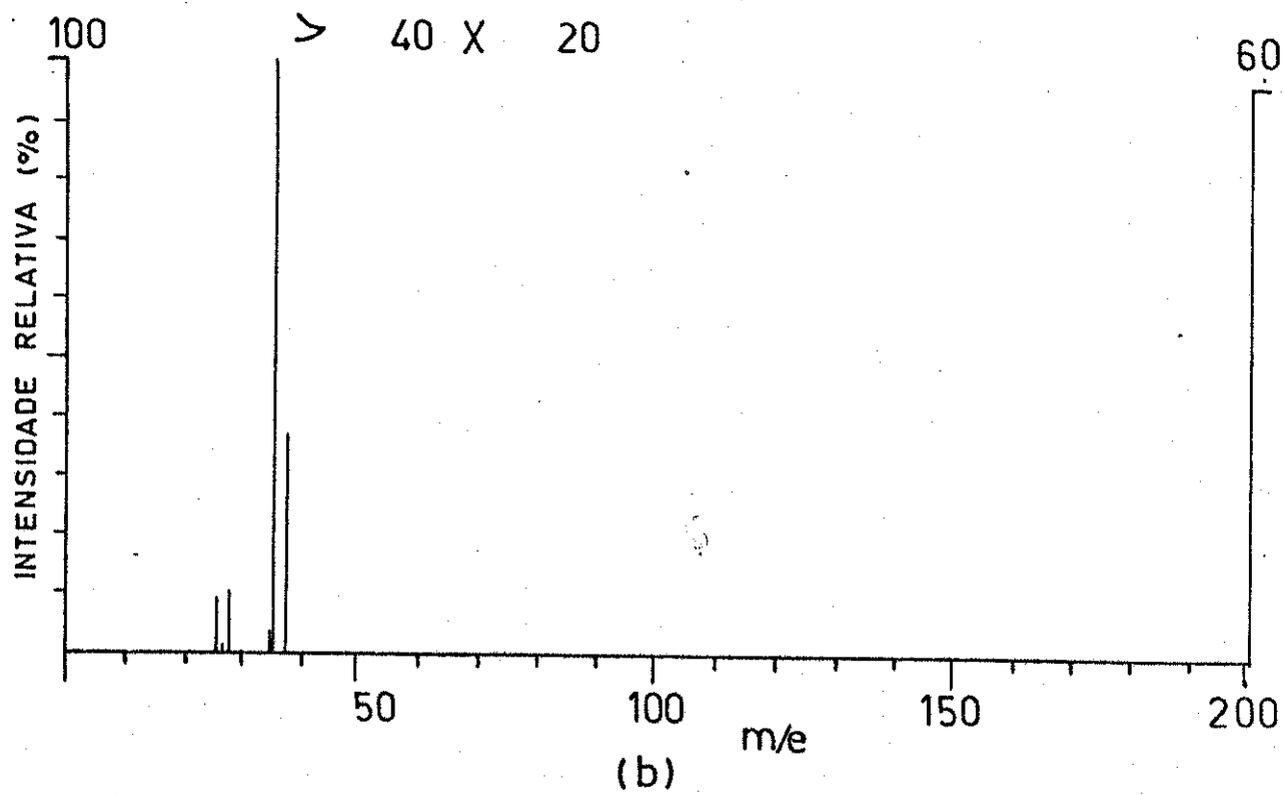
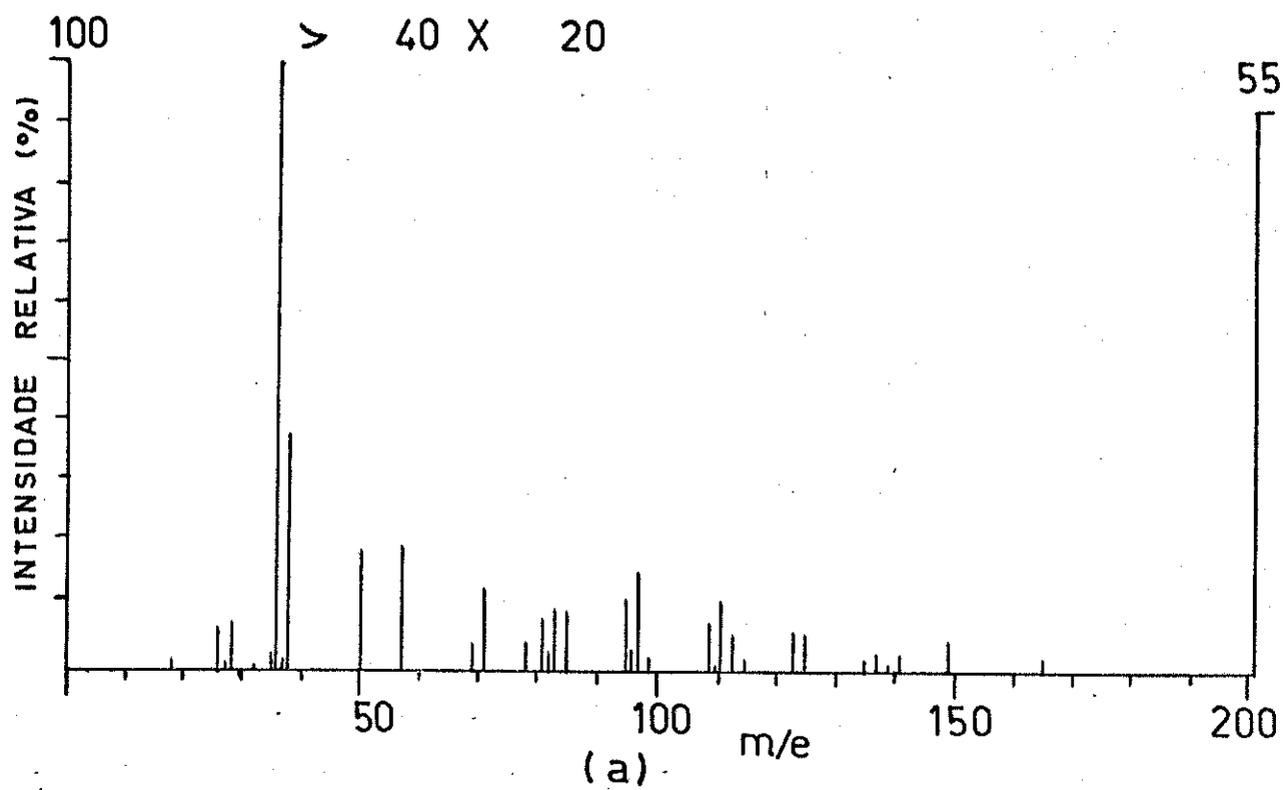
Composição da mistura: 1/1

Pressão total: 79 torr

Frequência de pulsação: 12ppm

Tempo de irradiação: 10 minutos

Potência da descarga: 50 W



ionização, etc.) como o fizemos durante todo este trabalho. São notáveis as diferenças entre ambos, o inferior apresentando tão somente os picos correspondentes aos produtos HCl^+ e C_2H_2^+ (respectivamente em 36-38m/e e em 26m/e). Como das vezes anteriores, torna-se difícil, senão praticamente impossível, a identificação completa de cada um dos picos que aparecem no espectro de massa (a) da Figura mencionada, em virtude dos problemas já sobejamente mencionados. Deste modo, é bem provável que cada um dos picos observados nesse espectro de massa seja, na verdade, devido a mais de uma espécie, haja visto que as intensidades relativas médias observadas jamais concordam, para a maior parte dos picos, com aquelas calculadas supondo cada um deles proveniente apenas de uma das substâncias puras da extensa lista apresentada na Tab. IV-2.3.5. Diferenças tão acentuadas entre os espectros de massa mencionados não nos encorajam a uma análise mais profunda dos mesmos, tendo em vista os sérios erros em que podemos incorrer.

Na secção anterior foi apresentado também um experimento com a mistura gasosa ora estudada, na proporção 1/1 e à pressão total de 105 torr. Surpreendentemente, as bandas de absorção até aqui observadas (mormente aquelas relativas a compostos não identificados) estão ausentes neste último experimento. Este fato, ao lado dos resultados apresentados na secção precedente, nos revela que ambos, a pressão total e as pressões parciais constituem fatores limitantes à formação dos compostos desconhecidos posto que nos experimentos em que eram alteradas as composições da mistura gasosa, apenas no caso particular em que a composição era de 80 torr de BCl_3 e 25 torr de C_2H_4 as absorções que ocorrem na região de 1200 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} foram observadas. Dada a complexidade das reações que ocorrem por ocasião das descargas, torna-se praticamente impossível determinar a composição da(s) substância(s) cuja absorção ocorre no intervalo especificado, mesmo porque não sabemos quantas substâncias, dentre os produtos de reação, exibem bandas de absorção naquele intervalo, bem como é-nos desconhecido se tal(is) substância(s) envolve apenas moléculas dos reagentes ou destes e dos produtos de reação.

Tabela IV-2.3.5 Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$, à pressão de 79 torr, submetida a descargas elétricas[§]

m/e	espécie
18	H_2O^+
26	C_2H_2^+
27	C_2H_3^+
28	C_2H_4^+ , N_2^+ , CO^+
32	O_2^+
35	$^{35}\text{Cl}^+$
36	H^{35}Cl^+
37	$^{37}\text{Cl}^+$, D^{35}Cl^+
38	H^{37}Cl^+
50	$\text{CH}_3^{35}\text{Cl}^+$, C_4H_2^+
57	C_4H_9^+
69	C_5H_9^+
71	$\text{C}_5\text{H}_{11}^+$
78	C_6H_6^+
81	$^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^+$, $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^+$
82	$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^+$, $^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$
83	$^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$, $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$
85	$^{10}\text{B}^{37}\text{Cl}_2^+$, $^{11}\text{B}^{37}\text{Cl}_2^+$
95	$\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}_2^+$, $^{10}\text{B}^{11}\text{BH}_4^{35}\text{Cl}_2^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_3^{35}\text{Cl}_2^+$
96	$\text{C}_2\text{H}_2^{35}\text{Cl}_2^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_4^{35}\text{Cl}_2^+$
97	$\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_3^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$, $^{10}\text{B}^{11}\text{BH}_4^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$
99	$\text{C}_2\text{H}^{37}\text{Cl}_2^+$, $^{11}\text{B}_2\text{H}_3^{37}\text{Cl}_2^+$, $^{10}\text{B}^{11}\text{BH}_4^{37}\text{Cl}_2^+$

§ Corresponde ao espectro de massa representado na Fig. IV-2.3.8.(a)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) R.W. Lunt e K.G. Emelēus, Nature (London), 137, 404 (1936)
- 2) W.S. Koski et al, J. Am. Chem. Soc., 81, 1326 (1959)
- 3) V.H. Dibeler e J.A. Walker, Inorg. Chem., 8, 50 (1969) e referências citadas
- 4) M. Polanyi, Trans. Far. Soc., 32, 633 (1936)
- 5) D.T. Hurd, J. Am. Chem. Soc., 71, 20 (1949)
- 6) L. Lynds et al, J. Am. Electrochem. Soc., 105, 676 (1958)
- 7) T.F. Fedorov et al, Russ. J. Inorg. Chem., 5, 108 (1960)
- 8) A. Stock et al, Ber. Deut. Chem. Ges., 58, 643 (1925)
- 9) T. Wartik et al, J. Am. Chem. Soc., 71, 3265 (1949)
- 10) G. Urry et al, ibid., 76, 5293 (1954)
- 11) A.K. Holliday e A.G. Massey, ibid., 80, 4744 (1958)
- 12) A.K. Holliday e A.G. Massey, Chem Rev., 62, 303 (1962) e referências citadas
- 13) A.G. Massey e D.S. Urch, Proc. Chem. Soc., 284 (1964)
- 14) A.G. Massey et al, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 365 (1966)
- 15) T. Wartik et al, Inorg. Syntheses, X, 118 (1967)
- 16) A.G. Massey, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 10, 1 (1967)
- 17) J.P. Brennan, Inorg. Chem., 13, 490 (1974)
- 18) A.G. Briggs et al, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 313 (1975)
- 19) R.S. Mulliken, Phys. Rev., 25, 259 (1925) e referências citadas
- 20) A.E. Douglas e G. Herzberg, Can. J. Res. A, 18, 165 (1940)
- 21) A.E. Douglas e G. Herzberg, ibid., 18, 179 (1940)
- 22) A.E. Douglas e G. Herzberg, Phys. Rev., 57, 752 (1940)
- 23) H.J. Schlesinger e A.B. Burg, J. Am. Chem. Soc., 53, 432 (1931)
- 24) A. Stock et al, Ber. Deut. Chem. Ges., 67, 396 (1934)
- 25) H.S. Booth e S.G. Frary, J. Am. Chem. Soc., 65, 1836 (1943)
- 26) T. Wartik e R. M. Rosenberg, J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 388 (1957)
- 27) R. Storr et al, Can. J. Chem., 40, 1296 (1962)
- 28) G. Glockler e S.C. Lind, The electrochemistry of gases and other dielectrics, 1939, John Wiley and Sons, Inc., New York
- 29) Dalton e Henry, Phil. Trans., 99, 446 (1809) citado na referência 30
- 30) G. Egloff et al, J. Phys. Chem., 35, 1825 (1931)
- 31) C. Fujio, Bull. Chem. Soc. Jpn., 5, 249 (1930)
- 32) E.P. Schoch, citado na referência 31
- 33) M.P. Reddy e M. Burton, J. Am. Chem. Soc., 79, 813 (1957)
- 34) E.N. Borisova e E.N. Eremin, Russ. J. Phys. Chem., 36, 667 (1962)
- 35) E.N. Borisova e E.N. Eremin, ibid., 36, 1266 (1962)
- 36) A.B. Tseutsiper et al, ibid., 37, 433 (1963)
- 37) A.B. Tseutsiper et al, ibid., 37, 558 (1963)

- 38) E.N. Borisova e E.N. Eremin, ibid., 40, 1459 (1966)
- 39) G. Mignonac et al, Bull. Soc. Chim. Fr., (7), 2168 (1966)
- 40) R. Miquel et al, ibid., (1), 271 (1969)
- 41) K.L. Paciorek e R.H. Kratzer, Can. J. Chem., 48, 1777 (1970)
- 42) J. Itoh et al, Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 2183 (1977)
- 43) C.D. Bass et al, J. Chem. Phys., 40, 3611 (1964)
- 44) D.E. Mann e L. Fano, ibid., 26, 1665 (1957)
- 45) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 2 de Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Table 68, pag. 290, 1964, D. Van Nostrand Co., Inc., New York
- 46) G. Herzberg, ibid., Table 80, pag. 307, Table 81, pag. 308
- 47) G. Herzberg, ibid., Fig. 41, pag. 100
- 48) G. Herzberg, ibid., Table 100, pag. 338
- 49) G. Herzberg, ibid., Table 91, pag. 325
- 50) G. Herzberg, ibid., Table 105, pag. 344
- 51) C.N. Banwell, Fundamentals of Molecular Spectroscopy, Fig. 3.7(b), pag. 75, Mc-Graw-Hill Publ. Co., Ltd, London
- 52) R.W. Rudolph, J. Am. Chem. Soc., 89, 4216 (1967)
- 53) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 2 de Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Table 146, pag. 535, 1964, D. Van Nostrand Co., Inc., New York

CAPÍTULO V

ESTUDOS SOBRE OS EFEITOS DE AQUECIMENTO
EM MISTURAS GASOSAS DE TRICLORETO DE BO
RO E ETILENO

1. INTRODUÇÃO

A literatura sobre reações químicas induzidas por aquecimento de triclorreto de boro, na fase gasosa, puro ou em misturas, é relativamente escassa. A revisão que pretendemos se complica caso queiramos nos restringir aos processos químicos que ocorrem, com a substância em questão, no intervalo de temperatura empregado em parte dos experimentos de que trata esta tese. Em vista disso, a revisão por nós efetuada englobará as reações que se verificam entre BCl_3 e outro componente, estando ambos na fase gasosa, a quaisquer temperaturas. Conforme teremos oportunidade de constatar no desenrolar desta seção, a maior parte dos experimentos constituem-se em métodos preparativos de compostos clorados de boro obtidos, sob ligeira alteração dos parâmetros experimentais, geralmente pelo aquecimento de misturas de BCl_3 e H_2 . Um dos primeiros trabalhos data de 1943 quando Booth e Frary (1) investigaram a possível fluoração de BCl_3 passando uma mistura deste gás com BF_3 em um tubo de vidro aquecido a $500,0^\circ\text{C}$. Visto não terem sido observadas modificações na mistura reagente, os autores repetiram a tarefa substituindo BF_3 por SbF_3 e catalisando a reação com SbCl_5 (às temperaturas menores que 0°C) e CaF_2 às temperaturas de 160°C e 200°C , obtendo como único produto gasoso, em ambos os casos, BF_3 . Logo após a 2ª. Grande Guerra, foi verificado que hidretos de boro (especificamente diborano) e mono haletos de diborano podiam ser sintetizados pela redução do haleto de boro com hidrogênio, na presença de metais em elevadas temperaturas. Um dos experimentos a esse respeito foi realizado por Hurd (2) que empregou um fluxo de $\text{BCl}_3 + \text{H}_2$, gasosos, em proporções variáveis desde $1/3$ até $1/6$, em um tubo de vidro preenchido com alumínio granulado e aquecido a temperaturas que iam desde 320°C até 500°C . O autor obteve um rendimento máximo de 30% (em termos de B_2H_6) para a mistura cuja composição era $1/6$ aquecida a 450°C . A mesma publicação relata outros experimentos em que a fase sólida é constituída por hidretos de sódio ou de cálcio, em pó aquecidos a 200°C - 220°C . Nestes casos, ambos BCl_3 puro ou mistura deste com H_2 , as reações são extremamente exotérmicas, sendo os produtos gasosos espontaneamente inflamáveis. Seguindo as publicações em ordem cronológica, deparamo-nos com um trabalho de Nightingale e Crawford (3) no qual é investigado-via espectrofotometria IV, a reação entre BF_3 e BCl_3 gasosos que, à temperatura ambiente ($\approx 23^\circ\text{C}$), produz BF_2Cl e BFCl_2 . Tal reação é relativamente lenta (a meia vida foi estimada - em 10 min.) e não chega a se completar, estabelecendo-se um equilíbrio entre as espécies citadas. Três outros experimentos com esse sistema são relatados na literatura (4-6). Em um deles, Higgins e col. (4) seguiram a reação mencionada monitorando a absorção de $^{11}\text{BCl}_3$ em 955 cm^{-1} , que não é afetada por qualquer dos demais componentes da reação. A constante de equilíbrio foi estimada a partir das medidas sobre a intensidade daquela absor-

ção, em 0,53. Os autores denotam que, a exemplo da tentativa anterior- sem sucesso- para efetuar o isolamento dos produtos de reação entre BCl_3 e BBr_3 , identificados por Long e Dollimore (7) através do espectro Raman da mistura deixada permanecer em contato por 30 minutos a temperaturas variáveis desde 220°C até 900°C, também não foi possível a obtenção dos haletos mistos através da destilação fracionada. O trabalho seguinte, desenvolvido por Gunn e Sanborn (5), trata de uma análise termodinâmica do equilíbrio -enfocado, mediante a qual são determinados os calores de formação das espécies BF_2Cl e BFCl_2 , bem como o da reação, através das medidas da constante de equilíbrio em função da temperatura. Os autores consideram ainda que, além do equilíbrio originalmente proposto por Higgins (4), devem existir dois outros, abaixo especificados:



A reação ora analisada foi também seguida por Porter e col. (6) usando espectrometria de massas e estudando os equilíbrios já referidos em função da temperatura. Os calores de formação das espécies BF_2Cl e BFCl_2 concordam de maneira excelente com aqueles reportados por Gunn e Sandborn (5) - (respectivamente, $-211,53 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $-153,90 \text{ kcal mol}^{-1}$). Com vistas à síntese de novos alquildicloroboranos, Lynds e Stern (8) prepararam a substância BHCl_2 , à qual se permitiu reagir posteriormente com as olefinas etileno, propileno, isobutileno e ciclohexeno, passando uma mistura de BCl_3 e H_2 (em proporção não especificada) sobre magnésio granulado aquecido a 400°C-450°C. A reação, cujo rendimento está entre 50% e 80%, produz uma substância, espontaneamente inflamável, que sofre desproporcionamento a 250°C fornecendo B_2H_6 e BCl_3 . A síntese de fosfetos de boro foi desenvolvida por Williams e Ruehrwein (9) mediante a reação, em temperaturas elevadas ($\approx 1000^\circ\text{C}$), entre BCl_3 e PH_3 ou entre BCl_3 e H_2 sobre fósforo vermelho (P_4) contidos em um tubo de sílica fundida (fused silica). Em vista dos resultados, os autores optaram pelo uso da segunda mistura, posto que a fosfina sofre dissociação, em seus elementos, a temperaturas maiores que 400°C. Neste caso, a temperatura mínima em que ocorre formação de quantidades significativas do produto desejado situa-se no intervalo de 700°C a 800°C. Myers e Putnam (10), em seu trabalho sobre propriedades de monoclorodiborano, promoveram a síntese da substância BHCl_2 passando uma mistura de BCl_3 e H_2 na razão (1/1) pré-aquecida em um tubo de quartzo mantido a 900°C. O produto, obtido com elevado rendimento (97,3%), foi convertido em $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$. Este composto, que até então era dificilmente separado da mistura reagente, foi isolado através do emprego de técnicas cromatográficas em baixas temperaturas e, contrariamente aos relatos da época, os autores observaram que tal substância é relativamente estável. Lynd e Bass (11,12) procederam à análise termodinâmica (11) e espec-

trofotométrica (12) do produto da reação entre BCl_3 e H_2 , em presença de magnésio, em um tubo de aço inox aquecido a 350°C . Ao produto, identificado como BHCl_2 e separado da mistura gasosa através da destilação fracionada em baixas temperaturas, permitiu-se o aquecimento (11) a 25°C quando se observou sua decomposição em BCl_3 e B_2H_6 , o equilíbrio sendo atingido após 168 horas. Segundo os autores, a variação da constante de equilíbrio com a temperatura indica que a estabilidade de BHCl_2 com respeito ao desproporcionamento é favorecida pelo aumento de temperatura, o que suporta o fato da substância ser obtida, com rendimento relativamente alto, em regime de fluxo a elevadas temperaturas. A interação entre BCl_3 e B_2H_6 foi investigada por Kerrigan (13). Estas substâncias reagem sem que seja observada alteração no número de moles da mistura, o que pode ser explicado, de acordo com o autor, pelo estabelecimento do equilíbrio:



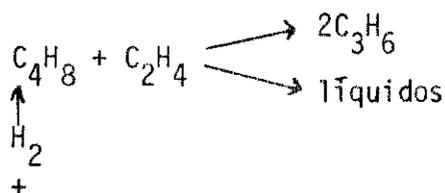
cujos produtos foram identificados por espectrofotometria IV. Ambos são relativamente estáveis na mistura em equilíbrio, não sofrendo desproporcionamento espontâneo a menos que uma das espécies presentes seja retirada da mistura, quando, então, novo equilíbrio será alcançado. O tipo de interação observado nessa mistura reagente (isto é, a troca de um átomo de cloro da molécula BCl_3 por um átomo de hidrogênio da B_2H_6) é semelhante à reação observada por Edwards e Person (14) em misturas de BCl_3 e SiH_4 (na proporção 4/1). Neste experimento, um excesso de BCl_3 inibe o desproporcionamento de BHCl_2 e um excesso de SiH_4 favoreceria a formação de $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$ e de B_2H_6 em detrimento de BHCl_2 . Rietti e Lombardo (15) estudaram a reação entre BCl_3 e B_2H_6 , ambos na fase gasosa, em duas temperaturas. A 0°C e após 18 horas de mistura, nenhuma alteração foi observada no sistema, mas à temperatura ambiente foi notada a formação de $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$ e BHCl_2 , previamente relatadas por Kerrigan (13). Um estudo espectrofotométrico de ambas as reações levado a efeito em cela para gás à baixa temperatura e contendo os reagentes em várias concentrações iniciais à pressão total de 30 torr mostrou a formação de intermediários, presumivelmente BH_2Cl e $\text{B}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, comuns às duas reações, os quais, entretanto, não puderam ser isolados. Decafluoreto de diênioxifre (S_2F_{10}) também reage com BCl_3 quando ambos estão misturados a 150°C produzindo SF_5Cl , BF_3 , Cl_2 , SF_6 , SO_2 e SOF_2 . Os autores (16) admitem que estes dois últimos compostos são, provavelmente, formados em reações envolvendo as paredes de vidro do reator e que esta extrema reatividade de S_2F_{10} quando comparada à de SF_6 deve estar relacionada à presença da ligação S-S na primeira espécie. Todas as substâncias mencionadas no trabalho foram caracterizadas por espectrofotometria IV e cromatografia na fase gasosa. As revisões bibliográficas de Massey e col. (17,18) podem conter a descrição de outras reações químicas das quais participa BCl_3 nas condições especificadas no início desta introdução.

Quando etileno gasoso é exposto ao calor em elevadas temperaturas, a reação predominante, a menos que sejam utilizados catalisadores, é a de polimerização. A temperaturas entre 350°C e 800°C ocorrem ambos os processos, polimerização e desintegração, e a temperaturas acima de 950°C prevalece este último. Os produtos da decomposição de etileno são, principalmente, carbono, hidrogênio, ao lado de quantidades menores de acetileno, metano e etano, a polimerização fornecendo substâncias gasosas e líquidas. Nos gases são encontrados propileno, butileno, amileno e butadieno e os líquidos são constituídos de olefinas de elevado peso molecular, além de hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, naftaleno, antraceno e estireno. Pressões elevadas de etileno favorecem a polimerização, chegando inclusive a provocá-la mesmo a temperaturas ambientes. Os trabalhos consultados e a que nos reportaremos adiante permitem-nos concluir que as mudanças que ocorrem no gás C_2H_4 quando sujeito a ação do calor iniciam-se, provavelmente, com a ruptura da ligação $C=C$ originando radicais metileno que perdem hidrogênio e se transformam em radicais metino ou se desintegram completamente em carbono e hidrogênio, dois produtos abundantemente formados. O metano seria produzido mediante a hidrogenação dos radicais metileno e o etano formar-se-ia pela hidrogenação direta do etileno sendo os átomos de hidrogênio provenientes da desidrogenação simultânea de outras moléculas de etileno ou de radicais livres como as espécies acima mencionadas. A combinação de um destes radicais com uma molécula de etileno originaria propileno, o qual também pode advir da ruptura de uma ligação carbono-carbono de uma molécula de butileno. A maneira mais simples, mediante a qual formar-se-iam moléculas de acetileno é através da perda de hidrogênio das espécies C_2H_4 , havendo ainda a possibilidade da substância ser formada pela recombinação das espécies metino ou ainda pela união entre carbono e hidrogênio resultantes da desintegração das moléculas de etileno. A polimerização deste gás parece iniciar-se com a produção de butileno, sem dúvida formado pela combinação direta de duas moléculas de etileno, isto é, sem a ocorrência de etapas intermediárias. Por seu lado, butadieno resulta da desidrogenação das moléculas de butileno e o hexileno pela adição de etileno a butadieno, de maneira análoga àquela em que butileno é produzido. O prosseguimento desses processos dá origem a olefinas de maior peso molecular e de composição não determinada. Com relação às etapas em que etileno é convertido em hidrocarbonetos aromáticos o mecanismo proposto por vários pesquisadores envolve a formação de butadieno, ciclohexeno e benzeno, este através da desidrogenação de hidrocarbonetos cíclicos. Talvez etileno seja primeiro convertido em butileno ao qual se adiciona outra moléculas de etileno produzindo hexeno ou ocorrendo ainda desidrogenação de butileno originando butadieno o qual, mediante adição de uma molécula de etileno, forma hexadieno. Em seguida, ocorreria fechamento da cadeia carbônica e perda de hidrogênio originando os hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, que em reações posteriores com o próprio etileno

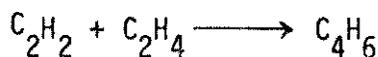
produz naftaleno, antraceno, estireno, etc. . Em linhas gerais, este foi o mecanismo proposto por Hague e Wheeler (19), mais tarde modificado por Wheeler e Wood (20), os quais escreveram a equação geral para a formação de um anel sem postular a existência de um hexeno como intermediário. Neste mecanismo, é sugerido que proporções equimolares de etileno e butileno se combinam em temperaturas relativamente baixas produzindo ciclohexano, do mesmo modo que ocorrem reações entre propileno e/ou butileno com butadieno para formar hidrocarbonetos aromáticos com cadeias laterais. Este mecanismo foi suportado pelo fato de que os autores (20) encontraram ciclohexeno e metil ciclohexeno em hidrocarbonetos líquidos originários da decomposição de olefinas em baixas temperaturas. Em elevadas temperaturas, os produtos, também líquidos, consistiam praticamente de hidrocarbonetos aromáticos e de traços de ciclohexadieno, o qual foi considerado como um produto intermediário de reação. Com relação à temperatura em que etileno começa a sofrer decomposição, há considerável incerteza. Enquanto alguns investigadores não encontraram decomposição apreciável da substância a temperaturas inferiores a 600°C, tem sido relatado que o aquecimento contínuo de etileno, em um recipiente de vidro, durante 24 horas a temperaturas de 300°C a 350°C causa decomposição. Outros autores tem reportado que o intervalo de temperatura mínima em que o processo se inicia, quando a substância se encontra em um recipiente de quartzo, é de 380°C a 400°C, valores estes que podem ser menores se um catalisador (como níquel) estiver presente. Com certeza, a formação de produtos de condensação ocorre a 450°C e a 525°C observa-se desintegração molecular. De maneira geral, estas discordâncias tem sido atribuídas às diferenças no tempo de contato e nos perfis de temperatura no interior do vaso de reação. A literatura concernente à pirólise, e a outras reações induzidas por aquecimento, de etileno puro ou em misturas com outros gases é copiosa, o mais antigo trabalho de que se tem notícia datando de 1797 quando Deimann e col. (21,22), os quais foram os primeiros a reconhecer as diferenças entre etileno e metano, observaram que aquela substância perdia a capacidade de se combinar com o gás cloro quando colocada em um tubo de vidro aquecido ao rubro. Este, após o experimento, apresentava-se escurecido e coberto com gotas de um líquido oleoso, à época, de constituição desconhecida. Repetindo estes trabalhos, Hecht e Vauquelin (23) notaram que um fluxo de etileno passando em um tubo de porcelana, também aquecido ao rubro, produzia hidrogênio gasoso e grandes quantidades de carvão. Uma notável revisão bibliográfica sobre este assunto, intitulada "Decomposição e polimerização de hidrocarbonetos olefínicos", englobando os trabalhos efetuados até 1930 foi realizada por Egloff e col. (24). Esta revisão abarca estudos feitos com gases, em várias temperaturas, em pressões a valores abaixo e acima da pressão atmosférica e com o emprego ou não de metais (alumínio, cobalto, cobre, ferro, níquel, etc.) e compostos metálicos (dimetil mercúrio, tetraetil chumbo, monohidrogeno fosfato de potássio, etc.) como catalisadores. Em

vista de tão completa revisão, achamos desnecessário, neste ponto, um comentário mais profundo sobre os trabalhos desenvolvidos no período de 1797 a 1930. Seis anos após o trabalho de Egloff e col. (24), Burk e col. (25) compararam seus resultados experimentais sobre reações térmicas de etileno desoxigenado a 625°C com aqueles obtidos em trabalhos precedentes, fornecendo nos uma tabela bastante elucidativa contendo os produtos de reação, as condições sob as quais os experimentos foram realizados e os mecanismos propostos para cada uma das reações. Esta revisão efetuada por Burk e col. (25) - abrange apenas as investigações em experimentos nos quais não eram empregados catalisadores. Os resultados experimentais de Burk (25) associados à vasta quantidade de trabalhos anteriormente realizados, podem ser representados por dois mecanismos mencionados a seguir, cada um deles predominando conforme as condições experimentais adequadamente escolhidas.

Mecanismo I



Mecanismo II

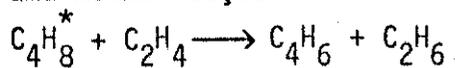


Hidrocarbonetos saturados de baixo peso molecular, os quais são encontrados em algumas pirólises resulta, provavelmente, da hidrogenação das correspondentes olefinas ou dos produtos de decomposição térmica. Todavia, dois trabalhos, ambos relativos à reação entre etileno e oxigênio, não constam na mencionada tabela que aparece na revisão de Burk (25). No primeiro destes experimentos, Lenher (26) verificou a ocorrência de uma reação térmica muito lenta entre C_2H_4 e O_2 confinados em recipientes de vidro, sílica, pirex recoberto com uma película de silicato de potássio e de cloreto de potássio, aço e alumínio. Os produtos de reação observados foram formaldeído, óxido de etileno, ácido fórmico, óxidos de carbono e água. Além disso, notou-se a formação de glioxal em experiências nas quais se empregava vasos de reação pequenos e de peróxido de dioximetil naqueles realizados em recipientes grandes. Comparando as velocidades das reações feitas em recipientes cujas paredes internas eram protegidas com os outros feitos em vasos de reação com paredes desprotegidas, os autores concluíram que a reação é principalmente homogênea e do tipo cadeia. As observações sobre a variação na velocidade da reação e nas quantidades dos produtos formados indicam que algumas etapas das reações ocorrem nas paredes dos recipientes. Foram verificados, também, que: a) a velocidade da reação independe da concentração de O_2 , mas é de ordem 3 com relação à de etileno; b) a proteção às paredes internas das celas de reação impedem que as mesmas ocorram em temperaturas inferiores a 450°C e a temperatu

ras acima desta ocorre formação de água e de óxidos de carbono e c) óxidos de nitrogênio não catalizam a reação entre C_2H_4 e O_2 . Num segundo experimento, Lenher (27) investigou as reações entre etileno e oxigênio, em sistema de fluxo e a um certo tempo de contato, entre 410°C e 600°C. Os principais produtos de reação foram óxido de etileno e formaldeído, aparecendo ainda outros (ácido fórmico, acetaldeído, água, óxidos de carbono e peróxido de dioximetil) cuja formação depende das condições do experimento. Propileno e pequenas quantidades de butileno são os produtos da polimerização primária de etileno, processo que se torna importante a temperaturas acima de 450°C. O autor acredita que a ativação de etileno, provavelmente pela formação de um complexo de adição ou de um peróxido, se constitui na etapa inicial do processo global que se constitui de uma série de reações consecutivas em cujas etapas iniciais são formados acetileno e óxido de etileno antecedendo, assim, o aparecimento dos demais produtos. A substância peróxido de deoximetil forma-se, provavelmente, pela reação entre H_2O_2 , também detectada no sistema, e formaldeído. O autor fornece, ainda, uma detalhada apresentação esquemática que explica a formação dos produtos das reações, sugerindo que as monoolefinas de elevado peso molecular, que aparecem em condições de altas temperaturas, procedem através de reações de que participam complexos de adição. Steacie (28) incluiu em seu trabalho de revisão sobre cinética de reações elementares de hidrocarbonetos simples, um capítulo dedicado às olefinas, em particular a etileno, em que são descritos sucintamente os experimentos concernentes à polimerização e à decomposição do gás puro, sua hidrogenação térmica e a participação de radicais livres nos processos estudados. A falta de revisões mais recentes sobre o assunto aqui tratado, obriga-nos a tecer breves comentários com relação a cada um dos trabalhos que julgamos relevantes a esta introdução. Travers (29,30) investigou a pirólise de ambos, etileno puro e em misturas com hidrogênio e etano, a temperaturas entre 550°C e 620°C, observando que a reação principal envolve um processo bimolecular. No experimento com gás puro aquecido em recipiente de sílica (29) os produtos de reação, obtidos em tempos variáveis desde 5 minutos até 45 minutos, dependiam das condições de superfície do reator. A 360°C resultaram da pirólise, principalmente, hidrocarbonetos de cadeia longa ao lado de pequenas quantidades de CH_4 e de H_2 . À maior temperatura (590°C) são obtidos outros produtos de reação (H_2 , CH_4 , C_2H_6 e hidrocarbonetos aromáticos) e a cinética bimolecular encontra-se modificada pelo que o autor denominou reação de fundo (background reaction) que corresponde à primeira etapa do mecanismo proposto. Nos experimentos com misturas gasosas em que tal reação é eliminada, fica evidente que a reação principal é bimolecular. Em ambos os trabalhos, a etapa determinante da velocidade da reação leva à formação de um intermediário ativado e, portanto, instável, que pode originar um ou mais produtos estáveis. A velocidade do processo global inclui contribuições de três etapas: a) da reação

de fundo; b) da reação que origina o intermediário instável e c) das reações ligadas à decomposição desse intermediário. Em outra investigação (30), o autor aquece a 590°C, e em uma centena de experimentos, uma mistura de etano, etileno e hidrogênio, obtendo metano e hidrocarbonetos não voláteis como produtos de reação. Em misturas com elevada concentração de hidrogênio, o metano é o único produto obtido e em sistemas com baixa concentração de H₂, as quantidades daquele gás e as de outros produtos de condensação se equivalem, a razão entre as mesmas aproximando-se de 1. Em 1942 Burnham e Pease (31) examinaram as reações de hidrogenação e polimerização de alguns hidrocarbonetos insaturados entre os que etileno. Verificou-se que as reações são inibidas pela adição de óxido nítrico em pequenas quantidades e os resultados foram interpretados pelos autores como uma indicação de um mecanismo em cadeia no qual atua a substância inibidora através da combinação com radicais livres que provocam a sua interrupção. A reação entre etileno e butadieno a temperaturas entre 400°C e 600°C tem sido investigada por Rowley e Steiner (32) que obtiveram através da microdestilação, os produtos ciclohexeno e vinilciclohexeno. Neste trabalho, foram examinados a velocidade e mecanismo-bimolecular da reação bem como, de modo apurado, o equilíbrio entre as espécies reagentes e o ciclohexeno. Após a 2ª. Grande Guerra, Travers e Silcocks em 1954 (33) e Silcocks em 1956 (34) levaram adiante os trabalhos sobre a decomposição térmica de etileno puro e de misturas, em equilíbrio, deste gás com etano e hidrogênio. No primeiro trabalho (33), os autores observaram que a decomposição térmica homogênea secundária de hidrocarbonetos C₂, resultando na formação de polímeros e metano ou de apenas esta última substância, é o resultado de um processo bimolecular envolvendo as moléculas de ambas as espécies. Quando, porém, a concentração de H₂ se torna suficientemente alta ou a de etileno baixa, o processo bimolecular envolvendo etano e etileno é substituído por outro, também bimolecular, envolvendo hidrogênio e etileno, do qual o metano é o único produto obtido. Os autores denotam que dentro dos limites experimentais, a velocidade do processo primário é suficientemente grande para manter o equilíbrio no sistema empregado, desde que um dos componentes da mistura não seja removido rapidamente. O polímero formado tem fórmula geral (CH₂)_n e perde hidrogênio com muita facilidade. A relação entre as quantidades de metano e polímero formados depende da concentração de hidrogênio. Quando esta é muito baixa, a razão entre aquelas quantidades se aproxima de 1 e quando a concentração de H₂ é alta, aquela proporção tende a zero, observando-se a formação apenas de metano. Quanto ao mecanismo bimolecular de reação, admite-se que ele envolve a formação de um complexo instável (polimetileno), de fórmula geral (CH_m)_a onde m e a adquirem, provavelmente e respectivamente, os valores 2 e 4, não sendo o produto butileno. Dada a extrema reatividade do complexo, os autores sugeriram ser ele um

radical resultante da combinação entre moléculas de etano e etileno. A adição de H_2 a esse complexo leva à formação de metano e a desidrogenação do mesmo, à produção de hidrocarbonetos aromáticos. Em elevadas concentrações de hidrogênio, a velocidade do processo independe da concentração dessa substância ou é proporcional a esta e à de etileno, sendo, todavia, de 1.ª ordem em relação à de etano. O metano é formado em um processo que consta de duas etapas. Na primeira, a reação térmica entre C_2H_4 e H_2 produz CH_4 e os radicais CH_2 que, num estágio posterior, se adicionam a H_2 . Os autores recordam, também, que a velocidade de processos bimoleculares, nos quais CH_4 e polímeros são formados a partir de etano e etileno, é definitivamente influenciada pela moléculas CH_4 . No segundo trabalho, Silcocks (34) verificou que o aquecimento do gás puro a $450^\circ C$ durante, no máximo, 60 minutos, não mostra a formação de H_2 , mas apenas de hidrocarbonetos saturados e insaturados. Por outro lado, as misturas foram aquecidas a $600^\circ C$ em intervalos de tempo mais curtos, sendo observados idênticos produtos, embora em proporções diferentes. Os processos de polimerização, como denota o autor, não foram inibidos por óxido nítrico e, portanto, as reações parecem ser governadas por mecanismos que não envolvem radicais livres. Embora muitos investigadores tenham mostrado que a polimerização de etileno em temperaturas ao redor de $300^\circ C$ pode ser induzida por radicais, não há evidências de que o mesmo ocorre a temperaturas mais elevadas. Dahlgren e Douglas (35) reportaram a pirólise de etileno em temperaturas de 480K a 582K e pressões de 9 torr a 137 torr, seguindo a reação por espectrometria de massas com a qual foi possível identificar os produtos primários de reação: propeno, buteno, butadieno e etano. O primeiro deles, é formado em um processo de segunda ordem, envolvendo radicais livres e provavelmente catalisado por traços de O_2 . O mecanismo de reação envolveria a formação de um complexo (ou de um peróxido, sugerido por Lenher (27)) que se decompõe em uma etapa posterior regenerando o oxigênio que poderia, assim, participar de muitos ciclos de reações. Dado que os experimentos mostram ser a formação de propeno inibida por H_2S ou óxido nítrico, as etapas intermediárias do mecanismo proposto devem envolver espécies radicais facilmente sequestradas por moléculas das substâncias mencionadas. Embora os autores dediquem mais atenção ao mecanismo de formação do propeno, consideram que butadieno e etano podem se originar em uma mesma reação:



onde as espécies $C_4H_8^*$ são produzidas no estado ativado por combinação de duas moléculas de etileno. Este mecanismo, segundo os investigadores, é favorecido pelo fato de que butadieno se forma antes do aparecimento do buteno e, então, não poderia provir da desidrogenação deste último e nem da espécie ativada que produz buteno, visto que a dependência de temperatura é diferente para as duas substâncias. Tanievski (36) estudou a decomposição normal de etile

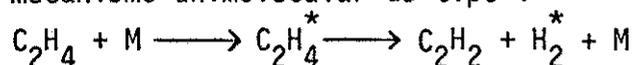
no às temperaturas de 530°C, 600°C e 630°C e a pressões variando desde 201,2 torr até 599,7 torr. Baseado na análise cromatográfica dos produtos de reação em presença e também na ausência de NO, que atua como sequestrador de radicais livres, o autor concluiu que o etano formado origina-se, principalmente, da decomposição secundária de polímeros. A 530°C a atividade inibidora de NO é exercida de modo extremamente suave, embora o processo de decomposição seja notavelmente estimulado pela presença daquela substância. Foi determinado que a velocidade do processo depende linearmente da concentração de ambos, olefina e óxido nítrico, sendo a etapa estimulante, atribuída pelo autor, representada pela abstração de hidrogênio das olefinas pela espécie NO. Kinney e Crowley (37) propuzeram-se a investigar a pirólise de etileno e de outros hidrocarbonetos de baixo peso molecular (etano, propileno e propano) todos à mesma temperatura e com o mesmo tempo de contato para que fosse permitida uma comparação direta entre os diversos rendimentos e distribuições dos produtos. Neste trabalho, a ênfase principal foi dada à otimização dos dados experimentais com vistas à produção de etileno e de hidrocarbonetos aromáticos, posto que estas substâncias são comercialmente importantes. Maleissye e col. (38) descreveram a decomposição térmica de etileno puro e em misturas com N₂, em várias proporções, à temperaturas entre 900°C e 1100°C em um sistema dinâmico (isto é, em regime de fluxo) em que o tempo de contato varia de 0,25seg a 5,00seg. Nesta pirólise, resulta a formação de carvão, metano, acetileno e hidrogênio, não permitindo o experimento, o estudo de alguns intermediários instáveis que são formados naquele intervalo de temperatura mas que também são observados em temperaturas mais baixas. A decomposição de etileno sob as condições do experimento segue uma cinética global de segunda ordem com uma energia de ativação estimada em 44 kcal/mol. A introdução de N₂ faz com que haja uma pequena inibição do processo de craqueamento. As etapas iniciais da pirólise de etileno, a pressões desde 10 torr até 270 torr, foram estudadas no intervalo de temperatura de 798K a 924K por Halstead e Quinn (39), segundo os quais os resultados observados sugerem que o fenômeno está associado a um processo em cadeia ramificada. Um dos mecanismos de reação sugeridos para explicar o aparecimento de etano, buteno 1, butadieno e butano normal pressupõe a possibilidade de formação de radicais vinil cada um deles advindo da abstração de um átomo de hidrogênio da molécula de etileno por radicais metila e/ou por outros átomos do mesmo elemento. Os autores reportam que dois outros produtos obtidos em maior escala (metano e propileno) parecem ser gerados unicamente em processos secundários. Em que pese as técnicas sensíveis empregadas nestes experimentos, os investigadores foram incapazes de estudar as velocidades iniciais de formação de ambas as substâncias acima mencionadas, embora esse fosse um dos objetivos do trabalho por ocasião de seu início. Tendo em vista que os experi-

mentos com aquecimento à temperaturas entre 500°C e 600°C até agora referidos não apresentam soluções satisfatórias para alguns problemas, como por exemplo, aqueles vinculados a estudos mais detalhados sobre o processo inicial das reações e sobre a importância dos radicais livres nos mecanismos de reação (exceto, neste caso, os trabalhos de Halstead e Quinn (39)). Boyd e col. (40) houveram por bem examinar a cinética das reações térmicas de que participa etileno. Neste estudo, a abordagem principal se ateve às medidas das velocidades iniciais de formação de todos os produtos importantes, de modo que fosse possível distinguir entre os processos primários e secundários e estabelecer uma base mais sólida para a discussão sobre os mecanismos de reação. Assim, os autores pirolizaram etileno a pressões entre 150 e 600 torr e em temperaturas entre 500°C e 600°C. As principais substâncias obtidas foram etano, propileno, buteno, butadieno e um polímero com massa molecular correspondente a um hidrocarboneto com 8 ou mais átomos de carbono, além de quantidades menores de metano, butano, hidrocarbonetos com 5 e 6 átomos de carbono e benzeno. De todos estes, o propileno, o buteno e o butadieno exibiram um período de indução de vários minutos à temperatura mais baixa. A lei de velocidade com que etano, propileno e buteno são formados é de segunda ordem em relação à concentração de C_2H_4 , sendo a energia de ativação, avaliada em 40 kcal/mol, concordante com a obtida em trabalhos anteriores. Os autores interpretaram os resultados em termos de uma polimerização em cadeia, via radicais livres, sugerindo que o polímero formado é instável e se decompõe originando aqueles produtos para os quais foi observado o período de indução. Yámpol'skii e col. (41) examinaram o problema da determinação da velocidade e da direção da conversão de C_2H_2 , em parte formado durante a pirólise de C_2H_4 . Para isto, sensibilizaram termicamente esta substância a temperaturas entre 800°C e 1000°C através do aquecimento de corundum que atua como agente para a transferência de energia. O sistema reagente empregado consistiu de uma mistura gasosa a 100 torr, formada por 99,5% de C_2H_4 e 0,5% de C_2H_2 contendo carbono marcado. Os autores observaram que cerca de 50% a 60% de acetileno sofre decomposição praticamente no início das reações principais. Em vista disso, eles argumentam que uma decomposição tão rápida talvez seja favorecida por intermediários ativos formados na pirólise de etileno, provavelmente radicais ou moléculas C_2H_4 - excitadas ao estado triplete. Os pesquisadores lembram ainda que a existência das espécies C_2H_4 ativadas está, provavelmente, vinculada à desidrogenação das mesmas, devendo este processo prevalecer nos experimentos a temperaturas elevadas, como este que ora citamos. Mellotte e col. (42) investigaram o craqueamento de etileno puro a temperaturas entre 700°C e 920°C em um sistema dinâmico sob diferentes tempos de contato (de 0,25seg até 5,00seg) propondo mecanismos de reação que se baseiam em duas hipóteses: a) a da desi

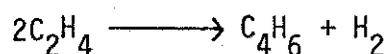
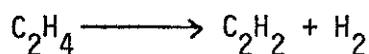
drogenação das moléculas de etileno com produção direta de acetileno e que obedece a uma cinética de segunda ordem e b) a da existência de algumas espécies (C_2H_4 , C_4H_8 e C_2H_2) eletronicamente excitadas e produzidas em reações químicas de associação molecular ou simplesmente em processos colisionais nos quais o excesso de energia interna e/ou cinética é transformado em energia eletrônica com o auxílio de um parceiro de colisão apropriado. Em base a essas duas hipóteses, os autores sugerem um esquema cinético extremamente detalhado para explicar a formação de produtos primários (metano, acetileno, buteno 1, propileno, butadieno e etano). Deixamos de mencionar até agora, propositadamente, uma série de experimentos em que a decomposição de hidrocarbonetos é produzida por aquecimento homogêneo a temperaturas extremamente elevadas (entre 1000°C e 3000°C) através de ondas de choque. Dado que a natureza e a distribuição dos intermediários de reação e dos produtos finais e, portanto, a cinética do craqueamento varia com a temperatura, houvemos por bem, neste ponto, agrupar os experimentos que utilizam a técnica referida, fazendo, como nos outros casos, uma breve descrição dos mesmos. Greene e col. (43) efetuaram algumas experiências sobre pirólise de hidrocarbonetos nos quais o aquecimento foi produzido por uma onda de choque gerada em um dispositivo chamado tubo de choque. Quando uma onda dessa natureza passa através de uma substância na fase gasosa, a pressão e a temperatura sofrem, repentinamente, de maneira quase descontínua, um tremendo aumento. Cada molécula do gás tem, de fato, tempo suficiente para sofrer cerca de apenas vinte colisões durante uma alteração tão brusca de temperatura e pressão de modo que não há tempo hábil para o calor ser dissipado mediante colisões, e a temperatura pode atingir valores extremamente elevados, da ordem de milhares de graus. Tal aquecimento rápido e homogêneo, conquanto difícil de ser realizado em laboratório, constitui-se em um método útil para iniciar e também estudar reações que se processam rapidamente em elevadas temperaturas. Ondas de choque podem ser produzidas de várias maneiras, como por exemplo, em detonação de explosivos sólidos ou gasosos, em faíscas elétricas de alta potência ou ainda em tubos de choque. Neste dispositivo, uma câmara de compressão, que contém o gás em pressão relativamente elevada, encontra-se separada de uma câmara de expansão mediante um diafragma. Quando este é perfurado por uma agulha, forma-se uma onda de choque e o gás contido na primeira câmara comprime o existente na segunda. A onda de choque move-se com velocidade supersônica até o fim do tubo e é refletida produzindo, assim, uma outra região de alta pressão e alta temperatura, ao mesmo tempo em que uma onda de rarefação se move para trás do diafragma, na câmara de compressão. O tempo de aquecimento é pequeno (10^{-8} seg) e o de esfriamento, 10^4 vezes maior, implicando em que os produtos isolados após a onda de choque podem ser mais representativos dos intermediários na reação de pirólise que no caso do aquecimento ser efetuado através dos métodos tradicionais. Em-

pregando esta técnica, Greene e col. (43) pirolizaram alguns hidrocarbonetos simples- CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 e C_6H_6 , obtendo resultados que suportam o mecanismo sugerido por Porter (44), segundo o qual a formação de carvão sólido e hidrogênio ocorre, em hidrocarbonetos aquecidos a temperaturas maiores que 1000°C , através de uma série de degradações de acetileno, gerado por desidrogenação de etileno, que simultaneamente sofre polimerização e perde H_2 para formar carvão. As observações sugerem, além disso, que o primeiro intermediário formado na degradação de acetileno é, provavelmente, diacetileno. A mesma técnica usando um único pulso de uma onda de choque, foi empregado por Skinner e Sokoloski (45) para estudar a cinética da pirólise de etileno, puro e misturado a H_2 , Ar , C_2H_2 e C_4H_6 a pressão total de 5 atm, no intervalo de temperatura de 1300K a 1800K. Os principais produtos de reação obtidos, foram acetileno, butadieno 1,3 e hidrogênio, sendo que a formação de C_2H_2 obedece a uma cinética de primeira ordem enquanto a de C_4H_6 é de segunda ordem ambas referidas a concentração de etileno. Os examinadores concordam em que a reação é molecular, isto é, não segue um mecanismo que envolve a participação de radicais livres. Tsang e col. (46) objetivaram encontrar as condições experimentais mais adequadas sob as quais a pirólise de etileno seguisse um mecanismo relativamente simples. Presumindo que em elevadas temperaturas as espécies formadas são em menor número e de natureza mais simples, os autores houveram por bem estudar o craqueamento de etileno a temperaturas entre 2600K e 3600K. Encontrou-se que a velocidade inicial da reação era de primeira ordem com respeito a concentração de etileno e que esta substância, dependendo da intensidade da onda de choque incidente, era parcial ou totalmente decomposta em acetileno e hidrogênio. O primeiro composto assim gerado foi convertido, mediante decomposição, abstração de átomos, polimerização, etc. em uma grande variedade de fragmentos contendo C e H, sendo um dos produtos desta série de reações complexas, a espécie C_2 . O processo total foi seguido monitorando-se, espectrofotometricamente, a concentração das espécies C_2 através de sua absorção em 5460 \AA correspondente a banda (0,0) da transição $X^3\Pi_u - A^3\Pi_g$. A pirólise de etileno altamente diluído em neônio, no intervalo de temperatura de 1710K a 2170K, com ondas de choque refletidas em pressões desde 225 torr até 1600 torr, foi estudada por Gay e col. (47). Foram obtidos os produtos C_2H_2 e H_2 , além de pequena quantidade de diacetileno quando se empregava temperaturas mais elevadas, sendo a lei de velocidade de primeira ordem em relação a etileno e de ordem 1/2 com respeito a neônio. Nos experimentos com misturas equimolares de C_2H_4 e C_2D_4 o gás hidrogênio formado inicialmente contém tanto H_2 quanto HD , embora seja conhecido que a reação de troca entre H_2 e D_2 é relativamente lenta nas condições do trabalho. No craqueamento das misturas C_2H_4 e D_2 as duas espécies de hidrogênio também foram produzidas apesar de, neste caso, ocorrer uma troca isotópica lenta entre os reagentes produzindo $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$. A análise dos

produtos de reação por espectrometria de massas revelou uma inesperada e alta sensibilidade da técnica ao hidrogênio formado na pirólise o que sugere, de acordo com os autores, que as moléculas desse gás podem ser formadas em estados vibracionalmente excitados. A cinética observada é descrita por um mecanismo unimolecular do tipo :



o sinal * indicando a excitação, ao lado de outras etapas que envolvem a participação dos radicais livres C_2H_5 e C_2H_3 . Benson e Haugen (48) discutiram pormenorizadamente os mecanismos de algumas reações de etileno na fase gasosa quando submetido a elevadas temperaturas. Propuzeram um mecanismo em cadeia, para as reações observadas, que descreve adequadamente ambos os processos, a pirólise do gás mencionado e a hidrogenação de acetileno a temperaturas da ordem daquelas geradas nos experimentos com ondas de choque. A estequiometria total do processo de craqueamento é representada pela contribuição de duas reações:



as quais indicam a formação dos produtos mais importantes: hidrogênio, acetileno e butadieno. As etapas intermediárias dos mecanismos de reação sugeridos pelos autores envolvem a participação dos mesmos radicais (C_2H_3 e C_2H_5) cuja existência havia sido postulada no trabalho de Gay e col. (47). Mais recentemente (isto é, a partir de 1969) com o advento de lasers que emitem luz na região do infravermelho, como os de CO_2 e de HF, tem sido efetuada a pirólise de algumas substâncias, aquecendo-as com a radiação contínua, geralmente com frequência em torno de 947 cm^{-1} , correspondente à linha P(16) da banda $00^0_1 - 10^0_0$ de emissão do laser a CO_2 . Dado que os trabalhos, incluindo os referentes à pirólise sobre etileno, puro e em misturas, submetido a um feixe de luz gerado em um laser já foram revistos em Capítulos anteriores, julgamos desnecessário descrevê-los novamente nesta secção. Contudo, o leitor interessado deverá consultar as referências de números 53,56,58,59,61 e 62 do Capítulo III, que dizem respeito especificamente à pirólise de etileno - efetuada com a técnica não convencional de aquecimento do gás com a radiação apropriada de um laser. Parece-nos que Bell e col. (49) foram os primeiros a empregar a técnica para pirolizar etileno. Este, a pressões variáveis desde 1 atm até 11,2 atm, foi submetido à radiação de um laser CO_2 contínuo com 8W de potência, sendo detectada a formação de metano, acetileno e butadieno. Os autores denotam que a distribuição dos produtos é semelhante à que la obtida com a pirólise térmica convencional, as diferenças observadas sendo provavelmente devidas aos regimes de fluxo, tempos de contato e perfis de temperatura dentro do reator.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1. Efeitos de aquecimento nos gases BCl_3 e C_2H_4 puros

Contrariamente aos experimentos anteriores em que realizávamos primeiro os trabalhos com BCl_3 , havemos por bem iniciar, aqui, as investigações com C_2H_4 , por dois motivos principais: a) é o gás de que dispomos em maior quantidade e b) permite maior facilidade na identificação de seus produtos de reação com as substâncias que constituem os materiais com que o gás está em contato (como por exemplo, os anéis de borracha sobre os quais se apoiam as janelas de NaCl utilizadas para a vedação das celas de reação) ou mesmo de seus produtos de decomposição. Enquanto o gás etileno puro, contido em celas de pirex equipadas com as referidas janelas, submetido ao aquecimento a $100,0^\circ\text{C}$ e a $200,0^\circ\text{C}$, em vários períodos de tempo, não exibiu quaisquer transformações (evidenciando, pelo menos na escala de detecção por espectrofotometria IV, a ausência de pirólise ou de reações com os anéis de viton), razão pela qual torna-se, a nosso ver, dispensável a apresentação dos espectros IV relativos a esse sistema, a substância BCl_3 , nas mesmas condições experimentais, mostra-se mais sensível ao tratamento térmico. Havendo previamente observado que os anéis de viton não sofrem decomposição perceptível até a $200,0^\circ\text{C}$ por ocasião do aquecimento da cela por longo tempo (20 horas), procedemos aos experimentos com BCl_3 empregando o mesmo vaso de reação utilizado nos trabalhos com C_2H_4 . A Fig. V-2.1.1 nos mostra os espectros IV do sistema em questão, antes (a) e após (b) o aquecimento do mesmo. Observamos, então, duas modificações: a) um aumento da absorção em 1370 cm^{-1} e b) uma nova absorção em 1260 cm^{-1} . Esta corresponde a de um material sólido, provavelmente um polímero ainda não identificado, que permanece adsorvido nas paredes e janelas da cela de reação. Este fato pode ser constatado se compararmos os espectros IV (Fig. V-2.1.2) da cela de reação evacuada antes (a) e após (b) - conter o sistema reagente. Dado que ela apresenta um vazamento $\approx 10^{-3}$ torr/dia (lembramo-nos de que antes de cada experimento a cela de reação era testada com respeito a possíveis vazamentos), várias foram as hipóteses por nós levantadas para explicar o aparecimento da nova banda de absorção. Em primeiro lugar, como o aquecimento era realizado uniformemente ao longo de todo o comprimento da cela de reação, poderia ocorrer condensação do gás BCl_3 nas janelas de NaCl (que estão a temperatura mais baixa) originando a reação que leva ao produto sólido. Em segundo, o gás poderia ter reagido com o material da própria cela (sílica), embora julgemos ser isto pouco provável e em terceiro, o mesmo poderia ocorrer com o material que constitui os anéis de borracha. Para verificar se a 1.^a hipótese era válida, procedemos ao aqueci-

Figura V-2.1.1 Espectro IV do BCl_3

- (a) Antes
(b) Após aquecimento*

*Condições do experimento

Pressão: 29 torr

Temperatura: 200,0 °C

Tempo de aquecimento: 1 hora

Cela de reação: pirex

Janelas: NaCl apoiadas em anéis de borracha

Aquecimento realizado em toda a extensão da cela

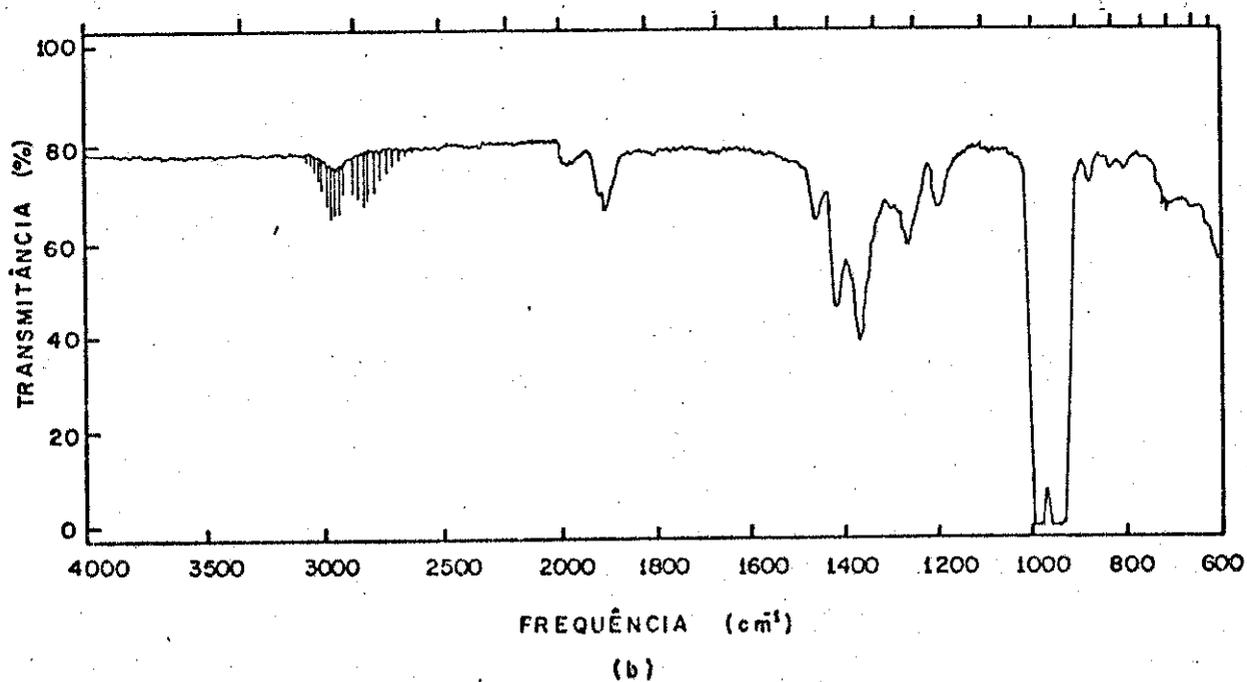
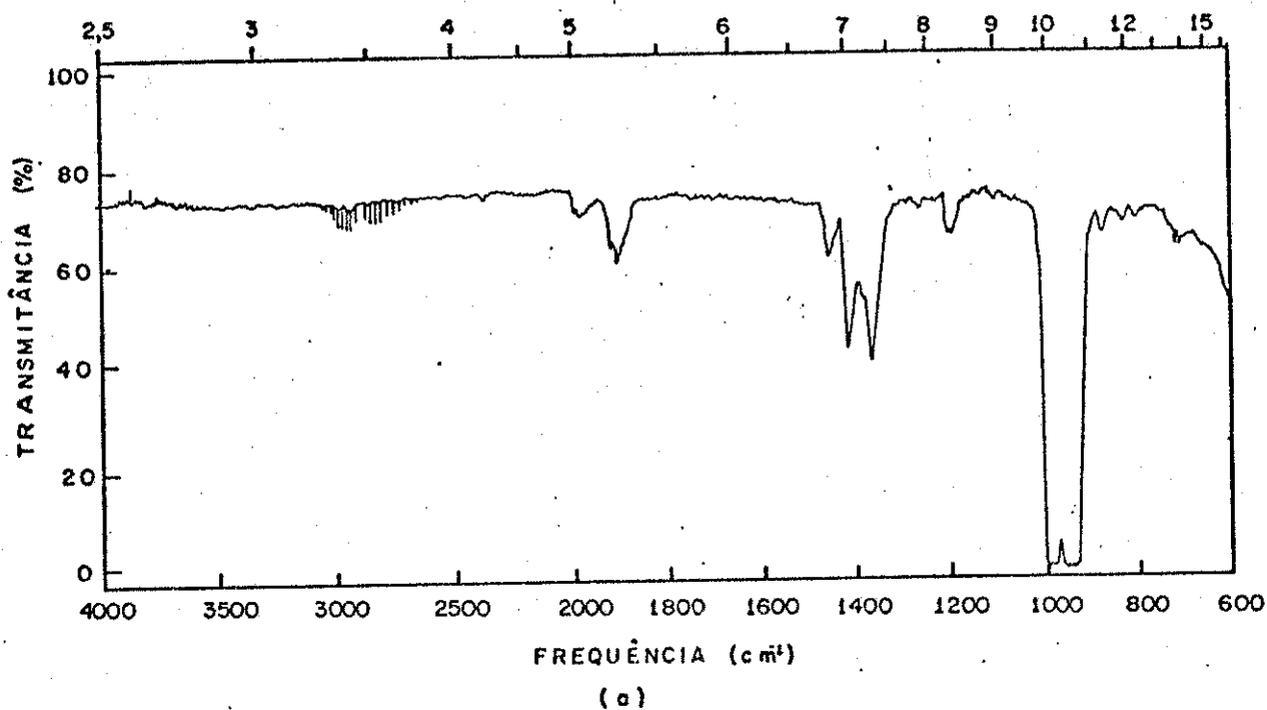
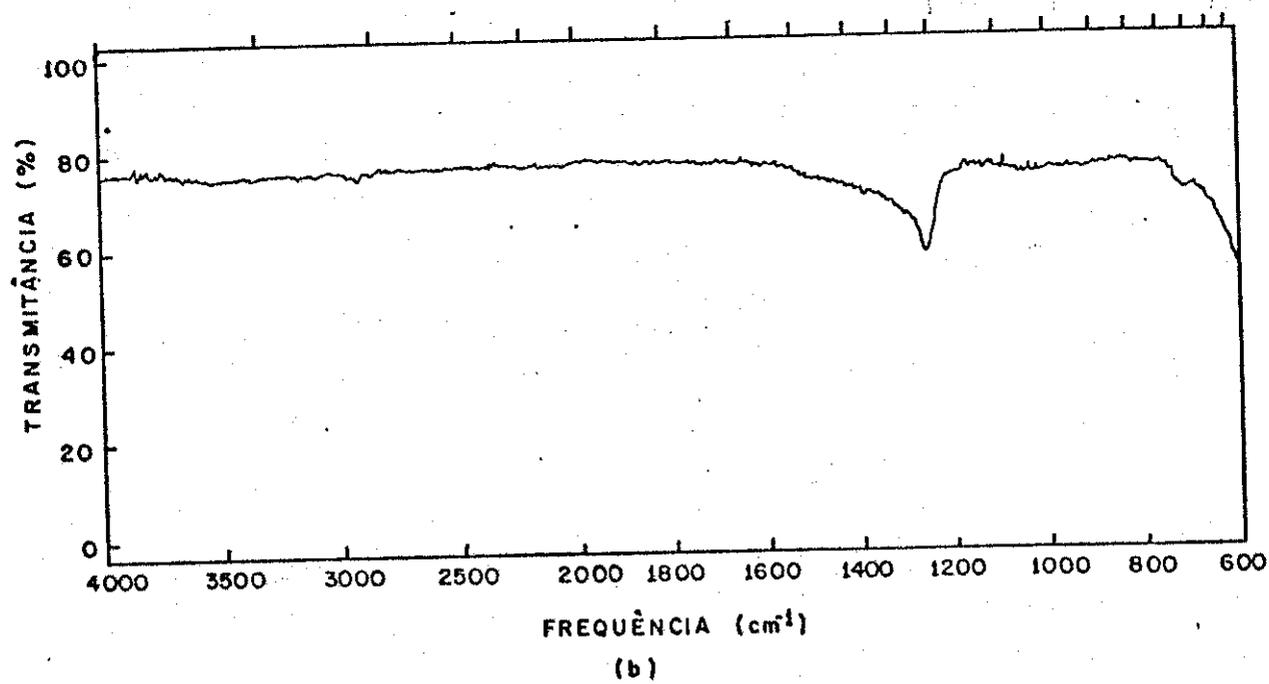
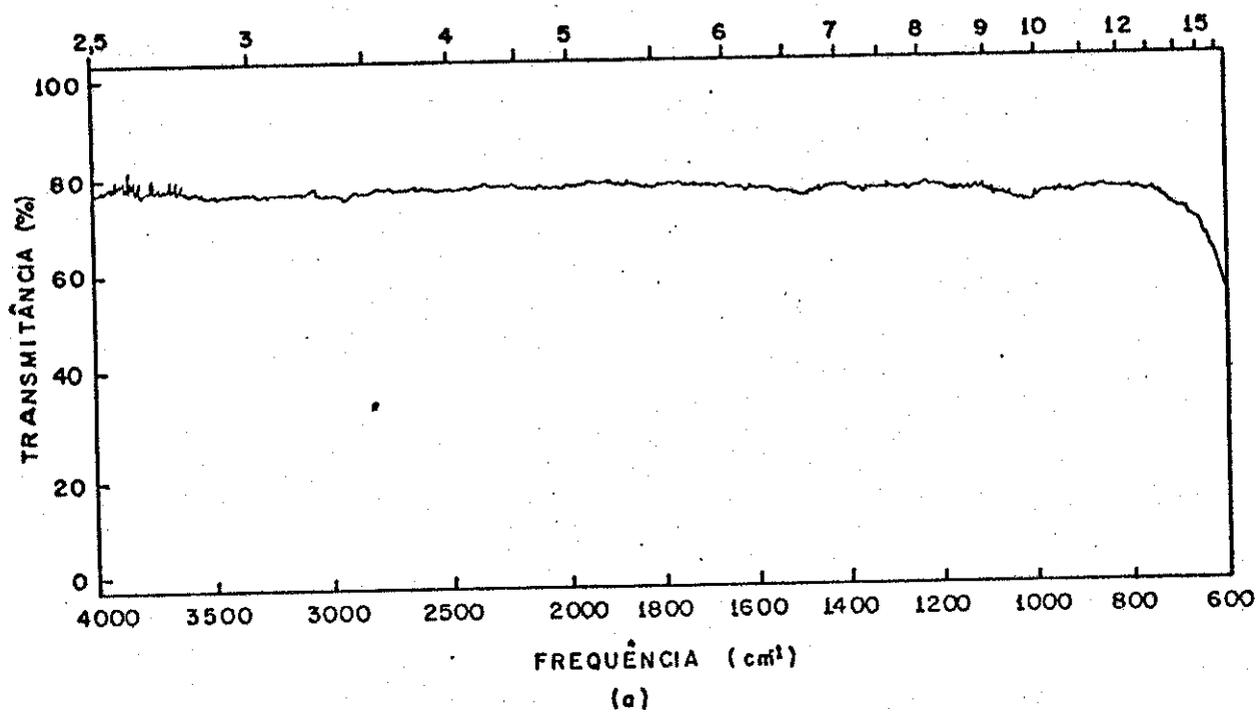


Figura V-2.1.2 Espectro IV da cela de reação evacuada a 30 mtorr durante 2 horas

(a) Antes

(b) Após conter o gás BCl_3 aquecido



mento de BCl_3 nas mesmas condições experimentais em uma cela que havia sido projetada para observação de luminescência e na qual o aquecimento era feito em apenas uma das extremidades de seu corpo maior, vedado com janelas de pirex, enquanto que as do corpo menor foram vedadas com janelas de NaCl . A Fig. V-2.1.3 nos mostra os espectros IV do gás BCl_3 antes (a) e após (b) o mesmo ter sido aquecido e a Fig. V-2.1.4 nos evidencia os espectros IV da cela de reação evacuada antes (a) e após (b) ter contido o sistema aquecido. Em ambas as Figuras observamos uma diminuta absorção em 1260 cm^{-1} . Este fato reforça nossa idéia de que estando a maior parte da cela de reação com as paredes frias, existe pequena condensação de BCl_3 nas janelas de NaCl o que diminui a intensidade das reações entre aquele gás e o material das mesmas. Apesar desta constatação experimental, havemos por bem investigar mais detalhadamente as influências da janela de NaCl . Para isto, construímos outra cela de reação com um tubo de pirex fechado em suas extremidades. Dada a impossibilidade, neste caso, de registrarmos espectros IV da própria cela de reação, procedemos ao espectro Raman (Fig. V-2.1.5) da cela evacuada antes (a) da mesma conter BCl_3 e após (b) este gás ter sido aquecido e transferido para uma ampola de vidro. Para tal, utilizamos a linha em 5145 \AA de um laser Ar^+ do Instituto de Física da Unicamp. Nenhuma diferença foi observada entre os dois espectros, o que nos mostra que não existe material polimérico adsorvido nas paredes da cela de reação. Posto que dispúnhamos, para espectrofotometria IV, apenas de janelas de NaCl , KBr e CsI , e devido ao fato de termos verificado em experimentos preliminares que as duas últimas reagiam fortemente com o gás BCl_3 (especialmente a de CsI) mesmo na ausência de irradiação, descargas ou aquecimento, optamos por realizar um outro experimento empregando o referido gás à pressão de 26 torr em uma cela de aço inox também equipada com janelas de NaCl e aquecendo-o a $100,0 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora. A Fig. V-2.1.6 nos mostra os espectros IV do gás aquecido (a) e da cela de reação (b) evacuada após conter o gás. Embora esta tenha sido confeccionada em aço inox 316 (e, então, por hipótese, resistente a substâncias corrosivas como BCl_3) observamos, nos espectros IV citados, novas absorções além daquela já mencionada em 1260 cm^{-1} e que são devidas a produtos gasosos (compare a Fig. V-2.1.3.(a) com a Fig. V-2.1.6.(a)) e sólidos (compare a Fig. V-2.1.2.(b) com a Fig. V-2.1.6.(b)) diferentes daqueles obtidos nos experimentos efetuados em celas de reação confeccionadas em pirex. Devido a este problema, optamos por prosseguir com os experimentos utilizando tão somente estas últimas. Entretanto, um fato novo veio modificar um pouco os rumos destes trabalhos, sendo responsável por uma investigação mais profunda destas reações térmicas. Em uma comunicação do laboratório de Los Alamos, Rockwood e Rabi-deau (50) observaram que enquanto misturas gasosas de BCl_3 e O_2 não eram afe-

Figura V-2.1.3 Espectro IV do BCl_3

- (a) Antes
(b) Após aquecimento*

*Condições do experimento .

Pressão: 28 torr

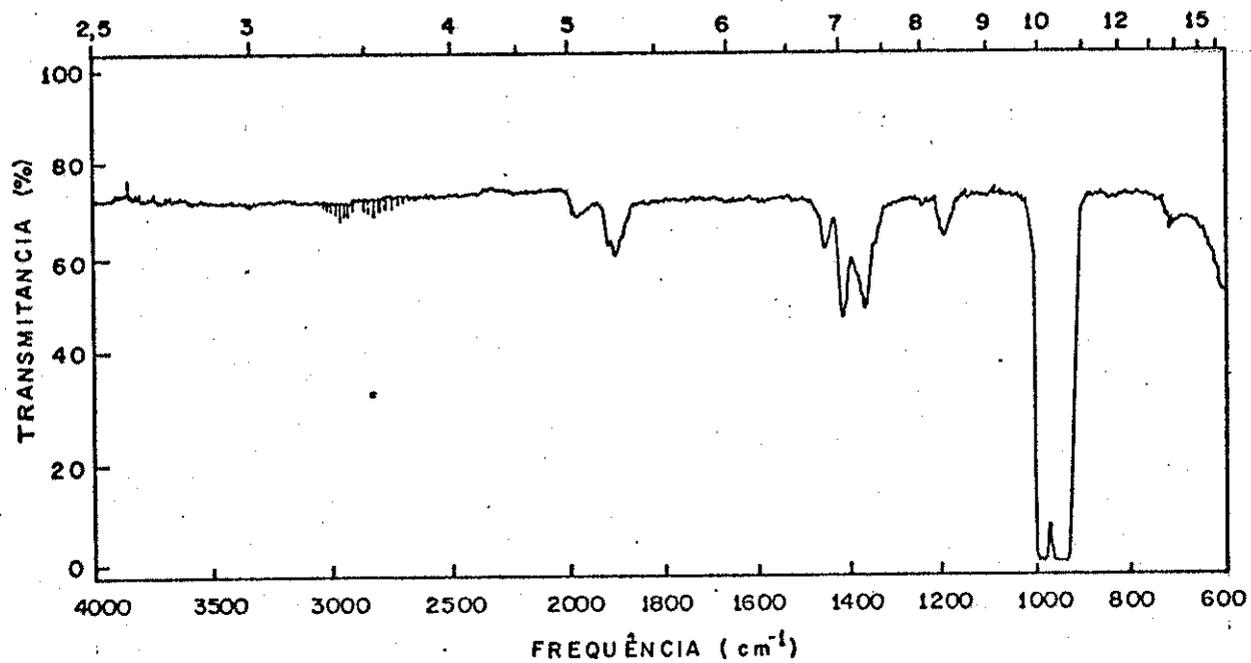
Temperatura: 200,0 °C

Tempo de aquecimento: 1 hora

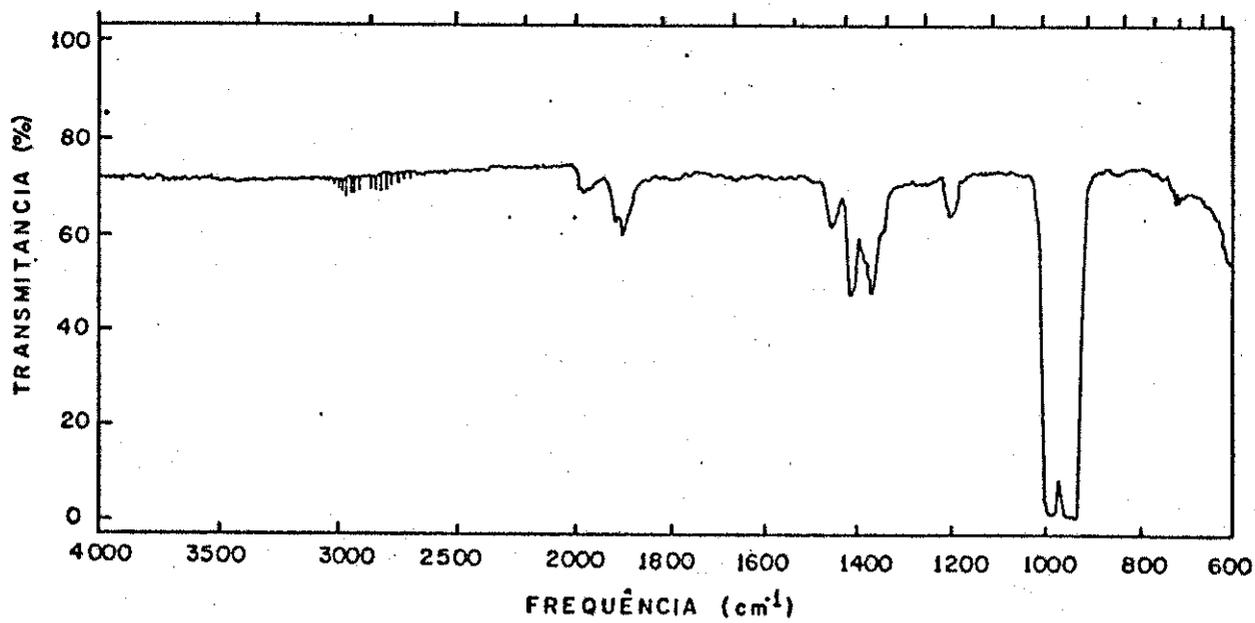
Cela de reação: pirex

Janelas: NaCl apoiada em anéis de borracha

Aquecimento realizado apenas em uma das extremidades da cela de reação



(a)

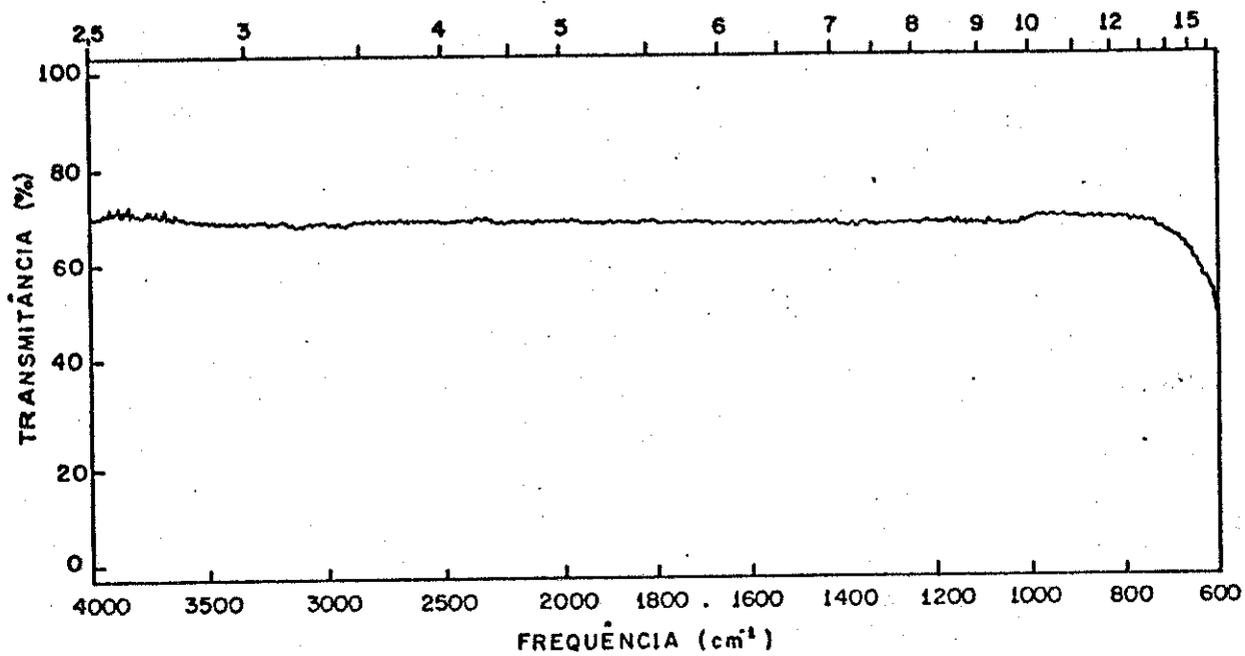


(b)

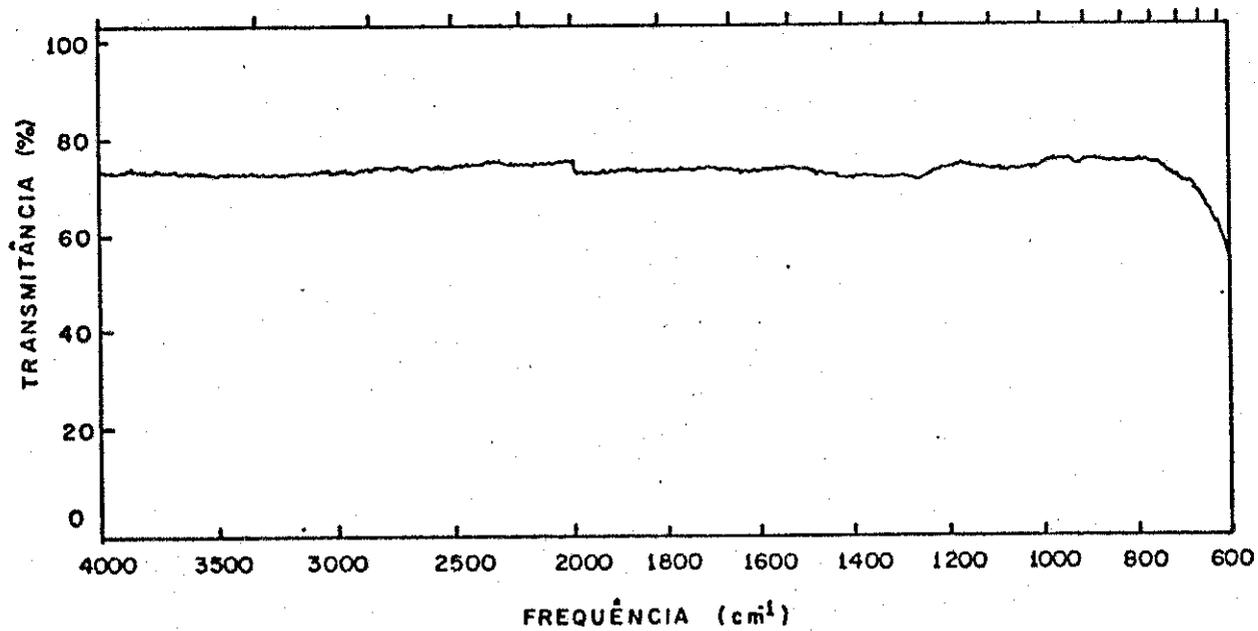
Figura V-2.1.4 Espectro IV da cela de reação evacuada a 30 mtorr durante 2 horas

(a) Antes

(b) Após conter o gás BCl_3 aquecido



(a)

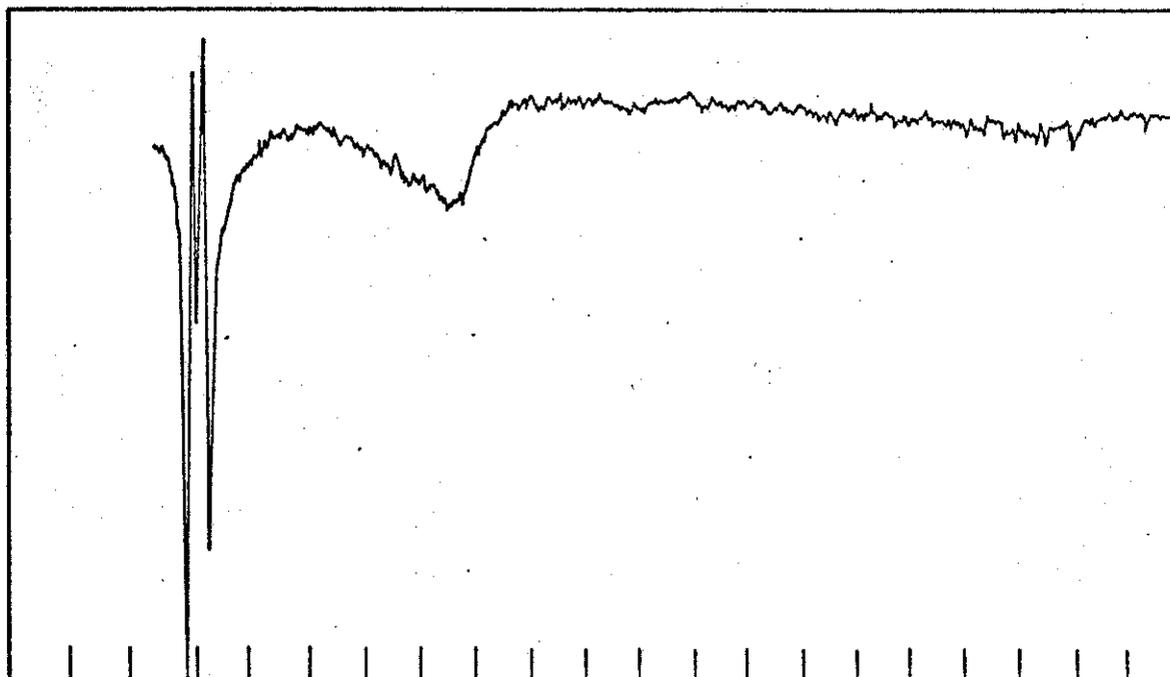


(b)

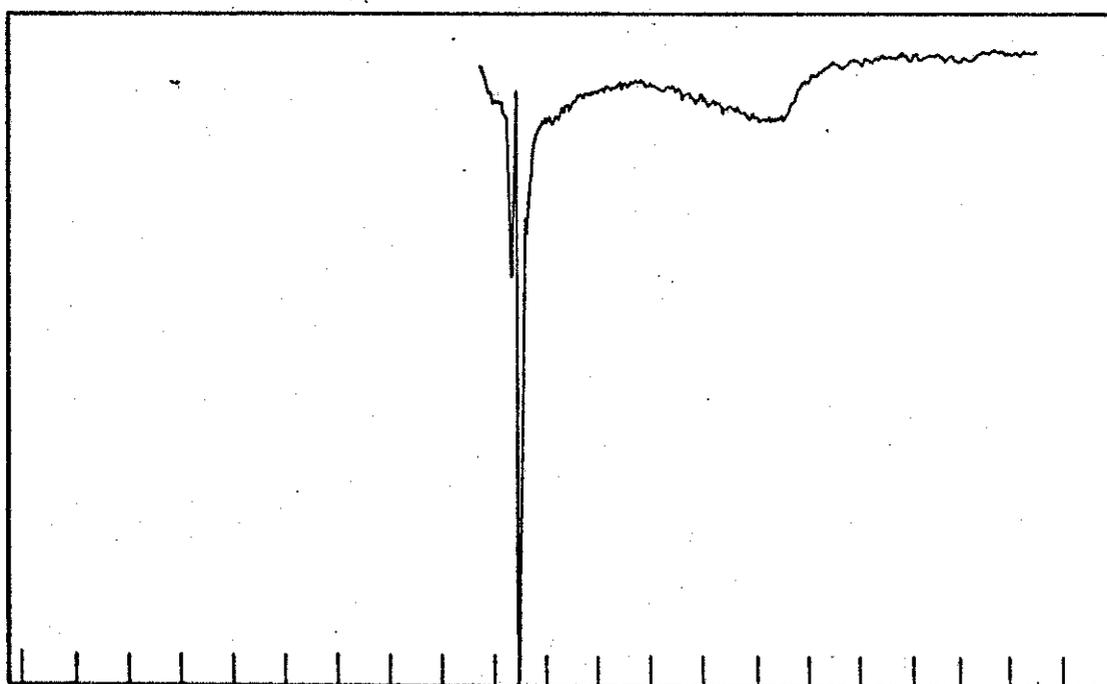
Figura V-2.1.5 Espectro Raman da cela de reação evacuada a 30 mtorr durante 2 horas

(a) Antes

(b) Após conter o gás BCl_3 aquecido



(a)



(b)

- Figura V-2.1.6 (a) Espectro IV do BCl_3 submetido ao aquecimento*
- (b) Espectro IV da cela de reação evacuada a 30 mtorr durante 2 horas após aquecimento do gás BCl_3

*Condições do experimento

Pressão: 26 torr

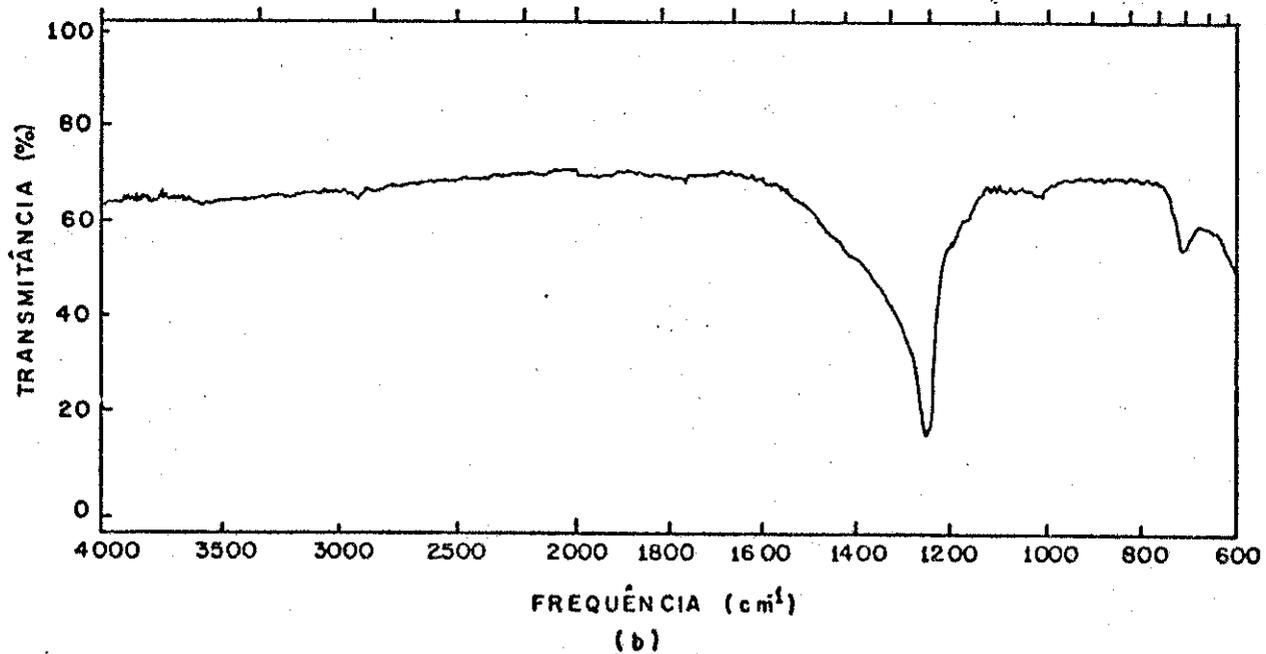
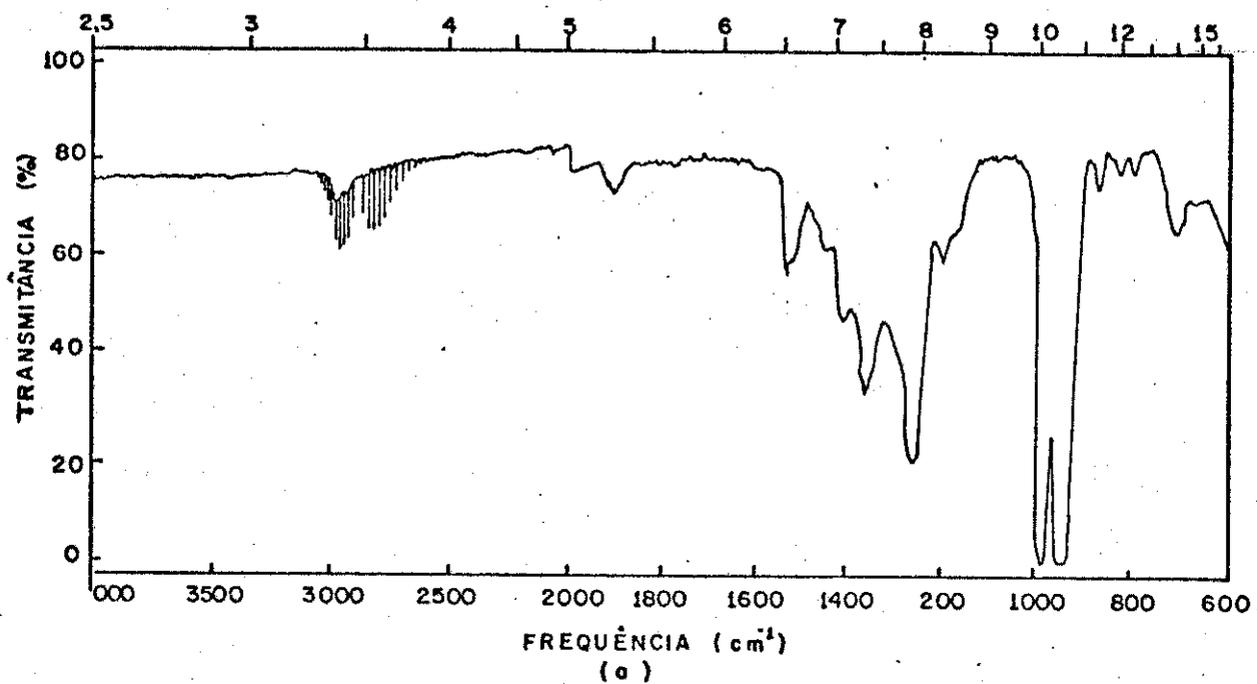
Temperatura: 100,0 °C

Tempo de aquecimento: 1 hora

Cela de reação: aço inox

Janelas: NaCl apoiadas em anéis de borracha

Aquecimento realizado em toda a extensão da cela



tadas pela radiação infravermelha correspondente à linha P(20) de um laser CO_2 pulsado (com densidade de potência igual a 10^5 W/cm^2), a fotólise de uma mistura $\text{BCl}_3 + \text{O}_2$ (1/2) à pressão de 9 torr, com apenas 3 pulsos de radiação UV era suficiente para dar origem a dois produtos. Um deles, gasoso, foi identificado pelos autores como sendo $(\text{BOCl})_3$ e outro, sólido, que exibe uma forte absorção em 1260 cm^{-1} poderia resultar, segundo aqueles pesquisadores, de uma reação entre $(\text{BOCl})_3$ e água adsorvida internamente às paredes da cela de reação. Convém dizer que esta era confeccionada em bronze e equipada com janelas de KCl. É bem verdade que a formação de um sólido durante a fotólise UV de misturas entre BCl_3 e O_2 já havia sido detectada em 1965 por Knowles e Buchanan (51), os quais identificaram o produto obtido como B_2O_3 , proveniente da instabilidade de $(\text{BOCl})_3$ à temperatura ambiente. Outro fato interessante notado por Rockwood e Rabideau (50) - se refere à ausência de qualquer alteração em BCl_3 puro fotolisado com radiação UV durante 1 hora, o que os levou a crer que o produto obtido na fotólise anterior dever-se-ia a reações que envolvessem a espécie $(\text{BOCl})_3$. A pergunta natural que surge neste ponto é: como explicar o aparecimento desse pretense produto em nossos trabalhos se os sistemas reagentes por nós utilizados não contêm oxigênio? Evidentemente, como já havíamos checado as possibilidades de reação de BCl_3 com janelas de NaCl e com outros materiais com os que o gás entra em contato, nossa primeira providência foi induzir reações térmicas entre BCl_3 e O_2 para compararmos os resultados com aqueles obtidos pelos autores citados. Trataremos disto na próxima seção.

2.2. Efeitos de aquecimento em misturas gasosas de BCl_3 e O_2 à composição 1/1

Tendo em vista a discussão realizada na secção anterior, procedemos ao aquecimento de uma mistura de BCl_3 e O_2 (1/1), à pressão de 56 torr, durante 1 hora, à temperatura de $200,0^\circ\text{C}$ em uma cela de pirex equipada com janelas de NaCl e aquecida em toda a sua extensão. O espectro IV (Fig. V-2.2.1) do sistema reagente antes (a) e após (b) o mesmo ter sido aquecido nos revela a formação do produto sólido observado nos experimentos descritos na secção precedente, ao lado de outros produtos, como HCl (cuja absorção sofre um aumento significativo em suas intensidades) e CO, cujas bandas de absorção já foram apresentadas em discussões anteriores. A Fig. III-3.2.4. (a) nos mostra o espectro IV desta última substância (evidentemente em escala expandida) que absorve na região entre 2000 e 2300 cm^{-1} e a Fig. V-2.2.2 nos dá o espectro da cela de reação evacuada após a remoção dos reagentes. Enquanto que a explicação para o surgimento de HCl é a mesma fornecida na secção anterior, ou seja, tal produto, juntamente com o sólido adsorvido nas janelas, provém de reações envolvendo BCl_3 condensado nas mesmas, as quais se encontram a temperaturas mais baixas que o restante da cela, CO e, possivelmente, outros produtos originam-se de reações entre O_2 e o material advindo da decomposição, embora pequena, dos anéis de borracha que servem de apoio às janelas. A exceção de HCl e de CO não nos demos ao trabalho de identificar os demais produtos de reação, pois que o experimento pretende apenas constatar se ocorre a formação de um composto que absorve na região de 1260 cm^{-1} , o que de fato se verifica. Em verdade, embora pequena, a decomposição dos anéis de borracha constitui-se no motivo pelo qual não pudemos empregar, nas reações com aquecimento, temperaturas superiores a $200,0^\circ\text{C}$, mesmo porque a vedação das celas de reação com janelas de NaCl cimentadas com gliptal não surtiu bons resultados.

Figura V-2.2.1 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{O}_2$

(a) Antes

(b) Após aquecimento*

*Condições do experimento

Composição da mistura: 1/1

Pressão total: 56 torr

Temperatura: 200,0 °C

Tempo de aquecimento: 1 hora

Cela de reação: pirex

Janelas: NaCl apoiadas em anéis de borracha

Aquecimento realizado em toda a extensão da cela

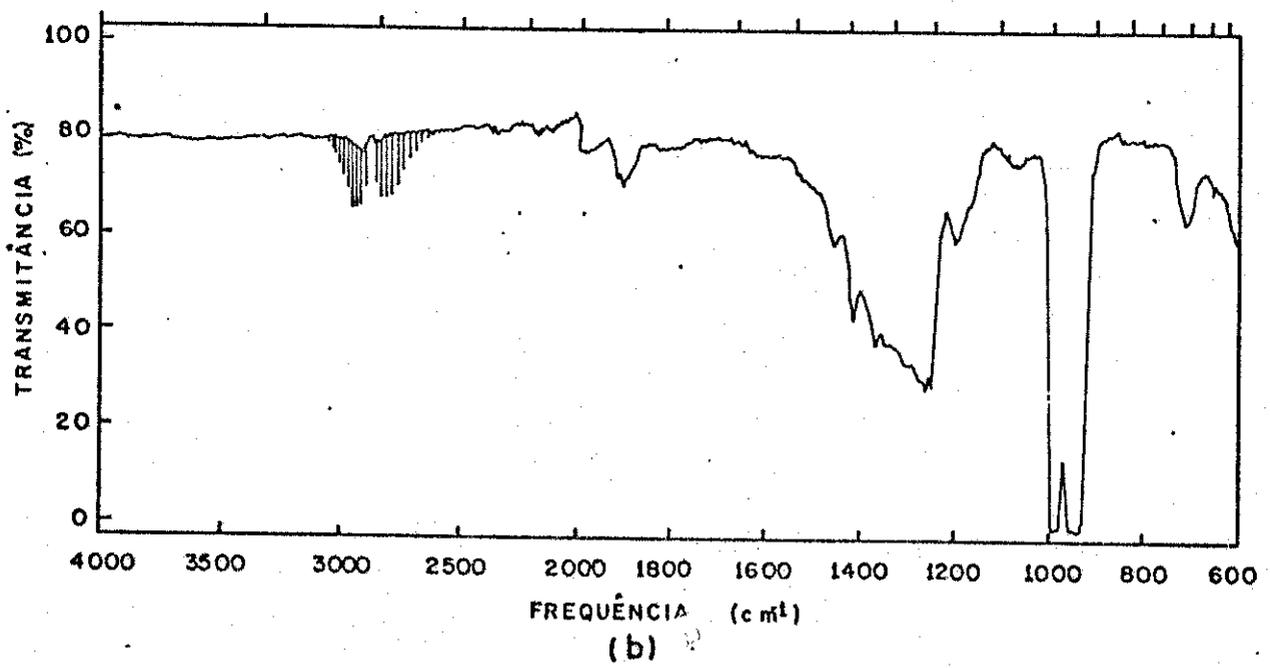
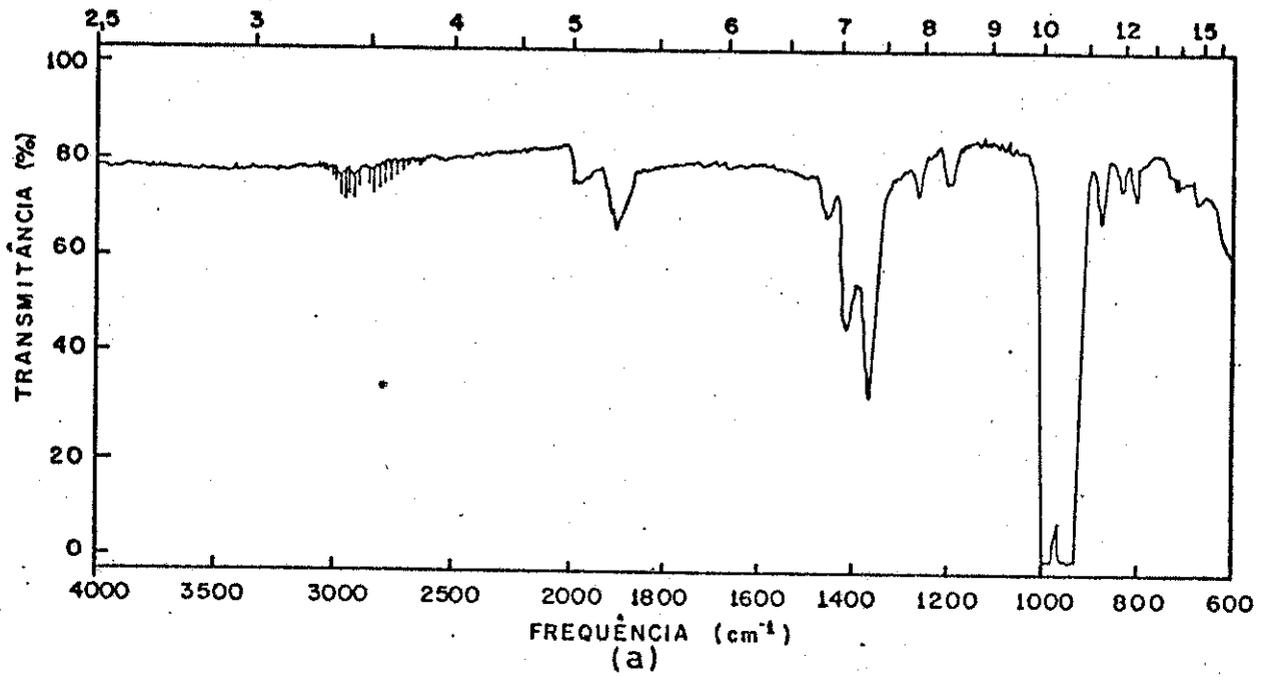
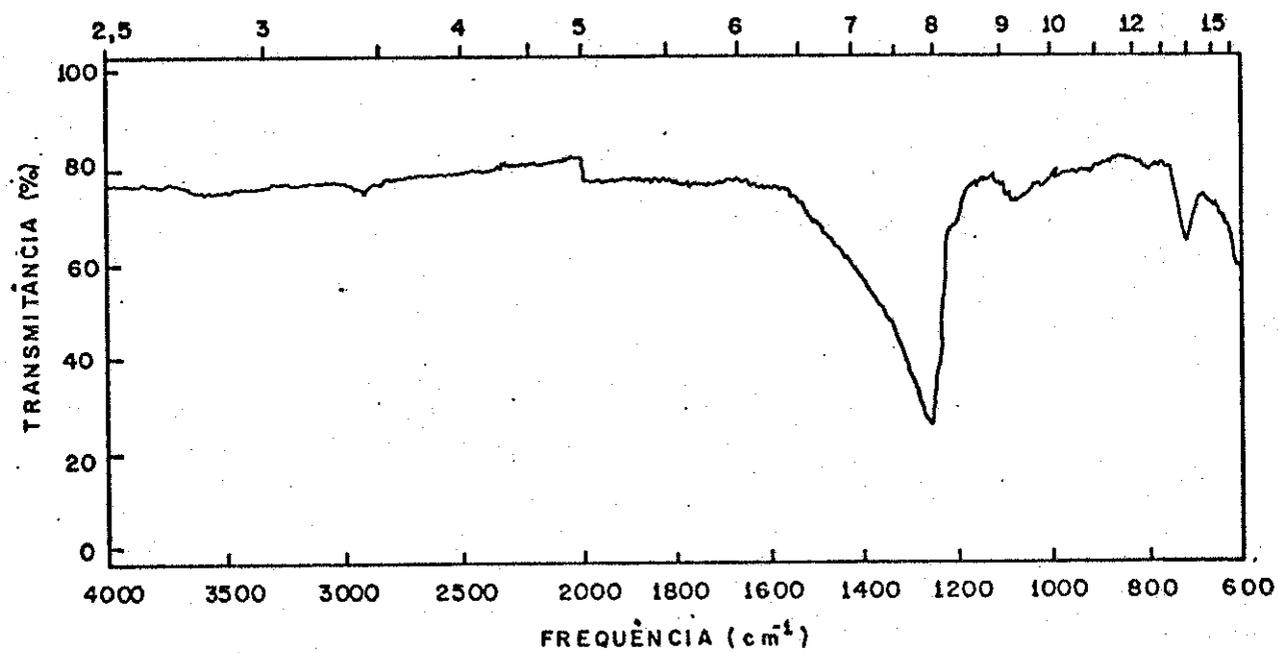


Figura V-2.2.2 Espectro IV da cela de reação evacuada a 30 mtorr durante 2 horas após conter a mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{O}_2$ aquecida



2.3. Efeitos de aquecimento em misturas gasosas de BCl_3 e C_2H_4 à composição 1/1

Inicialmente, os gases BCl_3 e C_2H_4 , misturados em proporção 1/1 e à pressão total de 58 torr, foram utilizados em três diferentes experimentos com relação à temperatura. Antes de cada um deles, registramos espectros IV da cela de reação evacuada para nos certificarmos de que as janelas da mesma não continham impurezas em concentrações tais que pudessem interferir nas reações pretendidas. Daquelas, a mais importante é a água que, em quantidades pequenas, desempenha o papel de co-catalisador em reações térmicas em que BCl_3 funciona como catalisador, acarretando a polimerização de compostos orgânicos olefínicos. A cela de reação recebeu, a seguir, a mistura gasosa, quando, então, registramos espectros IV da mesma para detectarmos possíveis reações térmicas induzidas pela temperatura ambiente ou por aquela mais elevada em que se encontra a câmara do espectrofotômetro IV-180. Não tendo sido constatada nenhuma alteração no sistema reagente por um período de até 24 horas, procedemos ao seu aquecimento, primeiramente a 100,0 °C durante um período total, mas intermitente, de 5 horas. Depois, com outra mistura idêntica à acima, mantivemos constante aquela temperatura deixando, porém, que o aquecimento se prolongasse por 61 horas e, depois, uma terceira mistura gasosa idêntica às anteriores foi aquecida, agora, a 200,0 °C, também durante 16 horas. Ao término de cada um destes trabalhos, o conteúdo da cela de reação foi transferido e armazenado em um frasco de pirex para posterior análise por espectrometria de massas e registrados espectros IV da cela evacuada. Estes, que nos permitem verificar se houve, durante o aquecimento, formação de substâncias sólidas e/ou líquidas que permanecem adsorvidas nas paredes e janelas da cela de reação foram cruciais na análise dos resultados apresentados a seguir.

1) Aquecimento intermitente da mistura gasosa a 100,0 °C durante 5 horas.

A Fig. V-2.3.1 nos mostra uma comparação entre os espectros IV da mistura gasosa, à pressão de 58 torr, antes (a) e após (b) a mesma ter sido aquecida. A principal diferença entre ambos reside num aumento da absorção em 1260 cm^{-1} , a qual pode ser devida a um produto radicalmente diverso daqueles obtidos nas reações induzidas por lasers e por descargas elétricas. Reiniciamos o aquecimento que foi interrompido após 2 horas e registramos novo espectro IV (Fig. V-2.3.2.(a)) que não exhibe diferenças acentuadas em relação ao anterior, exceto no que se refere a um aumento, ainda maior, da aquela absorção. O reaquecimento após mais 2 horas (totalizando, portanto, 5 horas de reação) não produz alterações profundas na mistura reagente, exceto aquela já mencionada, como pode ser observado no espectro IV (Fig.

Figura V-2.3.1 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$

(a) Antes

(b) Após aquecimento *

*Condições do experimento

Composição da mistura: 1/1

Pressão total: 58 torr

Temperatura: 100,0 °C

Cela de reação: pirex

Janelas: NaCl apoiadas em anéis de borracha

Aquecimento realizado em toda a extensão da cela

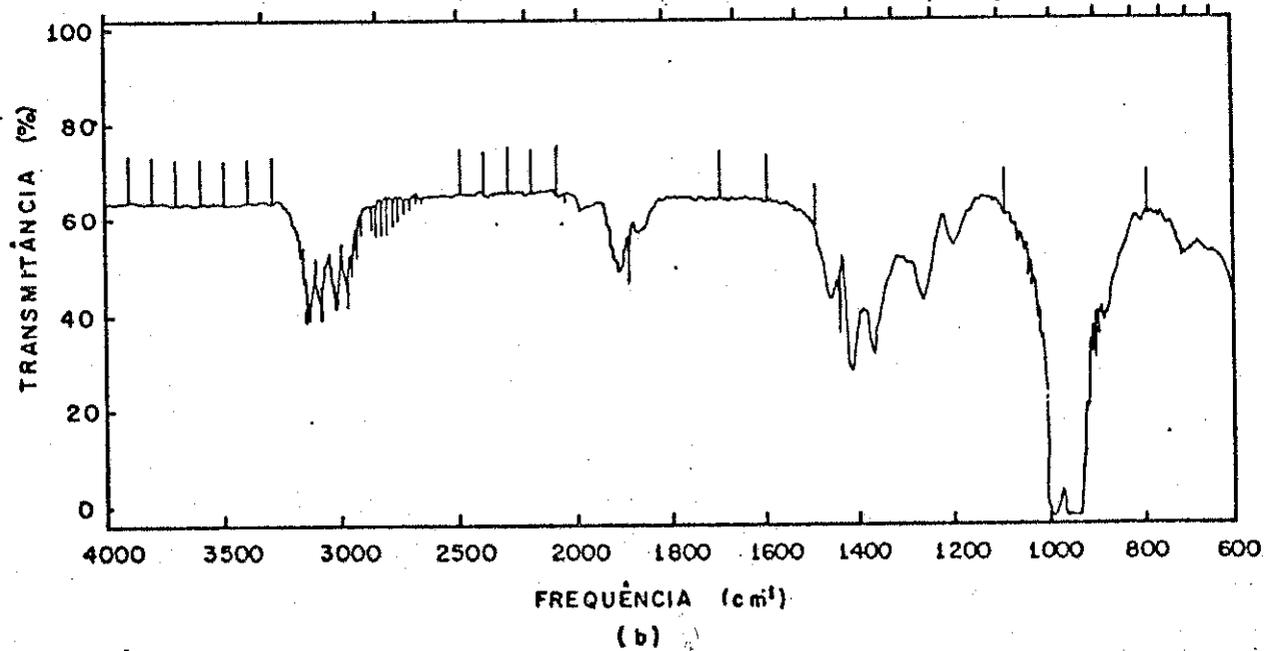
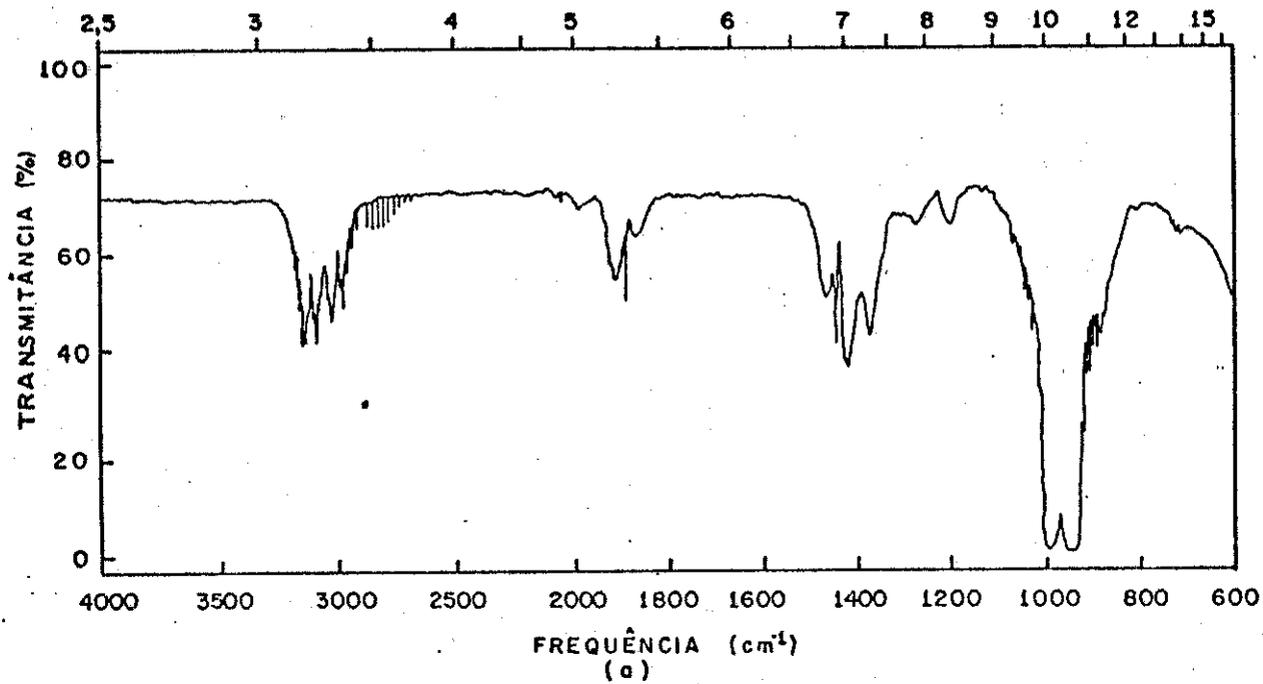


Figura V-2.3.2 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$

- (a) Após 3 horas de aquecimento *
- (b) Após 5 horas de aquecimento *

*Condições do experimento

Composição da mistura: 1/1

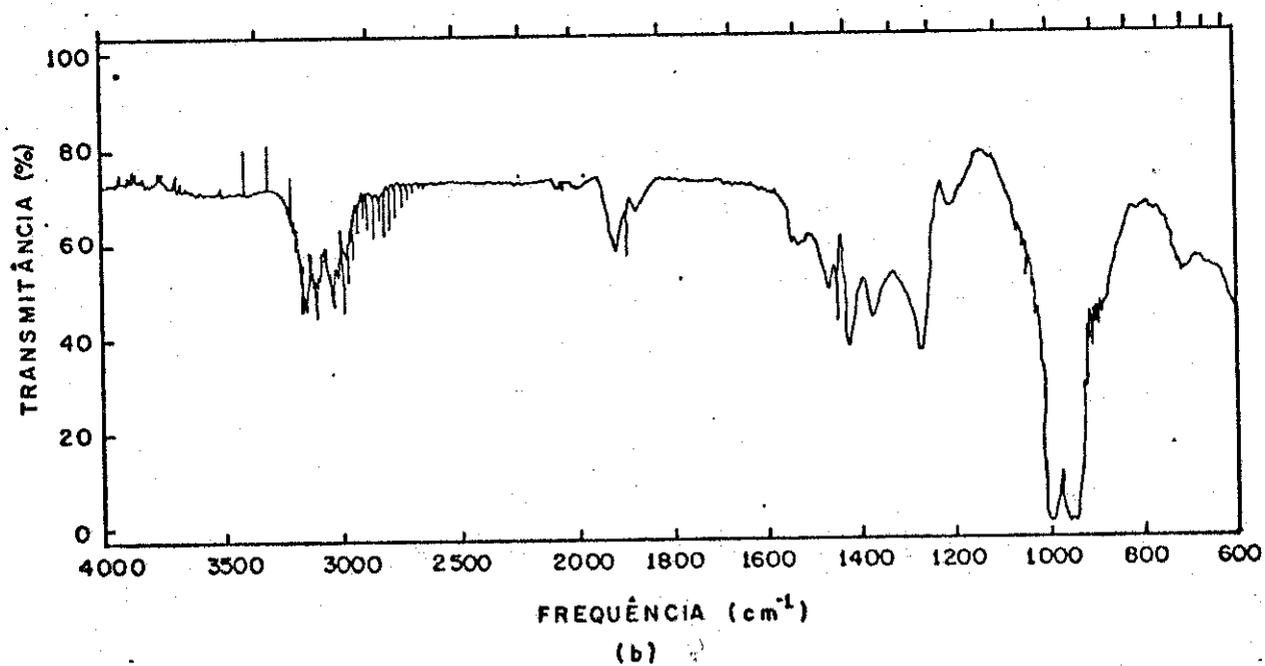
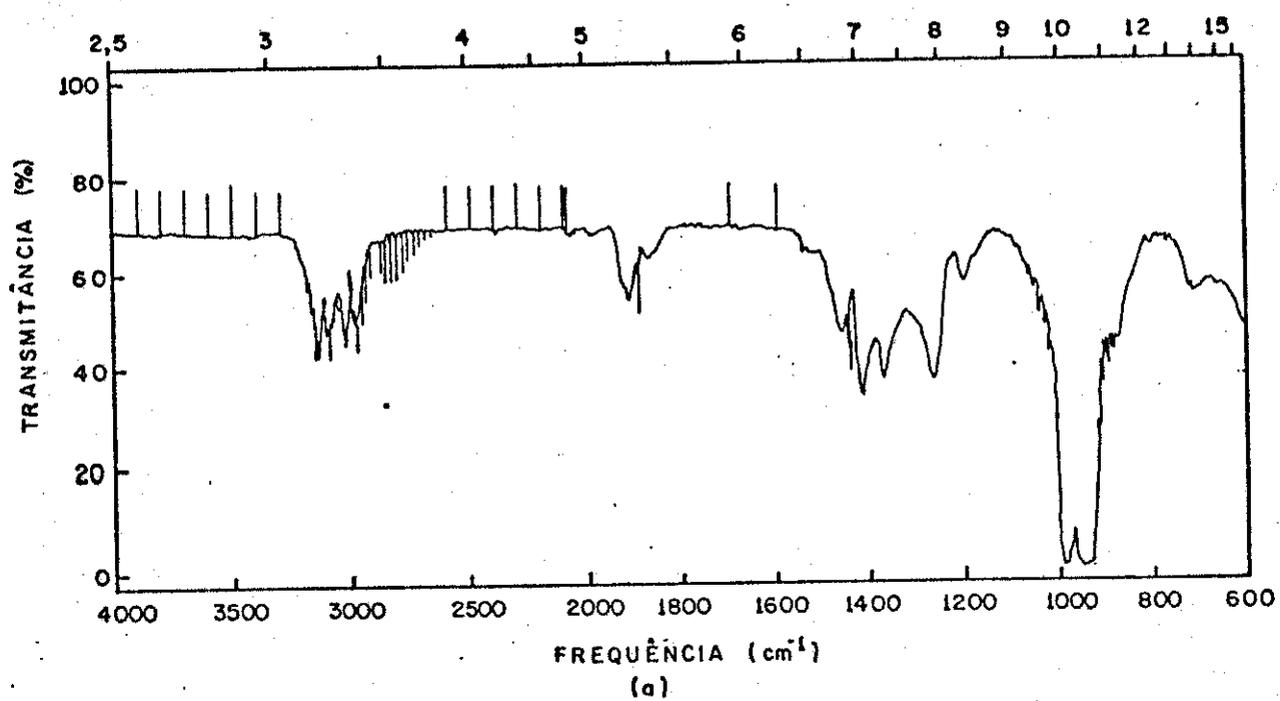
Pressão total: 58 torr

Temperatura: 100,0 °C

Cela de reação: pirex

Janelas: NaCl apoiadas em anéis de borracha

Aquecimento realizado em toda a extensão da cela

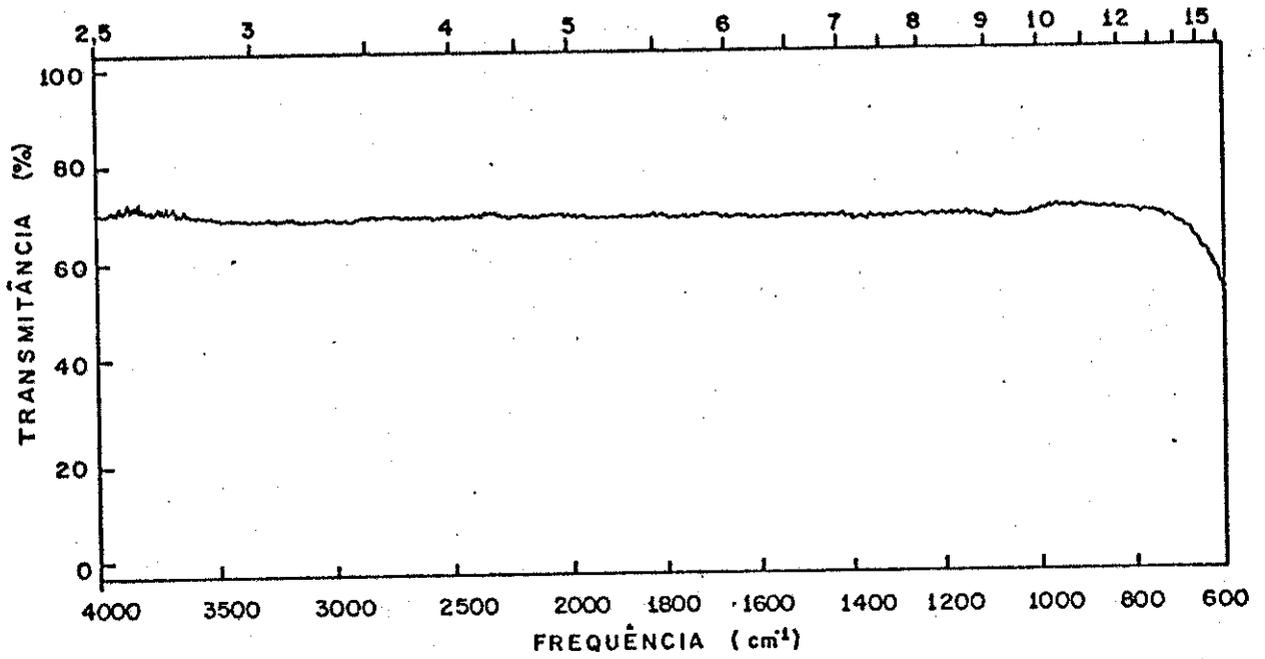


V-2.3.2.(b)) correspondente. A mistura gasosa foi transferida e armazenada em um recipiente de pirex e a cela evacuada a 25 mtorr durante 2 horas. Embora tivéssemos notado que, macroscopicamente, as janelas da mesma se apresentavam sem nenhuma alteração visível, registramos o espectro IV (Fig. V-2.3.3.(b)) da cela evacuada após ela ter contido a mistura reagente. Este nos evidencia a formação de um produto sólido que permanece adsorvido à face interna das paredes e janelas do vaso de reação e que é o responsável pelo aparecimento de duas novas absorções, uma delas em 1260 cm^{-1} e outra em 700 cm^{-1} inexistentes no espectro IV (Fig. V-2.3.3.(a)) da cela evacuada antes que recebesse o sistema reagente. Tendo em vista, neste experimento, a formação de uma substância não identificada e não observada durante a fotoquímica com radiação de laser e mesmo com descargas elétricas, havemos por bem estender estes trabalhos mantendo inalteradas as condições experimentais, exceto a que se refere ao tempo de aquecimento, neste caso prolongado por 16 horas. Os espectros IV (Fig. V-2.3.4) da mistura gasosa aquecida (a) e da cela (b) que a continha, evacuada a 25 mtorr durante 2 horas, reproduzem os resultados anteriores. Consciente das limitações da espectrometria de massas como técnica de análise em nossos trabalhos, resolvemos aplicá-la à mistura gasosa em questão na esperança de que ela nos proporcionasse suporte adicional à identificação dos produtos. O espectro de massa (Fig. V-2.3.5) obtido não exhibe picos correspondentes a nenhuma nova substância, como pode ser constatado na Tab. V-2.3.1 onde são sugeridas identidades para algumas espécies presentes no sistema aquecido. Com outra mistura, idêntica às anteriores, realizamos um aquecimento a $200,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 16 horas. Os espectros IV (Fig. V-2.3.6) dos gases antes (a) e após (b) o aquecimento e da cela evacuada (c) nos mostram, como esperávamos, o mesmo produto já observado, embora em maior quantidade. Baseados apenas nos espectros IV não pudemos atribuir a absorção em 1260 cm^{-1} a um único produto e nem identificá-la, embora haja grande semelhança entre o contorno da banda de absorção mencionada e aquele observado nos espectros IV de polímeros. Resolvemos neste ponto forçar um pouco as reações térmicas até então não observadas entre BCl_3 e C_2H_4 (pois a absorção em 1260 cm^{-1} , como vimos, aparece também durante o aquecimento de BCl_3 puro). Para tal, empregamos uma cela cujas extremidades foram fechadas com pirex (o que evita a formação do produto que absorve em 1260 cm^{-1}) preenchida com uma mistura de BCl_3 e C_2H_4 (1/1) à pressão total de 53 torr e aquecida durante 1 hora, em um experimento, e durante 5 horas em outro, à temperaturas entre $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. O espectro IV (Fig. V-2.3.7) da mistura gasosa aquecida durante 1 hora (a) e durante 5 horas (b) nos mostra o aparecimento de 3 novas bandas de absorção: em $\approx 720\text{ cm}^{-1}$, em $\approx 670\text{ cm}^{-1}$ e

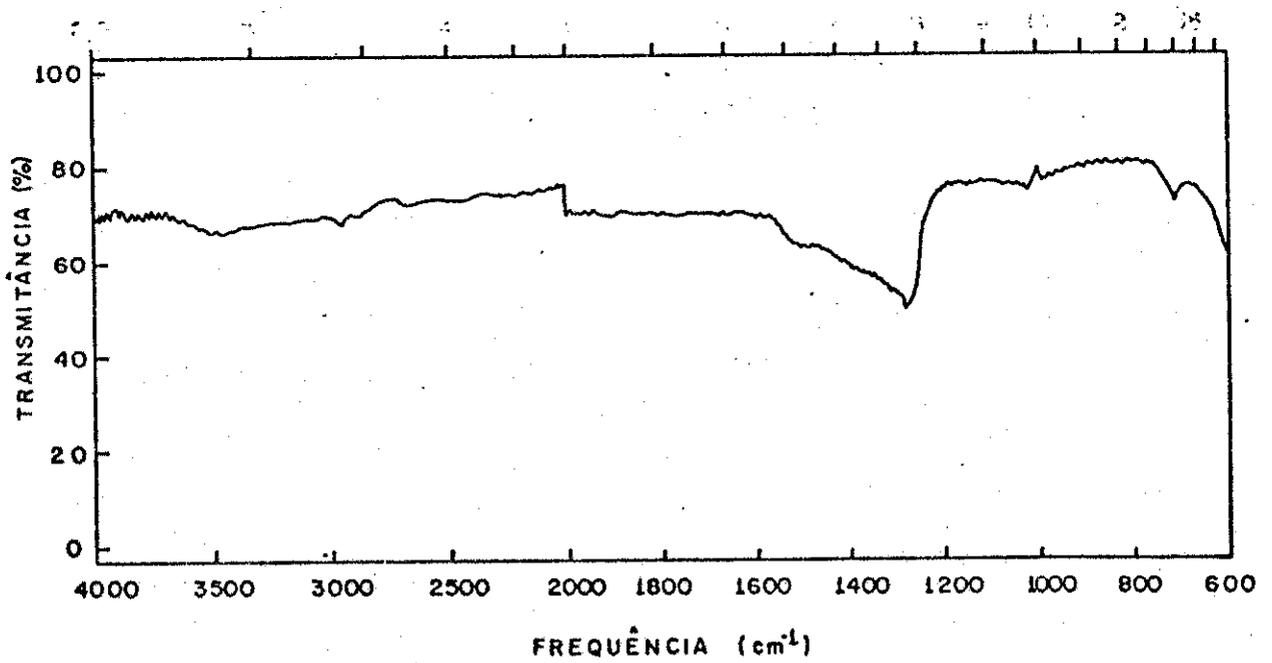
Figura V-2.3.3 Espectro IV da cela de reação evacuada a 25 mtorr durante 2 horas

(a) Antes

(b) Após conter a mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ aquecida a $100,0\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas



(c)



(b)

- Figura V-2.3.4 (a) Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ submetida ao aquecimento*
- (b) Espectro IV da cela de reação evacuada a 25 mtorr durante 2 horas, após conter a mistura gasosa aquecida

*Condições do experimento

Composição da mistura: 1/1

Pressão total: 58 torr

Temperatura: 100,0 °C

Tempo de aquecimento: 16 horas

Cela de reação: pìrex

Janelas: NaCl apoiadas em anéis de borracha

Aquecimento realizado em toda a extensão da cela

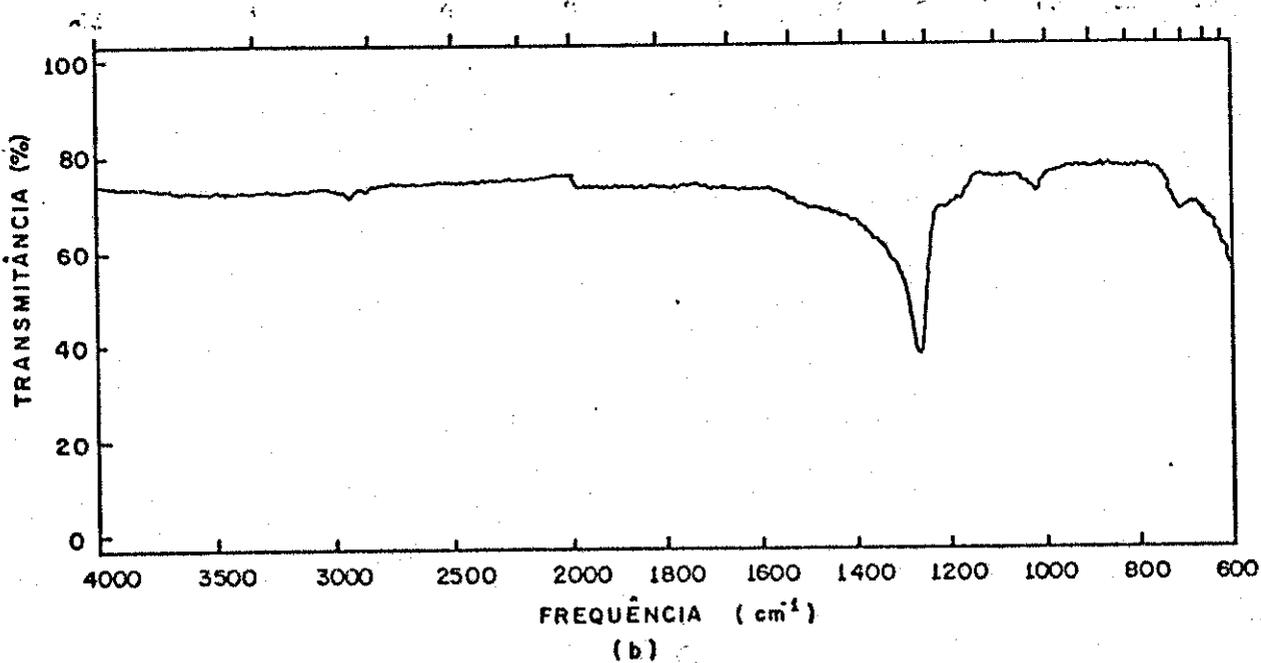
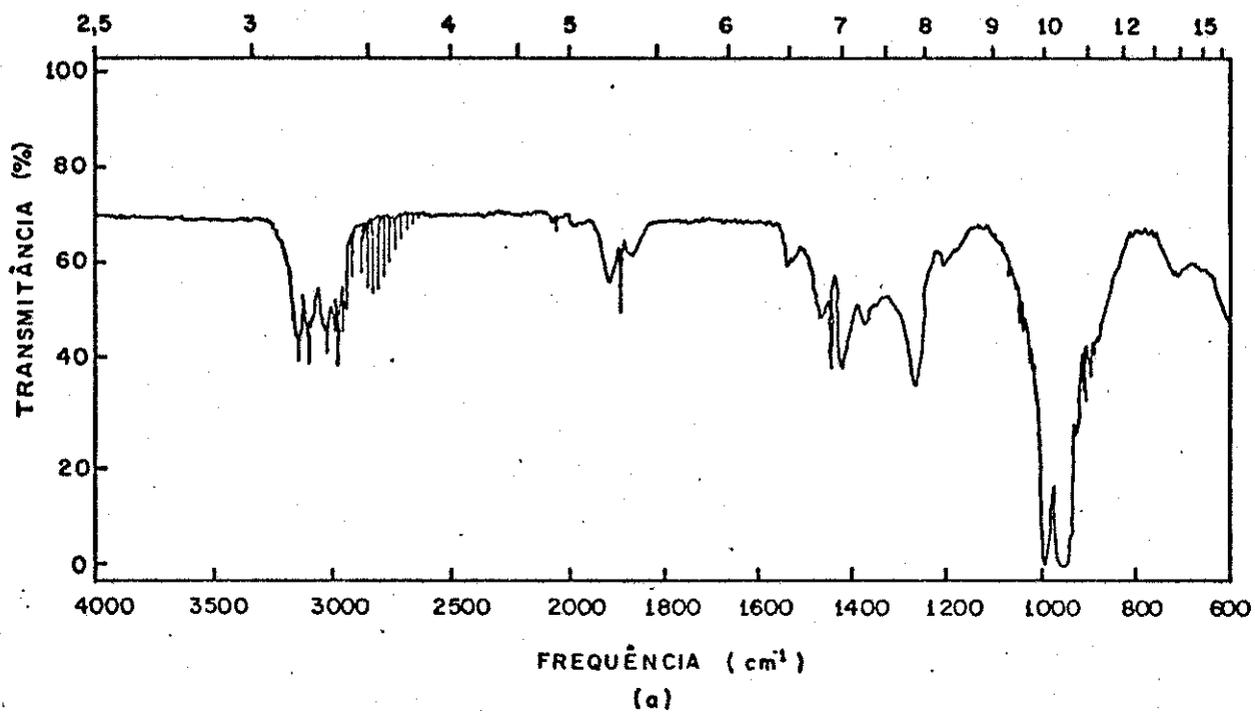


Figura V-2.3.5 Espectro de massa da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ submetida ao aquecimento*

*Condições do experimento

Composição da mistura: 1/1

Pressão total: 58 torr

Temperatura: 100,0 °C

Tempo de aquecimento: 16 horas

Cela de reação: pirex

Janelas: NaCl apoiadas em anéis de borracha

Aquecimento realizado em toda a extensão da cela

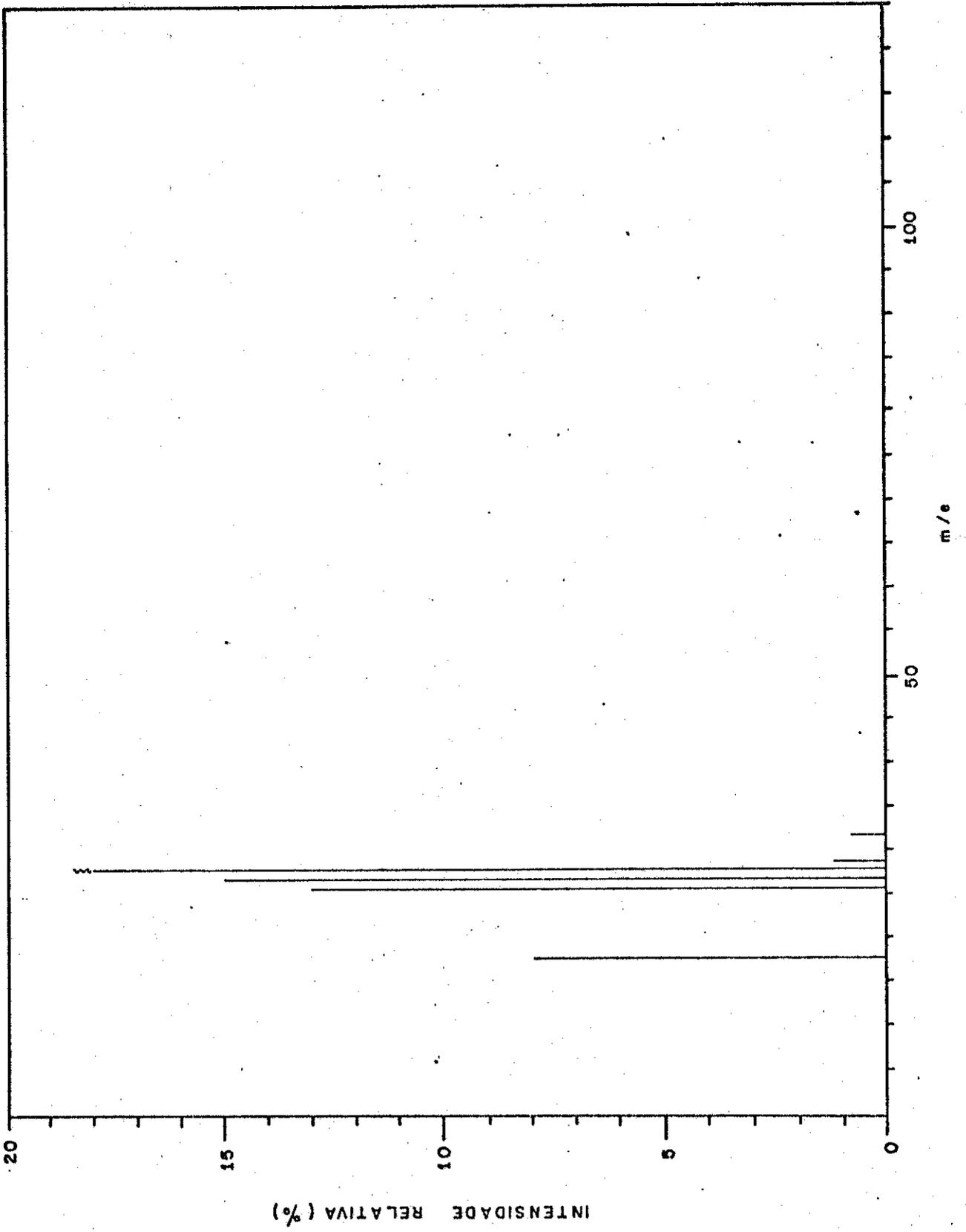


Tabela V-2.3.1 Identificação proposta para algumas espécies presentes durante a espectrometria de massas da mistura $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$, à pressão de 58 torr, submetida ao aquecimento a $100,0^\circ\text{C}$ durante 16 horas em toda a extensão da cela de pirex equipada com janelas de NaCl

m/e	espécie
18	H_2O^+
26	C_2H_2^+
27	C_2H_3^+
28	C_2H_4^+ , N_2^+ , CO^+
29	C_2H_5^+
32	O_2^+

Figura V-2.3.6 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$

- (a) Antes
- (b) Após aquecimento*
- (c) Espectro IV da cela de reação evacuada a 25 mtorr durante 2 horas após conter a mistura aquecida

*Condições do experimento

Composição da mistura: 1/1

Pressão total: 58 torr

Temperatura: 200,0 °C

Tempo de aquecimento: 16 horas

Cela de reação: pìrex

Janelas: NaCl apoiadas em anéis de borracha

Aquecimento realizado em toda a extensão da cela

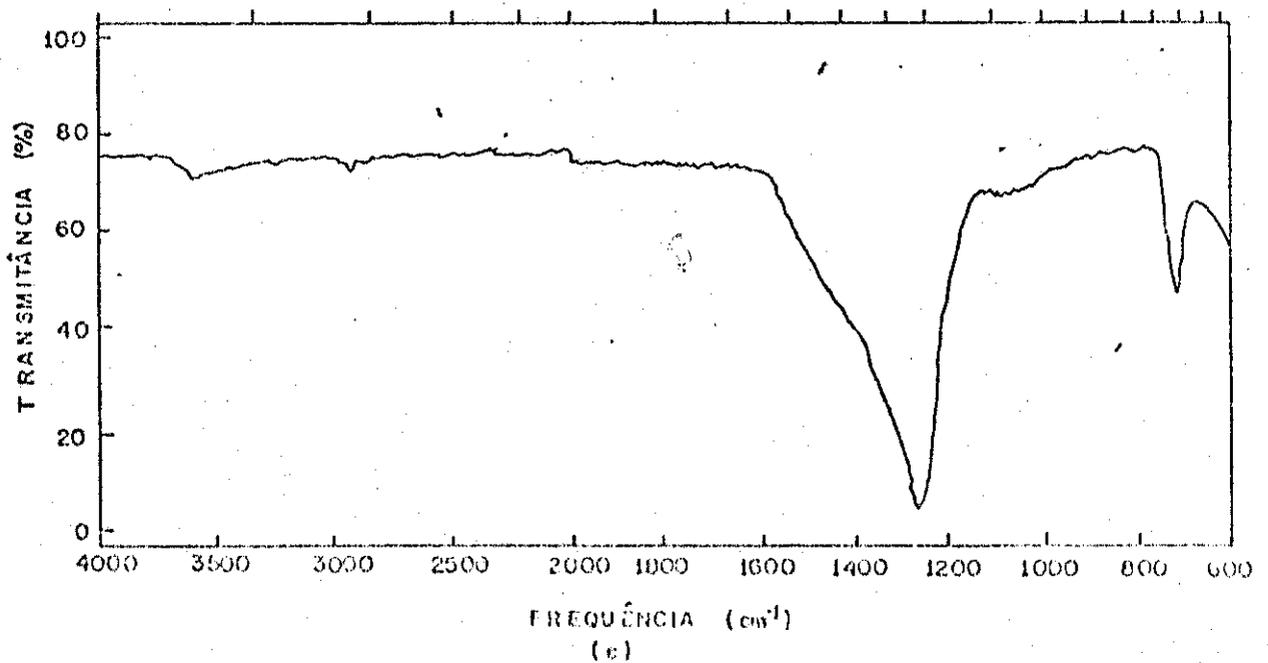
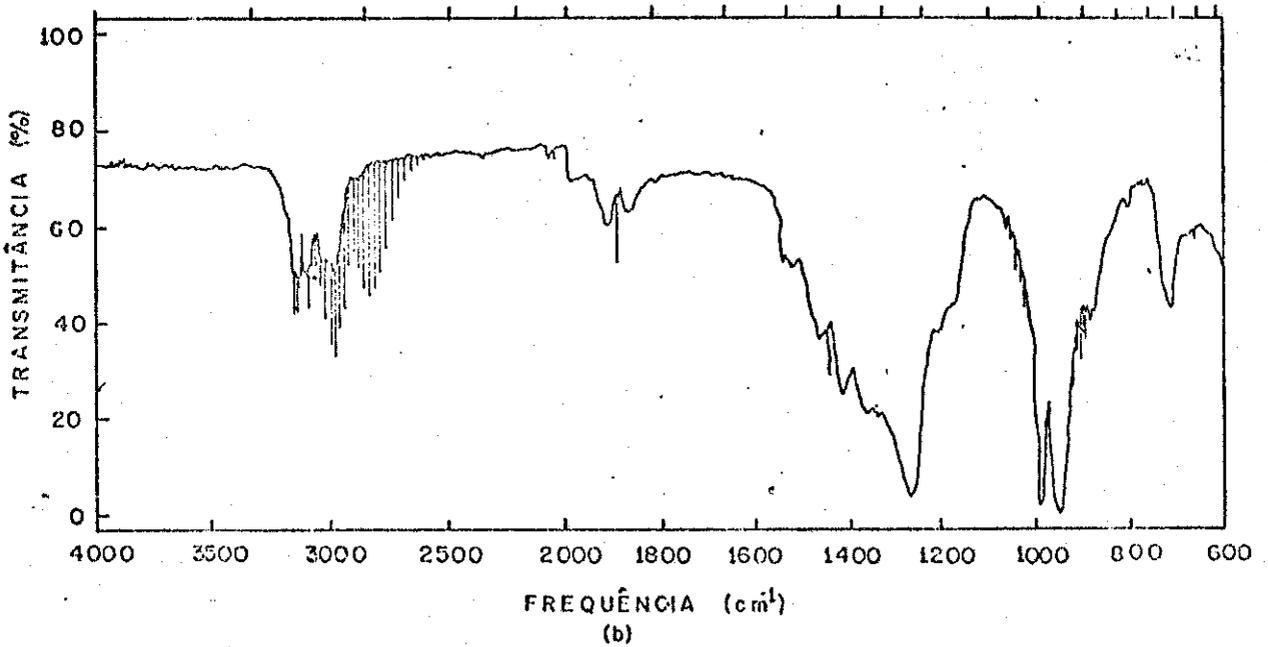
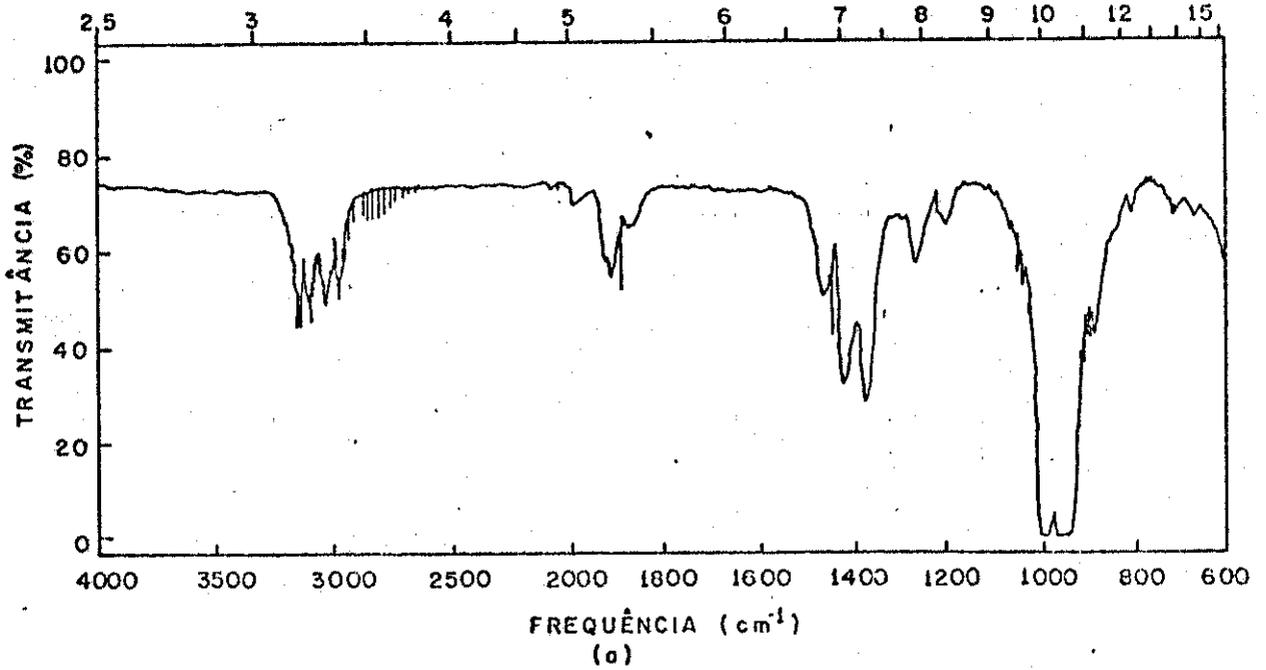


Figura V-2.3.7 Espectro IV da mistura gasosa $\text{BCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$

- (a) Após aquecimento durante 1 hora*
- (b) Após aquecimento durante 5 horas*

*Condições do experimento

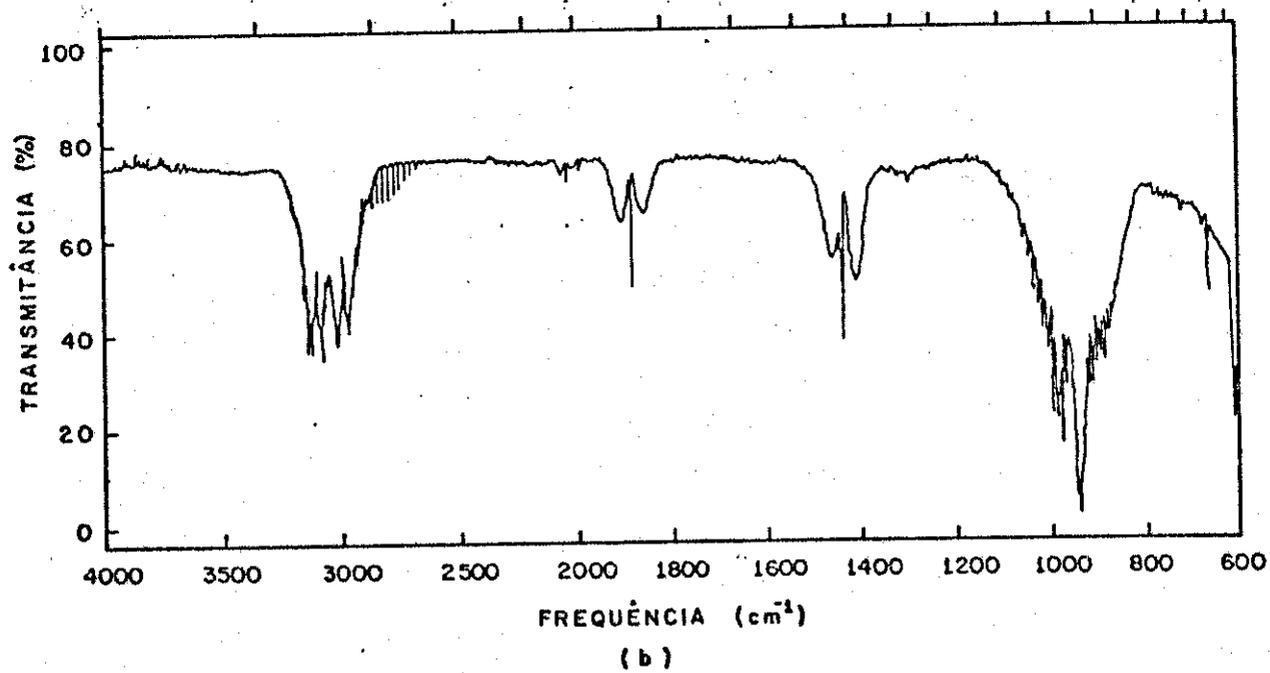
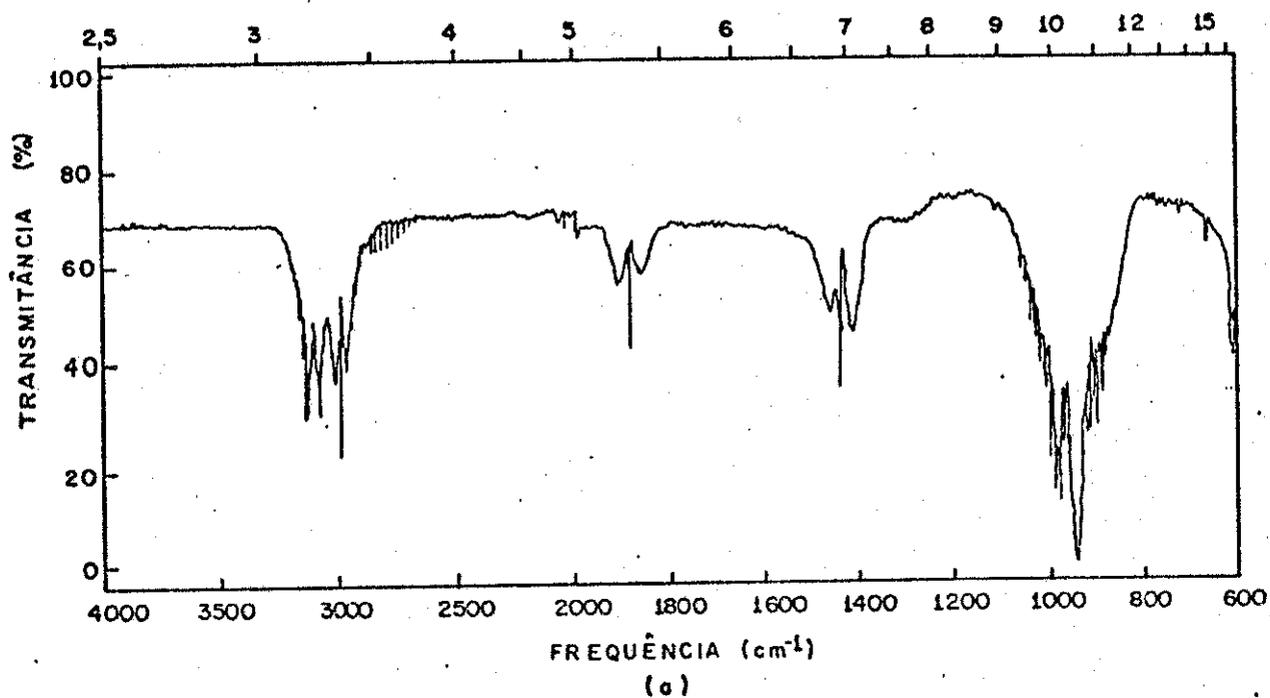
Composição da mistura: 1/1

Pressão total: 53 torr

Intervalo de temperatura: 440-450 °C

Cela de reação: pirex

Aquecimento realizado em toda a extensão da cela.



em $\approx 610 \text{ cm}^{-1}$, além do que observamos, no último espectro, uma outra absorção em 1300 cm^{-1} e um leve aumento nas intensidades da banda rotacional de HCl em torno de 2800 cm^{-1} .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) H.S. Booth e S.G. Frary, J. Am. Chem. Soc., 65, 1836 (1943)
- 2) D.T. Hurd, ibid., 71, 20 (1949)
- 3) R.E. Nightingale e B. Crawford, Jr., J. Chem. Phys., 22, 1498 (1954)
- 4) T.H.S. Higgins et al, ibid., 23, 1544 (1955)
- 5) S.R. Gunn e R.H. Sanborn, ibid., 33, 955 (1960)
- 6) R.F. Porter et al, ibid., 36, 2104 (1962)
- 7) L.H. Long e D. Dollimore, J. Chem. Soc., 4, 4457 (1954)
- 8) L. Lynds e D.R. Stern, J. Am. Chem. Soc., 81, 5006 (1959)
- 9) F.V. Williams e R.A. Ruehrwein, ibid., 82, 1330 (1960)
- 10) H.W. Myers e R.F. Putnam, Inorg. Chem., 2, 655 (1963)
- 11) L. Lynds e C.D. Bass, ibid., 3, 1147 (1964)
- 12) L. Lynds e C.D. Bass, J. Chem. Phys., 40, 1590 (1964)
- 13) J.V. Kerrigan, Inorg. Chem., 3, 908 (1964)
- 14) L.J. Edwards e R.K. Pearson, citado na referência 3
- 15) S.B. Rietti e J. Lombardo, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 247 (1965)
- 16) B. Cohen e A.G. MacDiarmid, Inorg. Chem., 4, 1782 (1965)
- 17) A.K. Holliday e A.G. Massey, Chem. Rev., 62, 303 (1962)
- 18) A.G. Massey, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 10, 1 (1967)
- 19) E.N. Hague e R.V. Wheeler, J. Chem. Soc., 378 (1929)
- 20) R.V. Wheeler e W.L. Wood, ibid., 1819 (1930)
- 21) Deimann et al, Ann. Chim. Phys., 21, 58 (1797) citado na referência 24
- 22) Deimann et al, Ann. Phys., 2, 208 (1799) citado na referência 24
- 23) Hecht e Vauquelin, Ann. Phys. Chem., 2, 210 (1799) citado na referência 24
- 24) G. Egloff et al, J. Phys. Chem., 35, 1825 (1931) e referências citadas
- 25) R.E. Burk et al, Ind. Eng. Chem., 29, 326 (1937) e referências citadas
- 26) S. Lenher, J. Am. Chem. Soc., 53, 3737 (1931)
- 27) S. Lenher, ibid., 53, 3752 (1931)
- 28) E.W.R. Steacie, Chem Rev., 22, 311 (1938) e referências citadas
- 29) M.T. Travers, Trans. Far. Soc., 33, 735 (1937)
- 30) M.W. Travers, ibid., 35, 866 (1939)
- 31) H.D. Burnham e R.N. Pease, J. Am. Chem. Soc., 64, 1404 (1942)
- 32) D. Rowley e H. Steiner, Dis. Far. Soc., (10), 198 (1951)
- 33) M.W. Travers e C.G. Silcocks, Proc. Roy. Soc. A, 222, 143 (1954) e referências citadas
- 34) C.G. Silcocks, ibid., 233, 465 (1956)
- 35) G. Dahlgren e J.E. Douglas, J. Am. Chem. Soc., 80, 5108 (1958)
- 36) M. Taniewski, Proc. Roy. Soc. A, 265, 519 (1962)
- 37) R.E. Kinney e D.J. Crowley, Ind. Eng. Chem., 46, 258 (1954)
- 38) J. Tardieu de Maleissye et al, Bull. Soc. Chim. Fr., 2268 (1965)

- 39) M.P. Halstead e C.P. Quinn, Trans. Far. Soc., 64, 103 (1968)
- 40) M.L. Boyd et al, Can. J. Chem., 46, 2415 (1968)
- 41) Yu.P. Yampol'skii et al, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 179, 378 (1968)
- 42) H. Mellottée et al, Bull. Soc. Chim. Fr., 448 (1969)
- 43) E.F. Greene et al, J. Phys. Chem., 62, 238 (1958)
- 44) G. Porter, 4th Symposium (international) on Combustion, citado na referência 43
- 45) G.B. Skinner e E.M. Sokoloski, J. Phys. Chem., 64, 1028 (1960)
- 46) W. Tsang et al, ibid., 66, 282 (1962)
- 47) I.D. Gay et al, J. Chem. Phys., 45, 2371 (1966) e referências citadas
- 48) S.W. Benson e G.R. Haugen, J. Phys. Chem., 71, 1735 (1967)
- 49) J.P. Bell et al, Ind. Eng. Chem. Fundam., 13, 89 (1974)
- 50) S.D. Rockwood e S.W. Rabideau, Report LA-5761-SR, June 1974, Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, N.M. 87545, USA
- 51) D.J. Knowles e A.D. Buchanan, Inorg. Chem., 4, 799 (1965)

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES FINAIS

Tendo em vista os resultados e as discussões apresentadas nos Capítulos III, IV e V que se referem, nessa ordem, às reações químicas induzidas por radiação coerente, descargas elétricas e aquecimento, podemos observar que: 1) os mecanismos de ativação molecular são singulares com respeito à natureza da fonte excitadora. Assim é que nos processos estimulados pela radiação do laser, existe a seletividade no ato fotoquímico inicial (isto é, na excitação), mas não nas reações químicas, que dependem de processos eminentemente colisionais, pelo menos no intervalo de pressões empregadas neste trabalho. Deste modo, nos experimentos com laser podemos ter, dependendo da composição, pressões parciais e total e coeficientes de absorção dos gases BCl_3 e C_2H_4 , dissociação das espécies que estão na zona focal de irradiação originando radicais, ou simplesmente processos de excitação vibracional das moléculas localizadas fora da região focal, as quais originarão os produtos em processos colisionais subseqüentes. De fato, aqui, em virtude de trabalharmos com pressões relativamente altas (se as compararmos com os valores requeridos para a ausência de colisões) os mecanismos colisionais de transferência de energia e de excitação dupla (isto é, as moléculas de ambas as espécies são envolvidas na excitação) são importantes por causa do entrosamento das bandas vibracionais associadas aos modos normais ν_3 (estiramento assimétrico) das espécies BCl_3 e ν_7 (abano) das C_2H_4 . Nos trabalhos com descargas elétricas, em que inexistente a seletividade no ato da excitação (e também nas reações posteriores) ocorre, independentemente da composição das misturas e de suas pressões, desintegração molecular com formação de H_2 , fuligem (carvão e hidrocarbonetos de elevado peso molecular) e grandes quantidades de radicais livres que originam hidrocarbonetos gasosos (então, de cadeia pequena) e compostos mistos entre estes e os radicais BCl_2 (como 1,2-bis(dicloroboril)etileno cis), Cl e sílica (que constitui o material das paredes do vaso de reação), nem todos passíveis de identificação por espectrofotometria IV e por espectrometria de massas. Por outro lado, nas reações que procuramos induzir por aquecimento convencional (isto é, mediante um resistor), observamos que até $450,0^\circ\text{C}$ não ocorrem reações térmicas entre BCl_3 e C_2H_4 , contidos em recipientes de pirex. Quando em frascos de reação confeccionados em aço inox 316, devido à extrema corrosividade do gás tricloreto de boro, o aquecimento deste ocasiona o aparecimento de uma série de substâncias gasosas e sólidas que não haviam sido detectadas nos experimentos com celas de pirex. Entretanto, mesmo nestas, às temperaturas de apenas $100,0^\circ\text{C}$ e $200,0^\circ\text{C}$ ocorrem reações entre o gás e o material advindo da decomposição dos anéis de borracha (sobre os quais se apoiam as janelas de NaCl) e também com a água adsorvida internamente às celas de reação e a qual não conseguimos eliminar, seja por exaustivo bombeamento, seja por aquecimento do vaso de reação antes que este recebesse o reagente. 0

produto desta reação de hidrólise deve ser B_2O_3 ou um material polimérico que não pode ser identificado. Cabe, aqui, uma crítica ao nosso trabalho, no sentido de que as temperaturas usadas nestes experimentos estão muito aquém da temperatura vibracional do modo normal excitado (quer de BCl_3 , quer de C_2H_4) pela radiação do laser. Esta temperatura, que chega a atingir valores em torno de 1500-2000K, pode ser conseguida apenas em experimentos nos quais os reagentes são colocados no interior de um dispositivo experimental chamado tubo de choque. Entretanto, é sabido que nestes experimentos embora sejam facilmente atingidas temperaturas daquela ordem, ocorre pirólise do material em estudo (geralmente hidrocarbonetos) e não aquecimento preferencial de um modo normal de vibração selecionado, o que se consegue apenas quando as moléculas do reagente escolhido absorvem, seguidamente, uma série de fótons. Em realidade, esta se constitui na diferença crucial entre uma reação induzida por um laser pulsado e por aquecimento tradicional. Obviamente, a maioria dos produtos das reações, em ambos os experimentos, são completamente diferentes, conforme foi constatado em nossos trabalhos e em inúmeros outros que aparecem na literatura química corrente;

2) à primeira vista, parece-nos que as reações induzidas por laser podem ser controladas, no sentido da obtenção de um determinado produto em maior escala, pelas pressões parciais dos componentes que formam a mistura, embora este fato deva ser investigado mais profundamente. Esta observação veio do fato de que os produtos de reação, de modo geral, são ou estão em quantidades relativas diferentes em cada um dos sistemas analisados. Lembremo-nos, por exemplo, de que na particular mistura $BCl_3 + C_2H_4$ (5+100), em que o maior coeficiente de absorção de BCl_3 é compensado pela maior pressão de C_2H_4 , ocorre formação de C_2Cl_4 em tal quantidade que o mesmo pode ser claramente identificado por espectrofotometria IV;

3) as reações químicas provocadas por descargas elétricas não são muito influenciadas pela pressão total das misturas, mas sim pelas pressões parciais dos componentes das mesmas, dado que em todos os sistemas em que as composições eram mantidas constantes, sendo alterados os valores da pressão total, foram obtidos os mesmos produtos, embora, obviamente, em quantidades diferentes.

4) as reações induzidas por radiação do laser ou mesmo por descargas elétricas não são de natureza térmica, pelo menos nas temperaturas empregadas nesta tese, e talvez nem a temperaturas mais elevadas, dado que estas provocam pirólise do hidrocarboneto, o que evidentemente não ocorreu nas reações pretendidas.

CAPÍTULO VII

ESTUDOS FUTUROS

Evidentemente, os trabalhos até agora realizados estão longe de sua conclusão final, mesmo porque seria praticamente impossível realizá-los de maneira mais completa levando-se em conta o tempo disponível para o término desta tese e os equipamentos de excitação e de análise de que, por ora, dispomos. A rigor, nosso objetivo inicial era tão somente o estudo da dinâmica das reações fotoquímicas nas misturas gasosas binárias entre BCl_3 , C_2H_4 e outras substâncias (NH_3 , CH_3OH , CF_2Cl_2 , etc.) induzidas pela radiação coerente de um laser CO_2 pulsado de elevada potência. Fomos, todavia, obrigados a nos desviar dessa intenção inicial dado, principalmente, às dificuldades, atrevidas à nossa vontade, com que nos deparamos ao utilizar o laser CO_2 do Instituto de Física da Unicamp. Elas foram, na verdade, a razão única que determinou os estudos com descargas elétricas e com aquecimento. Em vista disso, muitos trabalhos previamente programados não puderam ser realizados e serão desenvolvidos agora que recebemos (emprestado) um laser comprado pelo CTA.

Nas considerações abaixo vamos, pois, nos restringir aos aspectos relacionados à fotoquímica e à fotofísica com laser, deixando de lado os comentários relativos às futuras reações a serem induzidas por descargas elétricas e por aquecimento. Em parte do estudo ora apresentado, empregamos a linha de excitação P(16) em ressonância com o modo normal de vibração ν_3 (estiramento assimétrico da ligação B-Cl) das espécies BCl_3 e procuramos verificar macroscopicamente, em termos dos produtos formados, como as reações induzidas eram influenciadas pelas pressões parciais dos componentes BCl_3 e C_2H_4 , bem como pela pressão total da mistura gasosa quando ambos eram mantidos em igual proporção. Considerando, porém, que o laser CO_2 é sintonizável, iniciamos uma série de experimentos com misturas dos gases BCl_3 e C_2H_4 nos quais empregamos a linha de excitação P(14) em ressonância com o modo normal de vibração ν_7 (deformação fora do plano) da espécie C_2H_4 . Tendo em vista que os coeficientes de absorção de ambos os gases, para a radiação associada à esta linha, são iguais a $33,0 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, houvemos por bem manter inalteradas a pressão total e as pressões parciais dos componentes da mistura, para que pudéssemos comparar, futuramente, os resultados aqui obtidos com aqueles em que era empregada a linha P(16). Com isto, poderíamos melhor aquilatar os efeitos, produzidos nas reações induzidas, devido apenas à mudança da frequência de excitação. Note-se que, neste caso, não deveríamos ter produtos advindos dos processos de transferência de energia entre moléculas de BCl_3 e de C_2H_4 já que ambas são, como mencionamos, simultaneamente excitadas. Este projeto poderá ser levado a bom termo se dispuzermos de equipamento adequado à análise de luminescência (visível, ultra violeta e infravermelho) que nos possibilitaria a identificação das espécies formadas em estados excitados e/ou dissociadas, bem como um estudo mais profundo dos processos de relaxação inter e intramoleculares. Para esta análise, precisamos de um dispositivo multicanal (analisador que tem o inconveniente de apresentar baixa resolução) ou de um

(analisador que tem o inconveniente de apresentar baixa resolução) ou de um monocromador de 1 metro (que permite resolução mais alta) com sistema para acoplamento de u'a máquina fotográfica. Caso a intensidade da luminescência seja pequena a ponto de inobservável em um monocromador, podemos empregar um detector de resposta rápida ($\ll 1 \mu\text{seg}$). Deste modo, o sinal emergente do detector penetraria em um pré amplificador ao qual estaria acooplado um "signal averager" (engatilhado pelo laser). Este armazenaria o sinal da luminescência para aumentar a razão sinal/ruído. Depois de certo tempo, o dispositivo liberaria a média dos sinais, previamente acumulados, em um osciloscópio ou em um registrador de papel conectados ao "signal averager".

Ao lado dessa série de experimentos, é nossa intenção levar adiante uma investigação mais profunda das reações já produzidas, tendo-se em foco dois pontos: a) diminuição das pressões parciais a valores em que podemos observar dissociação não colisional e b) alteração dos parâmetros de irradiação, como o nº de pulsos, tempo de irradiação, não focalização da luz, emprego de uma linha de excitação completamente fora da ressonância com as vibrações moleculares de BCl_3 e de C_2H_4 , emprego de um laser contínuo e mesmo excitação dupla utilizando um laser e o dispositivo gerador de descargas elétricas. Aqui estariam certamente incluídos os estudos a serem realizados sobre os possíveis efeitos acarretados por alterações na geometria da cela de reação, bem como aqueles ocasionados pelo deslocamento da região focal no interior da mesma de modo que todo o volume celular estivesse imerso em uma região onde a densidade de potência da radiação fosse de apenas 10^6 W/cm^2 .

Com respeito à melhoria na identificação dos produtos, é nosso pensamento empregar um espectro fotômetro com transformada de Fourier, o que nos possibilitaria subtrair do espectro da mistura irradiada, aqueles dos reagentes o que nos isentaria de problemas acarretados pela formação de pequenas quantidades de produtos cujas absorções são mascaradas, no espectro IV, pelas bandas mais largas de BCl_3 e de C_2H_4 . Outrossim, tendo em vista a possibilidade de aquisição, por parte de nosso grupo, de um cromatógrafo a gás, poderemos acoplá-lo ao espectrômetro de massas de modo a realizarmos uma análise mais confiável dos produtos de reação.

Além dos experimentos com laser CO_2 acima mencionados, pretendemos dar continuidade a dois outros trabalhos, dos quais já possuímos alguns resultados preliminares. Um deles, de cunho acadêmico, se refere à fotoquímica e à fotofísica de misturas gasosas contendo benzeno ou alguns de seus derivados (nitrobenzeno, tolueno, fenol, cloro e bromo benzeno, etc.) e cloro e bromo moleculares, induzidas por um laser Ar^+ ou mesmo por um laser He-Ne (ambos emitindo radiação visível) contínuos ou ainda por um laser Nd^{+3} :glass, pulsado, Q-switched, cuja frequência é dobrada para 1,064 μm (ultravioleta). Outro, de caráter mais aplicado, diz respeito a experimentos como separação -

isotópica de alguns elementos (como cloro, utilizando ICl e deutério, empregando derivados fluorados de metano) bem como o desenvolvimento de técnicas visando a obtenção de elementos de terras raras presentes na areia monazítica. Em acordo com alguns profissionais da Telebrás e que atualmente trabalham na Faculdade de Engenharia (Departamento de Engenharia Mecânica) da Unicamp, tentaremos purificar, via lasers, tri e tetraclorosilano. Tais compostos trazem, como contaminantes naturais, derivados clorados de fósforo, boro e arsênio os quais, se não eliminados, degradam a performance dos dispositivos semicondutores fabricados com silício crescido a partir de SiHCl_3 e de SiCl_4 .