

Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Química

EFEITO DE METAIS SOBRE A REAÇÃO QUÍMICA  
ENTRE  $\text{BCl}_3$  E  $\text{H}_2$ , INDUZIDA POR  
LASER DE  $\text{CO}_2$  PULSADO E POR  
DESCARGA ELÉTRICA

M. Elisabete Darbello Zaniquelli

Tese de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. CHHIU-TSU LIN

CAMPINAS

1982

**UNICAMP**  
BIBLIOTECA CENTRAL

AGRADECIMENTOS

-Ao Prof.Dr.Chhiu-Tsu Lin pelo incentivo e clima de liberdade durante a orientação deste trabalho.

À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) -Proc.79/1382 e, ao CAPES ( Coordenação do Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior), pela ajuda financeira.

-Ao C.T.A. ( Centro Técnico Aeroespacial ) Contr.103092/74 pela utilização do Laser de CO<sub>2</sub> em parte deste trabalho.

-Ao Prof. Kenneth E.Collins, orientador de programa.

-À Profa.Dra.Teresa D.Z.Atvars por sua presença constante, discussões e sugestões feitas no decorrer deste trabalho.

-Aos colegas do grupo de Fotoquímica: Pessine, Caetano, João, Alberto e Bertran pelo apoio e discussões.

-À Miguel Jafelicci Jr. pela atenção e sugestões.

-À Profa.Dra.Sandra de Castro e à Rita pelos espectros ESCA e, sobretudo pela amizade e atenção.

-À Dna.Lelé pelos difratogramas de Raios X.

-A Cláudio pelas fotos de microscopia eletrônica e ao Sr.Pedro pelos fotogramas.

-A Antonio Carlos e Gões pelos serviços de oficina mecânica.

-Ao Sr.Carlos, André e Fontana pelos serviços de vidraria.

-À Célia pela datilografia desta tese.

-Agradeço ainda a meus pais e ao Badeco pelo incentivo e, às pessoas do Instituto de Química pela convivência e amizade.

INDICE

Capítulo	página
PREFÁCIO	iii
INDICE DE FIGURAS	vi
INDICE DE TABELAS	xi
RESUMO	xi
ABSTRACTS	xiii
I - INTRODUÇÃO	
1 - Características da Fotoquímica com Laser infravermelho de CO <sub>2</sub> pulsado	1
2 - Excitação por Impacto Eletrônico	8
3 - Comparação entre Excitação por Radiação Laser e por Descarga Elétrica	13
4 - Reações entre BCl <sub>3</sub> e H <sub>2</sub>	
1. Temperaturas Altas	15
2. Temperaturas Baixas	19
3. Induzidas por Laser	20
4. Análise dos Intermediários	22
5 - Objetivos	26
II - PARTE EXPERIMENTAL	
1 - Fontes de Excitação	
1. Laser	
a. Princípio Básico	29
b. Laser de CO <sub>2</sub>	31
c. Equipamento utilizado	33
2. Sistema Gerador de Descargas Elétricas	34
2 -	
1. Celas de Reação	36
2. Linha de Vácuo	36
3 -	
1. Experimentos com Laser	40
2. Experimentos com Descarga Elétrica	41

4 - Análise	43
5 - Reagentes	47
III - RESULTADOS E DISCUSSÃO	
1. Resultados obtidos utilizando Laser de CO <sub>2</sub> pulsado	
1. Identificação dos Produtos	50
2. Possibilidades de Enriquecimento Isotópico	59
3. Efeito do Metal	61
2. Resultados obtidos utilizando sistema gerador de Descarga Elétrica	
1. Estudos Preliminares	69
2. Efeito da proporção da mistura	69
3. Efeito do Metal	73
4. Sobre os Intermediários	82
IV - CONCLUSÕES	83
V - REFERÊNCIAS	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Nº		página
I.1.	Regiões existentes no Diagrama de Energia para uma molécula poliatômica.	4
II.1.	Níveis de Energia para CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub>	32
II.2.	Celas de Reação	37
II.3.	Linha de vácuo	39
II.4.	Diagrama mostrando a relação entre energia do fóton, energia de ligação e energia cinética na Análise ESCA	45
II.5.	Espectro infravermelho, atribuição das bandas observadas e modos normais de vibração para a molécula BCl <sub>3</sub>	48
III.1.	Espectro infravermelho da mistura gasosa BCl <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> na proporção 1:2 à pressão de 60 Torr: a) antes da irradiação b) irrad. durante 3 min. c) irrad. durante 5 min. d) irrad. durante 15 min.	51
III.2.	Esquema mostrando as sobreposições dos ramos rotacionais P e R dos isotópos - de <sup>10</sup> B e <sup>11</sup> B para as frequências de vibração $\nu_4$ e $\nu_5$ de BHCl <sub>2</sub>	54
III.3.	Espectros IV de BCl <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> na proporção 1:2, pressão 41,5 Torr (A) antes da irradiação (B) na presença de titânio (C) sem metal irradiado durante 30 min. com a linha	56

- P(16) do laser de  $\text{CO}_2$ .
- III.4. Espectros IV de  $\text{BCl}_3$  e  $\text{H}_2$  na proporção 1:1, pressão 30 Torr.  
 (A) antes da irrad.  
 (B) na presença de Ti  
 (C) sem metal  
 irradiada durante 15 min. com a linha -  
 P(16) do laser de  $\text{CO}_2$  57
- III.5. Esquema da forma da luminescência observada durante irradiação de  $\text{BCl}_3$  e  $\text{H}_2$  por laser de  $\text{CO}_2$
- III.6. Espectros IV parciais mostrando os sobretons  $2 \nu_3$   $3 \nu_2$  de  $^{10}\text{BCl}_3$  e  $^{11}\text{BCl}_3$   
 1.  $\text{BCl}_3$  :  $\text{H}_2$  1:1, p= 30 Torr  
 2.  $\text{BCl}_3$  :  $\text{H}_2$  1:2, p= 60 Torr  
 - na presença de titânio  
 (A) antes da irradiação  
 (B) após irradiação com a linha  
 P(16) do laser de  $\text{CO}_2$  60
- III.7. Fotos de microscopia eletrônica da superfície de titânio granulado e pulverizado. 61
- III.8. Gráfico da fração da superfície exposta  $F(r)$  versus a distância entre o feixe do laser focalizado e a superfície. 64
- III.9. Espectros IV de  $\text{BCl}_3$  e  $\text{H}_2$  na proporção - 1:2 pressão 60 Torr, irradiados com a linha P(16) do laser de  $\text{CO}_2$  durante 15 minutos  
 (A) na presença de Ti 66

- (B) na presença de Pb  
 (C) na presença de Mo 66
- III.10. Espectro IV de  $\text{BCl}_3$  puro à pressão de 17,5 Torr  
 (A) antes da reação  
 (B) após descarga durante 4 minutos à razão de 52 pulsos por min. 70
- III.11. Espectros IV da mistura  $\text{BCl}_3$  e  $\text{H}_2$  nas proporções  
 (A) 1:2 sem metal  
 (B) 1:2 c/Ti  
 (C) 2:1 c/Ti  
 (D) 1:4 c/Ti  
 - descarga durante 4 minutos à razão de 26 pulsos por min. 72
- III.12. Espectros IV da mistura  $\text{BCl}_3$  e  $\text{H}_2$  à pressão de 60 Torr, proporção 1:2 após descarga elétrica durante 4 min.  
 (A) sem metal  
 (B) com Ti  
 (C) com Pb  
 (D) com Mo 74
- III.13. Espectros IV de  $\text{BCl}_3$  puro e  $\text{BCl}_3/\text{H}_2$  submetidos à descarga elétrica:  
 (A) na presença de Ti granulado  
 (B) na presença de Ti pulverizado 76
- III.14. Espectro ESCA da superfície de molibdênio em  
 (B) se observa a deconvolução dos picos de "0 1s" e "Mo 3d". 77

- III.15. Espectros ESCA da superfície de Chumbo  
(A) antes da reação  
(B) após a reação 79
- III.16. Espectros ESCA da superfície de Titânio  
granulado  
(A) antes da reação  
(B) após a reação 80
- III.17. Espectros ESCA da superfície de Titânio  
pulverizado em;(B) se observa a deconvo  
lução do pico de "0 1s". 81

ÍNDICE DE TABELAS

Nº		página
III.1	Frequências e Atribuições da Bandas relativas a produtos da reação entre $\text{BCl}_3$ e $\text{H}_2$ induzida por Laser de $\text{CO}_2$	52
III.2	Pressões parciais de $\text{HBCl}_2$ , (produto) formado durante a reação de $\text{BCl}_3$ e $\text{H}_2$ induzida por Laser de $\text{CO}_2$ , na presença de: Ti, Pb e na ausência do metal	67
III.3	Pressões parciais de $\text{HBCl}_2$ e áreas dos picos IV referente a $\text{B}_2\text{Cl}_4$ ( $615 \text{ cm}^{-1}$ ), para a reação entre $\text{BCl}_3$ e $\text{H}_2$ iniciada por descarga elétrica nas proporções: 1:2 , 1:4 e 2:1	71
III.4	Pressões parciais de $\text{HBCl}_2$ e áreas dos picos IV, referente a $\text{B}_2\text{Cl}_4$ ( $615 \text{ cm}^{-1}$ ) para a reação entre $\text{BCl}_3$ e $\text{H}_2$ , iniciada por descarga elétrica: na ausência do metal, na presença de Mo, Pb e Ti.	
III.5	Pressões parciais de $\text{HBCl}_2$ e áreas dos picos IV referente a $\text{B}_2\text{Cl}_4$ ( $615 \text{ cm}^{-1}$ ), para a reação iniciada por descarga elétrica: na presença de Ti granulado e pulverizado.	75

RESUMO

Redução de tricloreto de boro por hidrogênio foi estudada sob várias condições de temperatura, pressão e tipo de fonte de excitação. Podendo obter-se como produtos: boranos, boranos clorados e/ou boro elementar.

Um dos interesses recentes por esse sistema é o estudo de enriquecimento isotópico de boro por laser de  $CO_2$  pulsado, em que  $H_2$  age como supressor dos radicais formados, podendo também ser substituído por outros reagentes, p.e.,  $O_2$ ,  $HBr$ ,  $H_2S$ , etc.

Foi demonstrado em nosso grupo que a eficiência do processo fotoquímico pode ser melhorada pela introdução de metais pulverizados no meio reacional.

Neste trabalho investigamos reação entre  $BCl_3$  e  $H_2$  induzida por laser e por descarga elétrica na presença de  $Ti$ ,  $Pb$  e  $Mo$ .

Obtivemos como produtos principais  $HBCl_2$ ,  $B_2Cl_4$  e  $HCl$  para ambos os métodos de indução da reação. Para a reação com laser observamos apenas um tipo de luminescência, que pode ser originada do radical  $BCl^*$  excitado. Com descarga elétrica, dois tipos de luminescência foram obtidos e a atribuição foi feita para  $BCl_2^*$  e  $BCl^*$ .

A proporção entre os produtos formados mostrou uma dependência com a pressão parcial da mistura gasosa e com o tipo de metal utilizado. A produção de  $HBCl_2$  foi maior para a proporção 1:2 na presença de titânio. Este metal parece apresentar uma especificidade catalítica com

relação à formação de  $\text{HBCl}_2$ .

A reação entre  $\text{BCl}_3$  e  $\text{H}_2$  mostrou-se bastante sensível à área superficial dos sólidos. Por exemplo, foi encontrado que os rendimentos de reação  $\phi_{\text{Ti}} > \phi_{\text{Mo}}$  e  $(\phi_{\text{Ti}})_{\text{granulado}} > (\phi_{\text{Ti}})_{\text{pulverizado}}$ .

Evidências de enriquecimento isotópico, mesmo para pressões tão altas quanto 15 e 20 Torr na presença de Ti, foram constatadas. Este resultado experimental sugere que fotoquímica por laser usando catalisador deva ser um processo importante para a separação isotópica em escala industrial.

ABSTRACT

Reduction of boron trichloride by hydrogen molecules have been studied under various conditions, such as temperature, pressure and different kinds of excitation sources. The main products obtained were those of: boranes, chlorated boranes and/or atomic boron.

One of the recent interested in this reaction system is to study the isotopic enrichment of boron, using a pulsed  $\text{CO}_2$  laser, where  $\text{H}_2$  acts as scavengers of the radicals produced. The scavengers can also be in others, eg,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , etc.

It was demonstrated in our laboratory that the efficiency of the photochemistry reaction can be enhanced when one introduces a power type of metals in the reaction system.

In this work we investigated the reaction of  $\text{BCl}_3$  and  $\text{H}_2$  activated by laser and by electrical discharge in the presence of Ti, Pb and Mo metals.

We observed the  $\text{HBCl}_2$ ,  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  and  $\text{HCl}$  as main products for both the excitation sources. For the laser activation, we observed only one type of luminescence, which could be originated from the excited  $\text{BCl}^*$  radical produced. Using electrical discharge two distincted luminescences were obtained. They can be attributed as from both  $\text{BCl}_2^*$  and  $\text{BCl}^*$  radicals.

The branching ratios among the reaction products were found to depend the partial pressure of the gaseous

mixtures and on the type of metals used. The highest reaction yield for  $\text{HBCl}_2$  was obtained in the mixtures of  $\text{BCl}_3:\text{H}_2$  (1:2) in the presence of Ti. The Ti metal seems to show a specific catalytic power for the formation of  $\text{HBCl}_2$ .

The laser catalyst and electrical discharge-catalyst reactions of  $\text{BCl}_3 + \text{H}_2$  were shown to be very sensitive to the solids surface area. The larger particle size gives a higher reaction yield. For example it is found that the reaction yields,  $\phi_{\text{Ti}} > \phi_{\text{Mo}}$  and  $(\phi_{\text{Ti}})_{\text{granulated}} > (\phi_{\text{Ti}})_{\text{pulver}}$ .

Laser catalyst (Ti) isotopic enrichment of boron was achieved even at  $\text{BCl}_3$  pressure as high as 15 and 20 Torr. This experimental results clearly demonstrated that the laser-catalyst photochemistry should be an important process for the industrial-scale isotope separation.

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

#### I.1 - Características da Fotoquímica com laser Infravermelho de CO<sub>2</sub> pulsado.

A fotoquímica se ocupa pela forma com a qual as reações químicas podem ser induzidas ou alteradas pela presença de fótons. As fontes de radiação ultravioleta e visível eram as mais utilizadas por produzirem um efeito mais pronunciado. Radiação na faixa do infravermelho começou a ser explorada mais intensamente pelos químicos, com o aparecimento de lasers que emitem nesta região, mais frequentemente o de CO<sub>2</sub>, na faixa de 9,6 a 10,6  $\mu\text{m}$ .

Esta fonte apresenta características peculiares, tais como: coerência, isto é, a radiação é emitida numa determinada fase; monocromaticidade, que possibilita obtenção de comprimento de onda determinado; baixa divergência do feixe. Com os lasers sintonizáveis, podemos selecionar, dentro de uma faixa, a frequência desejada, o feixe do laser pode ser facilmente atenuado ou focalizado e potência da ordem de GW ( $10^9$  watts) pode ser obtida.

Muitos dos trabalhos publicados faziam uso do laser como mais uma fonte de luz para a fotoquímica convencional<sup>(1-4)</sup>. Os químicos tinham em mente, entretanto, que poderiam obter efeitos diferentes daqueles conseguidos até então. Começaram a pesquisar a excitação de um determinado modo vibracional e dissociação seletiva de uma ligação química. Além disso, devido as frequências vibracionais serem afetadas pela mudança dos átomos envolvidos, poderiam tentar enriquecimento e separação isotópica, pela excitação

e subsequente reação de determinado isótopo. Um outro aspecto a ser explorado, seria a obtenção de produtos diversos - dos obtidos por outros processos, pela mudança do caminho - de reação por excitação com laser.

Os experimentos foram se acumulando, - muitas revisões foram feitas e podemos resumir algumas observações gerais enumeradas no trabalho de Mukamel e Jortner<sup>(5)</sup>.

- existe um limite de potência para induzir fotofrag-  
mentação<sup>(6,7)</sup>.
- o rendimento da fotodissociação depende da potência  
do laser à potência moderada<sup>(8)</sup>.
- a fotofragmentação é isotopicamente seletiva<sup>(9,10,11)</sup>
- o enriquecimento isotópico e o da fotodecomposição é  
uma função linear do número de pulsos.
- o aumento da pressão acarreta uma redução no fator -  
de enriquecimento isotópico.
- a fotodissociação foi observada sob condições livre  
de colisões.
- em alguns sistemas os fotofragmentos obtidos apare-  
cem no estado fundamental<sup>(10,4)</sup> enquanto que em ou  
tros em estados eletronicamente excitados<sup>(6,11,12)</sup>.

A dissociação de uma molécula na ausên-  
cia de colisões significava que a mesma estaria chegando ao  
estado dissociativo pela absorção de fótons. E o aumento do  
número de pulsos, aumentando o número de fótons incidentes,  
melhorar o rendimento do processo, acarretava a absorção de  
mais de um fóton por molécula.

Para uma molécula diatômica, devido a  
efeitos de anharmonicidade, os níveis não se encontram -  
igualmente espaçados, mas vão ficando mais próximos uns dos

outros, a medida que aumentam os níveis de energia. Considerando que a energia de ativação típica seja da ordem de 3 eV e sendo o comprimento de onda do laser de CO<sub>2</sub> de 10 μ, equivalente a 0,1 eV, a molécula precisaria absorver mais de 29 fótons de frequências diferentes, para chegar à dissociação<sup>(13)</sup>.

Para uma molécula poliatômica, o número de graus de liberdade vibracional é maior e a densidade de estados cresce rapidamente com a energia. Além disso, frequentemente o modo excitado é degenerado no estado vibracional fundamental. Quando passamos para o primeiro nível excitado, essa degenerescência pode ser perdida para uma ou mais orientações, ocorrendo um desdobramento, o mesmo acontecendo com os níveis subsequentes. Isto gera novos estados energéticos. Temos então, mais possibilidades de permutações e combinações de modos vibracionais a medida que a energia cresce. A uma densidade de estados suficientemente alta, já não temos níveis discretos de energia, mas uma região que chamamos "quase contínuo". Enquanto que os estados quânticos na região discreta tendem a ser identificados em termos dos modos normais específicos da molécula, cada estado individual do quase contínuo é uma superposição de todos os modos.

Apesar da proximidade dos níveis nesta região e da ocorrência de interação efetiva entre o campo de radiação e a molécula, verifica-se ainda existência de ressonância. Isto é explicado porque a força do oscilador não é igualmente distribuída, mas tende a agrupar as frequências dos modos normais. Razão pela qual a seletividade poderia se conservar via dissociação por absorção de muitos fótons.

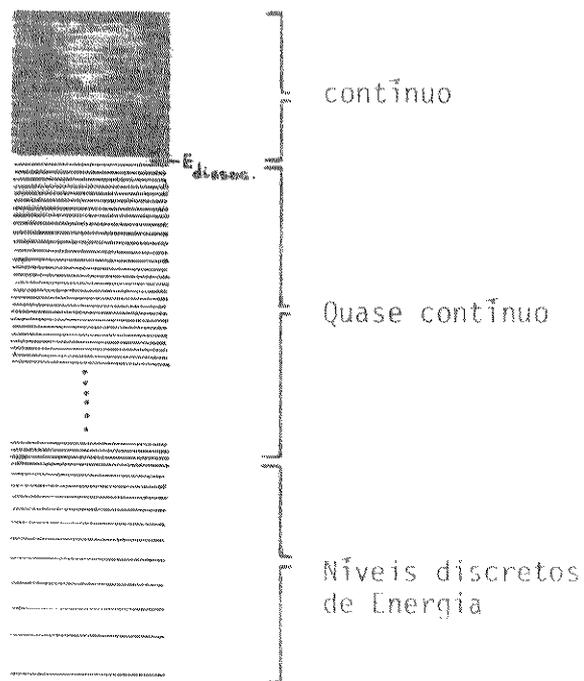


Figura I.1 - Esquema das três regiões existentes em um diagrama de energia para uma molécula poliatômica.

Muitos modelos foram apresentados para o processo de absorção multifotônica. Carmeli e Nitzan<sup>(23)</sup> classifica-os em dois grupos:

Um, que considera um modo, possivelmente degenerado interagindo com o campo de radiação e os outros modos vibracionais restantes, agindo como um banho de calor intramolecular. Estes podem, por acoplamento anarmônico proporcionar um mecanismo de relaxação, que corresponde à defasagem e distribuição de energia intramolecular. Na ausência desta relaxação vibracional intramolecular, a anarmonicidade do sistema impede que a molécula possa absorver muitos fótons. Relaxação de fase e energia podem ajudar a superar os efeitos de anarmonicidade e contribuir para o processo de excitação multifotônica. Relaxação de energia pode permitir que as moléculas de um estado excitado não ressonante retorne a um estado de energia mais baixo onde a frequência de transição se aproxime mais da frequência do laser. Relaxação de fase pode provocar o alargamento das bandas de absorção, permitindo que a molécula absorva fótons adicionais, mesmo que as frequências de transição e do laser apresentem diferença considerável. Segundo este modelo fizeram tratamentos teóricos: Mukamel e Jortner<sup>(15)</sup>, Hodgkinson e Briggs<sup>(16)</sup>, Cantrel, Galbraith e Ackerhalt<sup>(17)</sup>, Store e Goodman<sup>(18)</sup> e Kay<sup>(19)</sup>.

O outro tratamento considera a interação com o campo de radiação como um processo que induz transição entre níveis de energia de auto estados moleculares exatos. A energia total de molécula é expressa em termos do número de fótons absorvidos, sendo o parâmetro principal. Considera-se o Hamiltoniano total para a molécula no campo de radiação como:

$$H = H_0 + \mu \quad (1)$$

$$H_0 = H_m + H_r \quad (2)$$

onde  $H_m$  é o Hamiltoniano molecular e  $H_r$  Hamiltoniano para o campo de radiação e  $\mu$  a interação entre esses dois sistemas. Se apenas interação de dipolo é considerada  $\mu$  é dado pelo produto escalar entre o operador momento de dipolo e o operador campo elétrico. ( $\mu = \hat{\mu} \cdot \hat{E}$ ) associado com o campo de radiação. Assume-se: 1. radiação monocromática; 2. desconsidera-se a população de outros modos (inicialmente populados) que não seja do modo que está sendo excitado. Considera-se que esses modos sejam populados por emissão IV espontânea. 3. a frequência de Rabi muito menor que a frequência de excitação do fóton.

São baseados neste modelo os tratamentos teóricos feitos por Quack<sup>(20)</sup>, Mukamel<sup>(21)</sup>, Schek e Jortner<sup>(22)</sup> e Carmeli e Nitzan<sup>(23)</sup>.

Conforme citamos anteriormente após a racionalização dos resultados experimentais feita por Mukamel e Jortner e enumerados no início, avanço foi dado tanto na parte experimental como na teoria que tenta explicar os fenômenos observados. O processo de dissociação multifotônica não apresenta uma dependência única com a intensidade  $I$  (do laser ou fluência  $I \times$  largura do pulso). Fazendo um tratamento que incluía as velocidades de transição  $(1/T_1)$  do nível  $j$ , para o nível  $i$  do modo bombeado, devido à relaxação intramolecular e a velocidade de defasagem entre esses níveis, veremos que a dependência apenas de fluência não se aplica quando a relaxação dos níveis vibracionais excitados ocorre em uma escala de tempo intermediária comparada com o bombeamento radiativo. Em outras palavras, a validade da dependência da fluência está ligada à suposição de que a

energia vibracional do modo bombeado se equilibra rapidamente com os outros modos inativos no infravermelho.

Para justificar a dependência apenas com a fluência usou-se a "regra de ouro de Fermi" para transição numa situação de alta densidade de estados.

$$\frac{dN_i}{dt} = (W_{i-i-1} N_{i-1}) + (W_{i-i+1} N_{i+1}) - (W_{i+1-i} + W_{i-1-i}) N_i - 2(\Gamma_i/\hbar) N_i \quad (3)$$

onde  $W$  são as velocidades de emissão e absorção estimuladas,  $N_i$  é a população total dos estados vibracionais quanta laser acima do estado fundamental e  $(2\Gamma_i/\hbar)$  corresponde a velocidade de decaimento. <sup>(13)</sup>

Se o último termo é negligenciado, as velocidades dependendo da intensidade do laser, resulta que as populações  $N_i$  dependem da fluência ( $Ixt$ ).

Porém, essas velocidades dependem bastante do nível de excitação e, para alguns níveis de baixa energia de muitas moléculas poliatômicas, a velocidade de relaxação pode ser da mesma ordem do bombeamento radiativo. Assim, existem experimentos que mostram também uma dependência com a intensidade do laser <sup>(24) (25)</sup>.

Finalmente podemos dizer que uma molécula sujeita a um pulso intenso de radiação infravermelho pode absorver muitos fótons e ser excitada vibracionalmente, podendo permanecer "fria" rotacional e translacionalmente. Isto difere o processo induzido por laser do aquecimento normal.

## 1.2 - Excitação por Impacto Eletrônico

Quando produzimos uma descarga elétrica em um gás, elétrons dotados de certa velocidade serão os -  
ativantes, substitutos dos fótons nas reações fotoquímicas e em particular naquelas induzidas por laser.

Entre as colisões que ocorrem em uma -  
descarga, em maior número estão aqueles que envolvem impac-  
to eletrônico. Essas colisões podem ser elásticas ou inelás-  
ticas. No segundo caso temos a conservação da energia ciné-  
tica do elétron em energia interna da molécula a menos que  
ocorra ionização.

A excitação pode ser de dois tipos: cap-  
tura eletrônica pelos reagentes e espalhamento inelástico -  
entre os elétrons livres e as moléculas. Temos uma dependên-  
cia a eletroafinidade, potencial de ionização e também com  
a secção transversal de espalhamento elétron-molécula.

A probabilidade de transferência de -  
energia, i.e., a probabilidade de ativação por impacto ele-  
trônico é normalmente caracterizada pela secção transversal  
efetiva, que é função da energia do elétron e depende tam-  
bém da estrutura da molécula.

A probabilidade absoluta de excitação,  
que corresponde à razão entre o número de colisões efetivas  
de um elétron com uma molécula e o número total de colisões  
é igual à razão entre as secções transversais efetiva e ci-  
nética gasosa.

Note que a diferença básica entre esses  
dois conceitos é que a colisão de um elétron com uma molécu-  
la ou átomo pode não levar a uma excitação que conduza a  
conversão química.

A secção transversal efetiva é um valor

que depende da natureza das forças entre a molécula e o elétron e das suas velocidades. Pode apresentar valores distintos para uma mesma molécula, dependendo da natureza da colisão - elástica ou inelástica - que conduza a conversão química. Nesse caso, a eficiência dependerá da probabilidade de redistribuição de energia entre os vários graus de liberdade da molécula.

A secção transversal pode também ser calculada a partir da Teoria Cinética de colisões na Fase Gasosa, considerando a colisão elástica entre uma partícula em repouso e o elétron, que percorre uma trajetória reta - que será desviada pela interação com a molécula.

A descrição quantitativa teórica da excitação de moléculas é muito complicada, mas o tratamento dado à excitação atômica pode ser aplicado qualitativamente à excitação de moléculas diatômicas ou poliatômicas.

Desde que na excitação de um átomo sua função de onda é alterada, existem regras de seleção que descrevem a probabilidade de promover átomos a níveis excitados partindo do estado fundamental.

A secção transversal ( $Q$ ) para excitação de um átomo no estado fundamental  $0$  a um estado  $n$  por colisão de um elétron com um átomo é dada, por (26)

$$P_{on} = Q_{on} \propto \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \left| \int \Psi_0 \exp(ikz) \Psi_n^* d\tau \right|^2 k dk \quad (4)$$

onde  $k$  é o vetor transferência de momento do elétron incidente e,  $\Psi_0$  e  $\Psi_n$  são as funções de onda do estado fundamental e excitado respectivamente e  $z$  é uma coordenada.

Quando o cálculo é feito para primeira ordem (considerando apenas dipolo e desprezando quadrupolo, etc.) e tendo, o elétron incidente, energia muito maior que

$E_n$ , sendo  $E_n$  o limiar de energia para excitação, temos

$$Q_{on} \propto \left| \int \psi_0 z \psi_n^* d\tau \right|^2 \quad (5)$$

que é proporcional ao elemento da matriz dipolo elétrico para transição radiativa ( $0 \rightarrow n$ ).

Esta é uma maneira bastante aproximada de abordar o problema e a conclusão importante e observada na prática é que existe uma conexão entre probabilidade de excitação por impacto eletrônico e probabilidade da correspondente transição óptica.

Para molécula, a presença de um grande número de níveis excitados próximos uns dos outros, devido ao acoplamento entre os níveis eletrônico, vibracional e rotacional, fará com que a secção transversal de excitação por impacto eletrônico tenha um valor bastante alto.

Frequentemente a colisão de elétrons - com moléculas provoca sua dissociação que pode ser considerada como um tipo especial de excitação, uma vez que está implicada uma mudança no estado quântico. Quando a energia do elétron não é suficiente para causar a dissociação da molécula, transições opticamente ativas são preferencialmente excitadas.

Além do impacto eletrônico levar à dissociação e/ou ionização, excitação eletrônica, pode também causar excitação molecular vibracional e rotacional<sup>(27)</sup>.

De acordo com a teoria de colisão de esferas elásticas, devido à razão das massas do elétron e da molécula ser desfavorável, a fração de energia cinética do elétron convertida em energia interna da molécula é extremamente pequena. Por isso não se pode aplicar um modelo mecâ-

nico simples a esse processo<sup>(28)</sup>.

Uma forma de se considerar a excitação vibracional ou rotacional por impacto eletrônico segundo o tratamento dado por Frank<sup>(28)</sup> e tratado na referência (29), é considerar o fato de que com a aproximação do elétron o campo interno da molécula é distorcido, causando uma mudança na interação dos átomos na molécula.

Em descargas elétricas de alta energia, excitação vibracional e rotacional têm pouca importância na ativação química de moléculas<sup>(30)</sup>. Se ocorrem espécies excitadas vibracional e/ou rotacionalmente, elas podem ser obtidas por processos indiretos: por excitação a um nível eletrônico e subsequente transição óptica a um nível vibracional excitado do estado eletrônico fundamental; ou, como resultado da dissociação de uma molécula por impacto eletrônico, dando origem a fragmentos vibracional ou rotacionalmente excitados. Supõe-se também que possam ser formados pela colisão de moléculas com íons acelerados.

A função excitação ou secção transversal para excitação vibracional aumenta rapidamente com a diminuição da energia dos elétrons<sup>(31)</sup>. Em descargas de baixa energia podemos considerar dois tipos de interação que podem levar a estados vibracionalmente excitados: interação elétron-dipolo, predominante no caso de moléculas polares como é o caso de HF<sup>(32)</sup> e HCl; efeito de polarizabilidade ou distorção da distribuição de carga molecular que ocorre com moléculas formadas por átomos de muitos elétrons e temos por exemplo SF<sub>6</sub><sup>(33)</sup>, BCl<sub>3</sub>. Em alguns casos esses efeitos podem atuar conjuntamente, o que acontece provavelmente com HBr<sup>(34)</sup> que exibe um valor acima daquele esperado se fosse levado em consideração apenas seu valor de momento di

polar. Quando essas interações ocorrem se observa um máximo para um valor limite de energia, no gráfico da secção de choque versus energia colisional. O mecanismo para explicar excitação vibracional e aparecimento dessa estrutura limite é atribuí-la a estados moleculares ressonantes<sup>(34)</sup> com formação de íon negativo, levando a produtos de dissociação instáveis mas com tempos de vida observáveis. O eletrôn incidindo na molécula neutra no estado fundamental eletrônico, é por ela capturado formando um íon molecular negativo. Se o tempo de vida desse estado eletrônico for maior que o período vibracional então é possível distinguir os estados vibracionais deste íon. Esse íon molecular negativo pode sofrer um rearranjo, fornecendo a molécula num estado vibracional excitado tendo energia próxima do íon.

Pretendíamos com esta parte apresentar os processos que podem ocorrer quando efetuamos uma descarga elétrica em um gás e alguns mecanismos que tentam explicar os fatos observados.

### I.3 - Comparação entre Excitação por Radiação Laser e por Descarga Elétrica.

Os modelos para dissociação multifotônica comentados na seção I.1, tratam um processo que ocorre livre de colisões entre as moléculas do gás. Nestas condições, a transferência de energia ou desativação por colisões não ocorre. Temos a dissociação e reação da espécie excitada que terá ou não uma distribuição de energia do tipo Boltzmann, dependendo do valor da velocidade de relaxação comparada com a velocidade de reação.

Colisões e transferência de energia do modo vibracional excitado para outros graus de liberdade vibracional, rotacional, eletrônico, ou translacional, ocorrem e no caso deste último há um aumento de temperatura do gás. Temos que distinguir dois tipos de aumento de velocidade pela excitação com laser. Um advindo da elevação de temperatura do gás, sendo portanto efeito térmico e, que ocorre geralmente com pressões altas onde a transferência de energia é favorecida. O outro, pela reação das espécies vibracionalmente excitadas antes da relaxação ou, transferência de energia, observado para pressões baixas.

Como trabalhamos com pressões entre 30 e 60 torr, podemos inferir que nossa reação foi principalmente do tipo térmico. Mesmo assim, há vantagem sobre o aquecimento comum. Com este, a população dos níveis mais altos é feita gradativamente até termos moléculas com energia suficiente para reagir. Pela excitação com laser, as moléculas são bombeadas a um nível alto de energia para depois haver a distribuição, via relaxação, para os níveis inferiores, sendo que esse processo ocorre num lapso de tempo competi-

vo com a reação química. Por esse motivo o aumento de velocidade na reação induzida por laser é maior que sob aquecimento comum<sup>(35)</sup>.

Quando se trabalha com descarga elétrica, deve-se levar em consideração a natureza da descarga, - pois seus efeitos são determinados pela diferença de potencial, pressão do gás na zona de descarga, densidade corrente.

Os elétrons emitidos durante a descarga apresentam uma gama muito grande de velocidades. Além disso, podemos ter elétrons provenientes de processos secundários. É um processo não seletivo, podendo ocorrer desde ionização até excitação vibracional ou rotacional dependendo da energia do elétron. Podemos ter a formação de plasma i.e, um gás parcialmente ionizado, onde podemos encontrar - partículas de vários tipos: elétrons, átomos, íons e moléculas.

Seletividade no processo pode ser obtida se trabalharmos com um feixe de elétrons colimado usando um monocromador de elétrons. Aí poderíamos selecionar energias baixas e provar excitação vibracional/rotacional ou altas para provocar ionização.

## I.4 - Reações entre $\text{BCl}_3$ e $\text{H}_2$

Os trabalhos encontrados na literatura sobre a redução de tricloreto de boro por hidrogênio são basicamente de três tipos. Aqueles que trabalham com temperaturas altas (acima de  $1000^\circ\text{C}$ ) e tratam da formação de boro sólido por deposição em um substrato, que pode ser um filamento aquecido, o eletrodo ou a própria parede da cela de reação - ou, evitando o uso de suporte, empregando plasmas. A maior parte desses trabalhos não fazem menção à análise da fase gasosa. Os que a analisam, reportam a presença de  $\text{BHCl}_2$  e  $\text{HCl}$ , além de  $\text{BCl}_3$  que permanece sem reagir. As reações realizadas a temperaturas mais baixas (abaixo de  $400^\circ\text{C}$ ) parecem conduzir à formação de  $\text{B}_2\text{H}_6$  ou uma mistura de diborano e borano clorado. E por último as reações induzidas por laser.

Faremos a seguir um relato dos diversos métodos e condições empregadas e resultados obtidos, procurando manter a ordem cronológica.

### I.4.1 - Temperaturas Altas

Redução de  $\text{BCl}_3$  com um excesso de hidrogênio foi usada por Pring e Fielding<sup>(36)</sup> para depositar boro sobre carbono a  $1500^\circ\text{C}$ . Weintraub usou o mesmo processo para revestir de boro tubos de carbono<sup>(37)</sup> e para obter boro elementar<sup>(38)</sup>. Warth<sup>(39)</sup> obteve boro relativamente puro pela redução de  $\text{BCl}_3$  sobre um filamento de tungstênio entre  $1580 - 2100 \text{ K}$ . Van Arkel<sup>(40)</sup> depositou boro por decomposição térmica do haleto (Br, Cl) de boro. Usou o objeto onde se daria a deposição a  $1673 \text{ K}$  e o haleto de boro a  $293 \text{ K}$ , removendo o halogênio liberado com mercúrio ou estanho aquecidos. Boro cin

za amorfo foi obtido por Szabo e Tobias<sup>(41)</sup> sobre filamentos de molibdênio e tungstênio à temperatura de deposição entre 1770 e 12070 K. Powell<sup>(42)</sup> formou recobrimentos de boro e boretos pela redução de  $\text{BCl}_3$  com hidrogênio à temperatura entre 1270 e 2270 K. e temperatura de  $\text{BCl}_3$  entre 248 e 273K. Kozoriz e colaboradores<sup>(43)</sup> empregaram um método de fluxo para revestir de boro tubos contadores de nêutrons. Laubengayer<sup>(44)</sup>, Hurd e outros obtiveram boro elementar, que foi examinado microscopicamente e por difração de raios X e caracterizado com relação a densidade e dureza. Mostrou-se um material bastante inerte na forma cristalina, não sendo afetado por HCl ou HF a quente. Em contraste apresentou grande reatividade na forma de pó finamente dividido. O método de deposição consistiu na redução de  $\text{BCl}_3$  ( $\text{BBr}_3$ ) nas vizinhanças de um filamento incandescente. Os melhores resultados foram obtidos para tungstênio e tântalo.

Hisashi e colaboradores<sup>(45)</sup> obtiveram boro pela redução de  $\text{BCl}_3$  com zinco.

Segundo a reação  $2 \text{BCl}_3(\text{g}) + 3\text{Zn}(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} 2\text{B}(\text{s}) + 3\text{ZnCl}_2$ . Outro processo<sup>(46)</sup> utilizado por estes pesquisadores foi a redução de  $\text{BCl}_3$  com hidrogênio em tubo de quartzo entre 1370 - 1570 K. Encontraram melhor resultado para razão molar  $\text{H}_2 : \text{BCl}_3 = 60$  e temperatura de 1470 K.

Reação entre  $\text{BCl}_3$  e  $\text{H}_2$  provocada por aquecimento<sup>(47)</sup> da mistura passada por um tubo de quartzo mantido a  $900^\circ\text{C}$  levou a formação de  $\text{BHCl}_2$  e não se observou a formação de  $\text{B}_2\text{H}_6$  ou  $\text{B}_2\text{Cl}_4$ . A análise foi feita pelo teor de B, H, Cl e por espectrometria na região do infravermelho.

Queremos aqui observar que existe muita dificuldade em se obter o composto  $\text{HBCl}_2$  isolado. Os trabalhos existentes sobre sua análise por infravermelho trazem-

-no sempre misturado com  $\text{BCl}_3$ , ou também  $\text{B}_2\text{H}_6$  e  $\text{HCl}$ . Quando isolado à temperatura ambiente desproporciona-se em  $\text{BCl}_3$  e di-borano<sup>(48)</sup>. A análise cromatográfica apresenta dificuldades devido à sua alta reatividade e à grande afinidade dos compostos clorados pela maioria dos materiais empregados em cromatografia gás-líquido.

Encontramos, entretanto um trabalho<sup>(49)</sup> que reporta a determinação de uma mistura de  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{HBCl}_2$  e  $\text{HCl}$  por cromatografia gasosa. Um sistema especial foi empregado, acoplado à linha de vácuo de borossilicato, sendo o vácuo da ordem de  $10^{-5}$  Torr. A coluna cromatográfica foi imersa em um banho de metanol mantido a  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Nem esse trabalho traz espectro I.V. de  $\text{HBCl}_2$  isolado. Novamente, sua identificação foi feita por análise elementar fornecendo a razão 1:1:2 para B,H e Cl e análise por I.V. a  $-30^\circ\text{C}$  do pico referente a esse composto, sendo que o artigo não cita qual a frequência de absorção escolhida para as medidas.

Preparação de boro a partir da redução de  $\text{BCl}_3$  sobre sódio aquecido em um tubo de quartzo foi feito por Bulgakova<sup>(50)</sup>, Cameron<sup>(51)</sup> depositou boro sobre titânio através da reação:  $4/3 \text{BCl}_3 + \text{Ti} \xrightarrow{\Delta} \text{B}(\text{s}) + \text{TiCl}_4(\text{g})$ . Olempska<sup>(52)</sup> obteve boro, na forma de pó marron e uma modificação avermelhada, pela redução de  $\text{BCl}_3$  com  $\text{H}_2$  sendo o rendimento máximo observado para  $\text{H}_2 : \text{BCl}_3 = 80$ , com um aumento rápido com a elevação da temperatura na faixa de 1570 - 1870 K.

Krenev e Gudokinov<sup>(53)</sup> atribuíram à formação de  $\text{BCl}$  a causa do decréscimo na produção de boro, pela reação:  $\text{BCl}_3(\text{g}) + \text{B}(\text{s}) \longrightarrow 3\text{BCl}(\text{g})$ .

Carlton, Oxley e colaboradores<sup>(54)</sup> fizeram um estudo sobre a cinética de redução de  $\text{BCl}_3$  a boro em um "filamento" (1/16") de tungstênio aquecido. O experimento

foi conduzido a temperaturas entre 800 - 1100°C e pressões - totais entre 200 e 760 Torr. Pelos valores de energia livre e cálculo de constantes de equilíbrio calcularam a composição de equilíbrio a 1 atm. e proporção da mistura reagente -  $H_2: BCl_3=10$ . O gás encontrado em maior quantidade na mistura foi  $BHCl_2$  e ausência de  $B_2Cl_4$  foi constatada. Admitiram - que a etapa limitante do processo fosse a redução, no estado adsorvido de  $BHCl_2$  ou  $BCl_2$ . A velocidade de deposição de boro produzido modifica-se rapidamente com a temperatura. Encontraram que a velocidade de deposição de boro é independente da razão entre  $BCl_3$  e  $H_2$ , exceto para concentração de  $BCl_3$  menor que 10%. Adição de HCl reduz a velocidade de deposição.

Contrariamente aos trabalhos a alta temperatura, deposição de boro foi conseguida<sup>(55)</sup> por descarga elétrica de alta frequência em uma mistura de  $BCl_3$  e  $H_2$ , - pressões entre 1 - 3 atm, sobre substrato à temperatura entre 290 - 620 K.

Alguns trabalhos evitam a deposição em - um material suporte, empregando plasmas.

Boro finamente pulverizado foi obtido<sup>(56)</sup> pela passagem de  $BCl_3$  e  $H_2$  em um plasma induzido por radio-frequência a 25-20 kw, com uma velocidade de produção menor ou igual a 250 g/h. Cueilleron e Cruziat<sup>(57)</sup> obtiveram boro de pureza elevada pela redução de  $BCl_3$  por hidrogênio em um plasma de indução de argônio a 12 kw.

Diana e colaboradores<sup>(58)</sup> trabalharam - com plasma térmico e fora do equilíbrio produzido por descarga em hidrogênio. Razões molares de  $H_2/BCl_3$  entre 3 a 20 foram utilizadas. No primeiro caso boro finamente pulverizado foi obtido. No experimento com plasma fora do equilíbrio ocorreu nucleação heterogênea e o crescimento de boro foi -

observado tanto nas paredes do tubo de descarga quanto na superfície do catodo. Mesmo com grande excesso de hidrogênio a única espécie hidrogenada presente foi  $\text{BHCl}_2$ .

Naslain<sup>(59)</sup> e colaboradores fizeram um tratamento termodinâmico baseado na minimização da energia livre de Gibbs total do sistema, para estudar a deposição química na fase de vapor de boro, a partir de  $\text{BCl}_3$  e  $\text{H}_2$  em vários substratos, para pressão de 1 atm e temperaturas entre 1000 e 1900 K. Em substratos metálicos dois agentes redutores competem ( $\text{H}_2$  e metal). No caso de metais muito reativos, (como titânio), a atuação do metal na redução de  $\text{BCl}_3$  é predominante sobre o ataque do substrato.

#### 1.4.2 - Temperaturas Baixas

Schlesinger e Burg<sup>(60)</sup> obtiveram  $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$  pela ação de uma descarga (1500 volts) elétrica sobre uma mistura do haleto de boro com hidrogênio, obtendo melhor resultado, dentro da faixa estudada, para pressão total de 20 Torr, fluxo de 300 cc/min, tempo de descarga 1,7h e proporção  $\text{H}_2 : \text{BCl}_3 = 10$ . Análise hidrolítica apontou  $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$  ou  $\text{B}_2\text{H}_6$  como produtos, porém por velocidade de decomposição e volatilidade comparativas a identificação foi feita para o primeiro.

Em 1949, Hurd<sup>(61)</sup> produziu diborano como produto principal, juntamente com  $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , através da redução de  $\text{BCl}_3$  por hidrogênio na presença de metais e hidroletos metálicos. O processo consistiu na passagem dos gases ( $\text{H}_2 : \text{BCl}_3 = 3,4,6$ ) por um tubo aquecido entre 620-720 K. A caracterização foi feita mediante reações características de

boranos. A finalidade do metal era agir como supressor de radicais cloro formados e não como catalisador.

Redução de  $\text{BCl}_3$  por hidrogênio sob pressão, na presença de metais (Al, Ca, Mg) a temperaturas entre 290-670 K, foi feita por Cueillerone e Reymoret<sup>(62)</sup>. Os produtos foram identificados como  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{BHCl}_2$  e  $\text{HCl}$ . A redução nunca foi total, mesmo para as temperaturas maiores e longo tempo de reação.

Lynds e Stern<sup>(63)</sup> prepararam  $\text{BHCl}_2$  pela passagem de uma mistura de  $\text{BCl}_3$  e  $\text{H}_2$ , sobre magnésio granulado, mantido à temperatura entre 670-720 K. A análise foi feita por espectrometria na região do infravermelho, determinação de peso molecular a partir de pressões parciais e densidade de uma mistura de  $\text{BCl}_3$  e  $\text{BHCl}_2$ .

Diborano foi também obtido por Mochalov e Rusetskii<sup>(64)</sup> por descarga elétrica em  $\text{BCl}_3$  e  $\text{H}_2$  na presença de alumínio pulverizado. O melhor rendimento foi obtido para  $\text{H}_2 : \text{BCl}_3 = 3,5 - 4,5$ .

#### I.4.3 - Reações induzidas por laser

A utilização de  $\text{BCl}_3$  em reações induzidas por laser visam geralmente a excitação seletiva de um dos isótopos de boro e conseqüente enriquecimento isotópico.

Encontramos trabalhos<sup>(65)</sup> que tratam a análise de tricloreto de boro antes e após irradiação para estimar o fator de enriquecimento isotópico, não se preocupando com a análise de produtos ou intermediários, ou mecanismo da reação.

Há os que analisam os produtos e sugerem

mecanismos. Por exemplo Rockwood e Hudson<sup>(66)</sup> estudaram a reação entre  $\text{BCl}_3$  e  $\text{H}_2$  induzida por laser de  $\text{CO}_2$  sintonizado na linha P(16), na faixa de pressão de 40-100 Torr e composição da mistura 1:1. A reação forneceu como produtos somente  $\text{BHCl}_2$  e  $\text{HCl}$ , analisados por espectrômetro infravermelho de resolução média. Admitem que o intermediário seja  $\text{BCl}_2$ . B. Kivel<sup>(67)</sup> utilizando-se dos dados experimentais desse trabalho apresenta um modelo para reação. Sugere um mecanismo de colisão binária para  $\text{H}_2 + \text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2 + \text{HCl}$ . Considera que a reação básica durante a colisão ocorra entre átomos individuais da molécula "quente" e a molécula "fria" incidente. No caso Cl um átomo da molécula quente  $\text{BCl}_3$  reage com  $\text{H}_2$  incidente. Atribui ao aquecimento da molécula  $\text{H}_2$  por colisão elástica com  $\text{BCl}_3$ , que facilitaria a reação, a razão principal de seu rendimento. Mostra que a maior parte da dissociação ocorre depois da desativação vibracional, mas antes do resfriamento do gás.

Lin e Atvars<sup>(68)</sup> estudaram essa reação na presença de metais. Os produtos foram analisados por espectrometria de massa. As atribuições foram feitas a  $\text{B}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$  e  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  para a reação na presença de titânio e chumbo respectivamente.

Nikoronov<sup>(69)</sup> e colaboradores afirmaram que a reação entre  $\text{BCl}_3$  e  $\text{H}_2$  induzida por laser de  $\text{CO}_2$  é uma reação térmica, cuja velocidade depende da concentração do intermediário  $\text{BCl}$ , desde que a reação básica que ocorre segundo eles é:  $\text{BCl} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{BHCl}_2$ .

Ishikawa<sup>(70)</sup> et al apresentaram resultados de seu trabalho experimental sobre decomposição multifônica de  $^{10}\text{BCl}_3$  e  $^{11}\text{BCl}_3$  usando oxigênio como agente supressor dos radicais formados. Trabalharam com pressão parcial de -

$\text{BCl}_3$ , de 1 Torr. Introduziram a idéia de uma molécula  $^{11}\text{BCl}_3$  excitada com uma energia média dos modos vibracionais. Esta molécula poderia fornecer  $^{11}\text{BCl}_3$  com um conteúdo de energia maior que o necessário para a reação, sofrendo decomposição imediata. Ou, podendo colidir com molécula de outro isótopo: numa colisão elástica:



ou deixando a molécula do outro isótopo excitada vibracionalmente:



A partir de seus resultados experimentais concluíram que a eficiência de desativação de  $^{11}\text{BCl}_3^*$  por colisão com  $\text{O}_2$  seja dez vezes menor que por colisão com  $^{10}\text{BCl}_3$ . Isto nos sugere que dissociando seletivamente moléculas contendo determinado isótopo, esta seletividade poderá ser mantida, pelo menos parcialmente, para pressões um pouco maiores do gás em questão, diluído com agente supressor dos radicais formados.

#### I.4.4 - Análise dos Intermediários

Podemos perceber que existem muitas dúvidas e contradições com relação aos produtos formados e condições de experimento que conduzem a este ou aquele produto - com melhor rendimento.

No que diz respeito ao(s) intermediário (s) formado(s), existe uma aparente controvérsia.

Apesar das entalpias de dissociação<sup>(71)</sup>

favorecerem a presença de  $\text{BCl}_2$ , pois:



existe um grande número de artigos que tratam da análise dos intermediários e reportam a identificação de  $\text{BCl}$  como emissor e não observam qualquer banda referente a  $\text{BCl}_2$ .

Com referência a isso temos trabalho com excitação de  $\text{BCl}_3$  por microonda<sup>(72)</sup>, por flash fotólise<sup>(73)</sup>, por descarga elétrica<sup>(74)</sup> e por redução de  $\text{BCl}_3$ <sup>(58)</sup> em um plasma térmico e fora do equilíbrio de hidrogênio. Neste artigo observaram também bandas largas, não resolvidas, do tipo poliatômico em 5430, 5560, 5320 e 5000Å<sup>0</sup>, que foram atribuídas à excitação de  $\text{BCl}_3$  devido à sua sensibilidade com relação à pressão parcial deste componente.

Além disso, Knowles e Buchanan<sup>(75)</sup> na reação entre  $\text{BCl}_3$  e  $\text{O}_2$ , foto iniciada por lâmpada de mercúrio, obtiveram  $\text{Cl}_2$  como um dos produtos o que nos permite sugerir que na reação com  $\text{H}_2$  seja  $\text{Cl}_2$  e não  $\text{Cl}$ , que reaja produzindo  $\text{HCl}$ . Sem esquecer que estamos analisando o produto final e esse pode ter sido formado por recombinação, dos radicais  $\text{Cl}$ .

Em contrapartida, o Dessaux et al fizeram uma série de estudos sobre a redução de  $\text{BCl}_3$  por hidrogênio atômico, analisando os intermediários e identificam  $\text{BCl}_2$ , além de  $\text{BH}$ ,  $\text{BCl}$  e  $\text{B}_3$ .

No primeiro artigo<sup>(76)</sup> sobre o assunto - distinguem dois tipos de luminescência uma, tal qual uma chama, nas proximidades da zona de reação, de cor amarelo-esverdeado e dependente da proporção entre  $\text{BCl}_3$  e  $\text{H}_2$ . A outra, - na presença de hidrogênio em excesso, difusa, de cor laranja.

Além da emissão predominante distinguem outras, mais fracas, relativas ao sistema  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  dos radicais BH e BCl. Registram também espectro na região do ultravioleta, usando misturas 1:1 de  $H_2$  e  $D_2$  e concluem que o emissor responsável pela primeira luminescência não tenha hidrogênio. Por isto e pelo tipo de estrutura da emissão atribuem-na a transição eletrônica de uma molécula poliatômica,  $BCl_2$ . Confirmam esta atribuição em artigo posterior <sup>(77)</sup> pela medida das frequências de vibração no estado fundamental.

Outro trabalho <sup>(78)</sup> substituindo  $BCl_3$  por  $BBr_3$  faz com que concluem que a espécie emissora no segundo caso não possui também átomos do halogênio. Apontam a espécie  $B_3$ , pelo método empírico de Walsh, como responsável pela emissão. Medindo o tempo de meia-vida e constante de velocidade, sugerem <sup>(79)</sup> um mecanismo para a formação deste radical. A etapa primária sendo:

$BCl_3 + H \cdot \longrightarrow BCl_2 + HCl$ , seguida da perda de cloro, conduzindo à formação de  $B_2$  e boro atômico. O radical  $B_3$  podendo ser formado pela reação:  $B_2 + B \longrightarrow B_3$ .

Os artigos sobre formação de radicais de  $BCl_3$  por laser de  $CO_2$  <sup>(80)</sup> se referem a dois estágios de luminescência. Um instantâneo com relação ao pulso do laser e outro atrasado. São atribuídos, respectivamente, a processos radiativo, pela interação do campo IV do laser com os níveis vibracionais da molécula e a processos colisionais. A banda na região de  $2700-2800A^0$ , com máximo em  $2720A^0$ , atribuem à transição  $A^1\Pi \longrightarrow X^1\Sigma^+$  do radical  $BCl^*$ . Este não sendo criado pela dissociação  $BCl_3$ , na ausência de colisão mas, por colisão das moléculas de  $BCl_3$  excitadas ou, por reação química dos produtos de dissociação.

Este levantamento acerca das atribuições

feitas a(s) luminescência(s) observadas demonstra que  $\text{BCl}_2$  - pode ser formado em determinadas condições mas que o radical presente em maior concentração e que leva a formação dos produtos finais observados é  $\text{BCl}$ .

## I.5 - Objetivos

Pelo levantamento bibliográfico acerca - das reações entre tricloreto de boro e hidrogênio podemos ve rificar que os produtos podem ser diversos. Podemos ter a formação de boranos, boranos clorados, boro amorfo ou crista lino, dependendo das condições de pressão e temperatura usa- das na redução e método de indução da reação: aquecimento, - descarga elétrica, microonda, fotólise usando fonte conven- - cional ou Laser.

Os interesses por essa reação são diver- sos e podemos enumerar:

- produção de boranos, usados como com- - bustíveis.

- formação de boro, para revestimento de superfícies internas, como é o caso de tubos contadores de neutrons ou, obtenção de boro puro que tem características - peculiares - na forma cristalina é bastante inerte e tem uma dureza bastante alta; na forma de pó é extremamente reativo a temperaturas altas e isto evita o uso de crescimento de su perfícies para condensar boro a partir da fase gasosa.

- separação isotópica de boro por Laser onde, neste caso, hidrogênio pode atuar como agente supres- - sor dos radicais formados.

Enriquecimento isotópico de boro utili- - zando-se de reação induzida por laser de  $\text{CO}_2$  pulsado, foi - conseguido em nosso grupo<sup>(81)</sup> na presença de metais pulveri- zados. A molécula  $\text{BCl}_3$  foi escolhida devido à ressonância - de uma de suas vibrações (estiramento assimétrico  $\nu_3$ ) com o laser de gás carbônico. Esta vibração apresenta um desdo- - bramento isotópico de  $39,5\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_3$   $^{10}\text{BCl}_3$  a  $993,7\text{cm}^{-1}$  e

$\nu_3$   $^{11}\text{BCl}_3$  a  $954,2 \text{ cm}^{-1}$  (82) e podem ser excitadas seletivamente pelas linhas R(30) a  $982,096 \text{ cm}^{-1}$  e P(16) a  $947,75 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Nosso trabalho visa identificar os produtos da reação e esclarecer a atuação do sólido no meio reacional, usando para isso não apenas reação induzida por laser mas, também por descarga elétrica (outra fonte de excitação).

Queremos salientar aqui, a importância crescente por efeitos de superfície. Como o processo de catálise heterogênea ocorre na superfície do catalisador, o desenvolvimento da teoria da catálise está intimamente ligado ao conhecimento da estrutura e composição da superfície e dos fenômenos da adsorção.

Assim, técnicas (introduzidas há uns quinze anos) de espalhamento, difração eletrônica de baixa energia (LEED), espectroscopia Auger, espectroscopia fotoeletrônica de raios X, etc, que permitem a investigação da superfície e dos processos que nela ocorrem, deram um avanço marcante nesta área de pesquisa.

Ligado também a aceleração do estudo de superfícies encontra-se o desenvolvimento da microeletrônica e a necessidade de se obter desenhos precisos e definidos sobre a superfície, tão bem quanto a introdução de dopantes. A técnica usual é a deposição química na fase de vapor (DQV) e cresce o interesse pela utilização de "lasers"<sup>(83)</sup>, por fornecerem um processo mais controlado. Laser pode ser usado tanto para aquecimento local da superfície como para induzir reação fotoquímica na fase gasosa, perto da superfície. Em ambos os casos o laser oferece como vantagens a localização espacial e minimização de contaminação, por evitar o aqueci-

mento total do reator e do substrato.

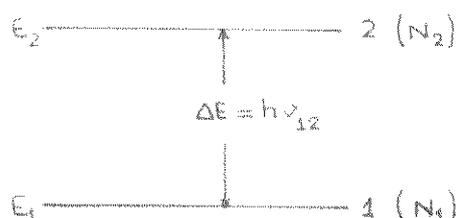
Um efeito relativamente novo que tem sido estudado<sup>(84)</sup> é o aumento de fotoquímica nas vizinhanças de uma superfície rugosa. Esse estudo tem origem no efeito Raman aumentado na superfície. Absorção e emissão podem ser estimuladas pela proximidade a uma superfície rugosa. Isto é explicado em termos do campo elétrico que se intensifica nas vizinhanças de uma saliência. Um aumento de sinal pode ser obtido por várias razões: o campo elétrico do "laser" é amplificado perto da superfície, a molécula excitada acopla-se à ressonância da superfície resultando num aumento de emissão, os elétrons da superfície contribuem para resposta óptica da molécula. Esse aumento pode ser da ordem de até  $10^6$  vezes -<sup>(85)</sup> contudo, em reações fotoquímicas requer-se muitas investigações e escolha de um sistema onde efeitos competitivos de transferência de energia, desativação e/ou dessorção possam ser superados pela velocidade de reação.

## CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTALII.1 - FONTES DE EXCITAÇÃOII.1.1 - Laser(a) Princípio Básico

A denominação "LASER" vem das iniciais - em inglês "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation" que traduzindo significa: Amplificação da luz por Emissão Estimulada da Radiação.

O princípio básico desse efeito pode ser entendido considerando-se um sistema simples de dois níveis de energia não degenerados, separados por uma diferença de energia



Se incidirmos luz, com frequência  $\nu_{12}$  no sistema este irá absorver energia e haverá uma promoção de espécies do nível (1) para o nível (2). A velocidade de absorção ( $\nu_{\alpha}$ ) sendo dada por:

$$\nu_{\alpha} = B N_1 \rho$$

onde  $B$  é o coeficiente de absorção induzida de Einstein,  $N_1$  é a população do nível 1 e  $\rho$  a intensidade da radiação.

A desativação das espécies do nível 2 pode ser via processo não radiativo ou radiativo. Para o segundo caso, podemos ter emissão espontânea ou estimulada. A velocidade para o decaimento espontâneo ( $\nu_{\beta}$ ) pode ser escrita como:

$$\nu_{\beta} = A N_2$$

sendo  $A$  o coeficiente de Einstein para emissão espontânea e  $N_2$  a população do nível  $2$ .

A emissão pode também ser estimulada por um fóton de energia igual a  $\Delta E$ , segundo o processo:



sendo a velocidade para emissão estimulada ( $v_y$ ) igual a:

$$v_y = B' N_2 \rho$$

onde  $B'$  é o coeficiente de Einstein para emissão estimulada e, quando os níveis não são degenerados,  $B'=B$ .

Observamos que para esse processo um fóton está entrando no sistema e dois estão saindo. Quando isso ocorre, ou seja, quando uma onda de frequência e amplitude  $a$  interage com uma espécie excitada sua amplitude é duplicada, mas há conservação de fase e direção. O contrário - ocorre com emissão espontânea que pode ser emitida em qualquer direção e qualquer fase.

Um requerimento mínimo para que a ação - "laser" ocorra é que a velocidade de emissão estimulada seja maior que a velocidade de absorção. Em suma, deve haver uma inversão de população.

$$B' N_2 \rho > B N_1 \rho \quad \text{ou} \quad N_2 > N_1$$

Pode-se mostrar que esse requerimento não é tão somente  $(N_2 - N_1) > 0$ , mas:

$$(N_2 - N_1) > \frac{\text{perda}}{1} \frac{e}{2h\nu_0} \left( \frac{\pi}{\ln 2} \right)^{1/2} \frac{\Delta\nu}{B}$$

perda - efeitos devido a reflexão, difração, espalhamento, - etc.

1 - comprimento do meio absorvente

$\Delta\nu$  - largura da linha  $\bar{\nu}$  altura meio pico

Essa expressão subentende que existe um valor mínimo de ganho ( $g = -\alpha$  sendo  $\alpha$  o coeficiente de absorção) para que a ação laser ocorra.

"NOTA"  $\frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha l)$  quando  $N_2 > N_1$   $\alpha$  torna-se um valor negativo pois a emissão estimulada contribui mais que a absorção.

Neste trabalho utilizamos um laser molecular de gás carbônico, para induzir reação entre tricloreto de boro e hidrogênio.

#### (b) Laser de CO<sub>2</sub>

O "Laser" de CO<sub>2</sub> é do tipo onde uma descarga elétrica é produzida no gás e a inversão de população é atingida por meio de vários tipos de colisões. O efeito pode ser conseguido tanto por excitação direta de CO<sub>2</sub> a baixa pressão ou, conjuntamente admitindo-se gás carbônico e nitrogênio na região da descarga. Neste caso, nitrogênio é inicialmente excitado por impacto eletrônico. Por tratar-se de uma molécula homopolar o decaimento das espécies vibracionalmente excitadas é proibida por dipolo elétrico. A desativação é então feita por colisões. O tempo de vida de N<sub>2</sub><sup>\*</sup> ( $v=1$ ) é de 100 m seg e pode-se observar pelo diagrama dos níveis de energia para CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> a coincidência com o nível vibracional excitado 00<sup>0</sup>1 de CO<sub>2</sub><sup>a</sup>. A pequena diferença de energia entre os níveis dessas duas moléculas permite a transferência ressonante de energia entre elas, o que assegura a alta eficiência do processo. O tempo de vida do nível 00<sup>0</sup>1, sendo bem maior que para os outros níveis, acarreta uma alta população neste. Temos duas emissões "laser", correspondente às

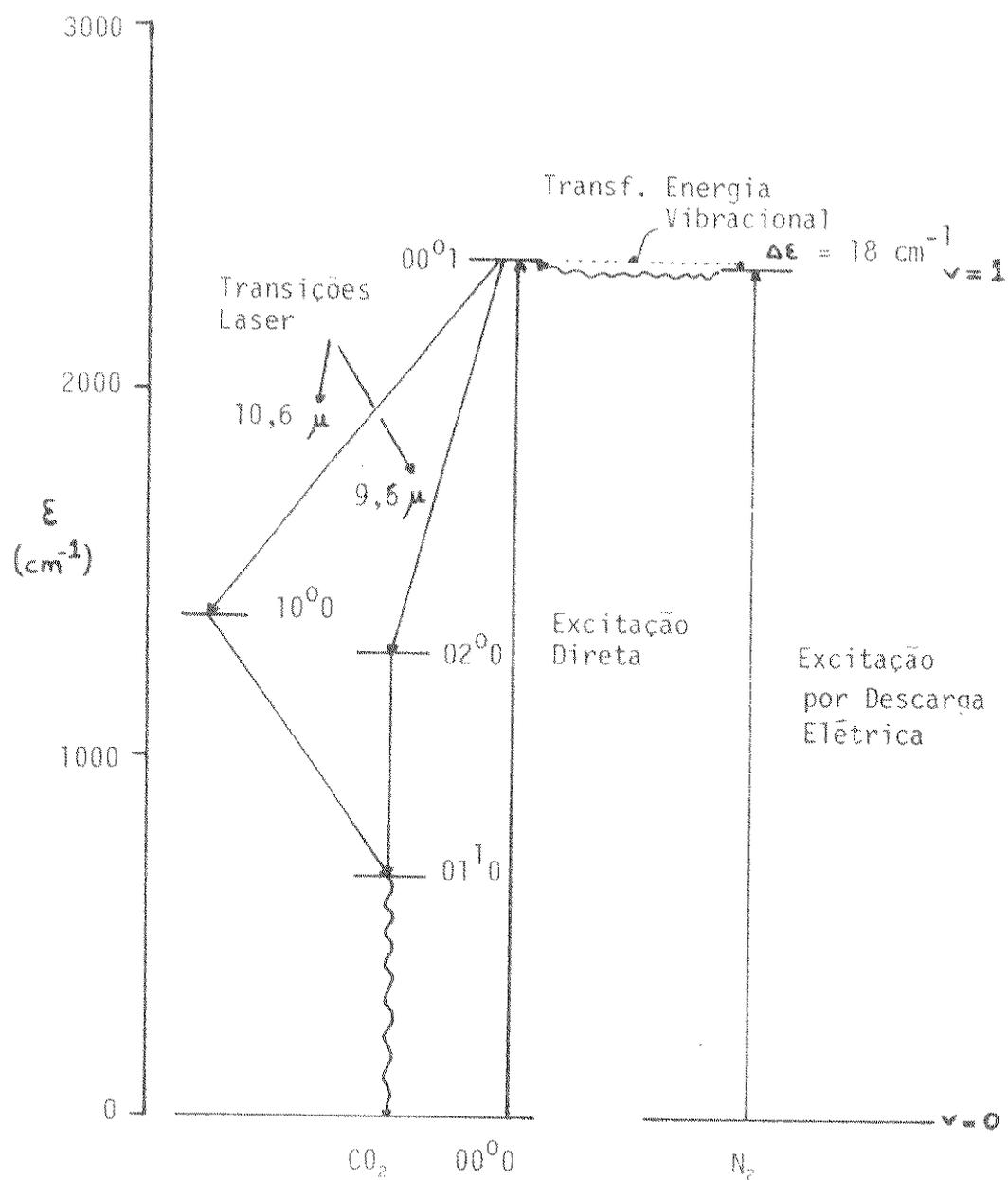


Figura 11.1 - Níveis de Energia para  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ . (Ref.106)

transições entre os níveis:  $00^01$  para  $10^00$  e de  $00^01$  para  $02^00$ . A primeira centrada em  $960,99 \text{ cm}^{-1}$  ( $10,6 \mu\text{m}$ ) e a segunda em  $1063,77 \text{ cm}^{-1}$  ( $9,6 \mu\text{m}$ ). Para estas transições vibracionais, temos possibilidades, mediante o equipamento utilizado de sintonizar as linhas relativas às transições rotacionais. Segundo as regras de seleção temos emissões para as quais a mudança do número quântico rotacional é  $\Delta J = +1$ , formando o ramo P e aquelas em que  $\Delta J = -1$  formando o ramo R<sup>b</sup>

<sup>a</sup> A molécula de  $\text{CO}_2$  é linear e o número de graus de liberdade vibracional é  $3N - 5 = 4$ , correspondentes aos seguintes modos normais de vibrações.



As notações  $00^01$ ,  $02^00$ , etc referem-se a níveis vibracionais relacionados com estes modos normais onde:



<sup>b</sup> Quando nos referimos à linha P (J) ou R(J), J denota o número quântico rotacional do estado vibracional de menor energia.

### (c) Equipamento Utilizado

Utilizamos o sistema TEA (Transversely Excited Atmospheric Pressure) cujos eletrodos estão posicionados transversalmente ao fluxo dos gases, mantidos à pres-

são ligeiramente acima da pressão atmosférica. O equipamento é da série 801-A da "Lumonics Research Limited".

O meio ativo é introduzido na cavidade ressonante, que é um interferômetro que proporciona a amplificação óptica suficiente da radiação. Numa extremidade da cavidade temos uma janela côncava de germânio de 95% de reflexão. O refletor posterior é uma grade de difração que apresenta reflexão máxima e se situa num tubo de extensão de vidro. O ajuste do ângulo da grade, por meio de um micrômetro externo, é que propicia a seleção de comprimento de onda na faixa de 9,6 a 10,6  $\mu\text{m}$ .

O volume ativo do laser é de 4 litros. A mistura dos gases é feita por um sistema misturador com ajuste de válvulas tipo agulha que permite regulagem do fluxo para manter uma porcentagem relativa de 4,63% de  $\text{CO}_2$ , 6,91% de  $\text{N}_2$ , 0,131%  $\text{H}_2$  e 88,329% de  $\text{He}$ , sendo a função do último aumentar a capacidade calorífica do sistema.

A fonte de alimentação é da "Universal - Voltronics", modelo B A1-50-70, capaz de fornecer 40 KV, 70 mA. Através da aplicação de rápidos pulsos, com intervalos apropriados, uma descarga uniforme é gerada entre o cátodo e o ânodo, numa duração de poucos microsegundos.

O pulso emitido tem 150 nseg de duração e energia média de 1,5J. A focalização da radiação na célula foi feita por meio de uma lente de fluoreto de bário de distância focal de 100,00 mm. Com o sistema focalizado, a densidade de potência no ponto focal é da ordem de G watts/cm<sup>2</sup>.

II. 1.2 - Sistema gerador de Descargas Elétricas.

A outra fonte de excitação utilizada em nosso trabalho foi um sistema gerador de descargas elétricas.

Foi construído<sup>(87)</sup> a partir de sistema utilizado em televisores, que gera alta tensão, alimentando o cinescópio.

Produz uma descarga de corrente contínua pulsada de frequência de 15 KHz com uma voltagem de 15 KV e potência de 50 W, aproximadas.

Consta de um oscilador de alta frequência, ligado a um amplificador de tensão, conectado a um retificador e por último a um transformador de saída. O sistema é alimentado por uma diferença de potencial de 110 V AC .

## II. 2.1 - Celas de Reação

As reações foram feitas em celas de vidro cilíndricas de 3,5 cm de diâmetro e 10,0 cm de comprimento tendo na região central uma saída com torneira de teflon para alto vácuo, marca Kontes. Suas extremidades, fechadas com janelas de cloreto de sódio ou brometo de potássio, presas com auxílio de flanges. A junção, feita intercalando-se anéis de borracha em "o" entre a junta plana terminal da cela, a janela e a flange e prendendo-se com parafusos.

A cela utilizada no experimento com laser apresenta um abaulamento na região central inferior, onde o sólido era colocado, de forma a ficar próximo da região focal. (figura II.2.a).

Utilizamos também um outro tipo de cela com três saídas para tentativa de análise de luminescência. Esta cela foi usada nos experimentos com descarga elétrica.

Eletrodos de tungstênio de 1,7 mm de diâmetro foram soldados na saída perpendicular. O depósito para o sólido, situado sob os eletrodos para que as espécies formadas durante a descarga ficassem relativamente próximas do metal (figura II.2.b ).

Este tipo de cela, tanto em um caso como no outro, permite que a análise do gás antes e após a reação (por espectrometria na região do infravermelho) seja feita sem a necessidade de transferência da mistura gasosa.

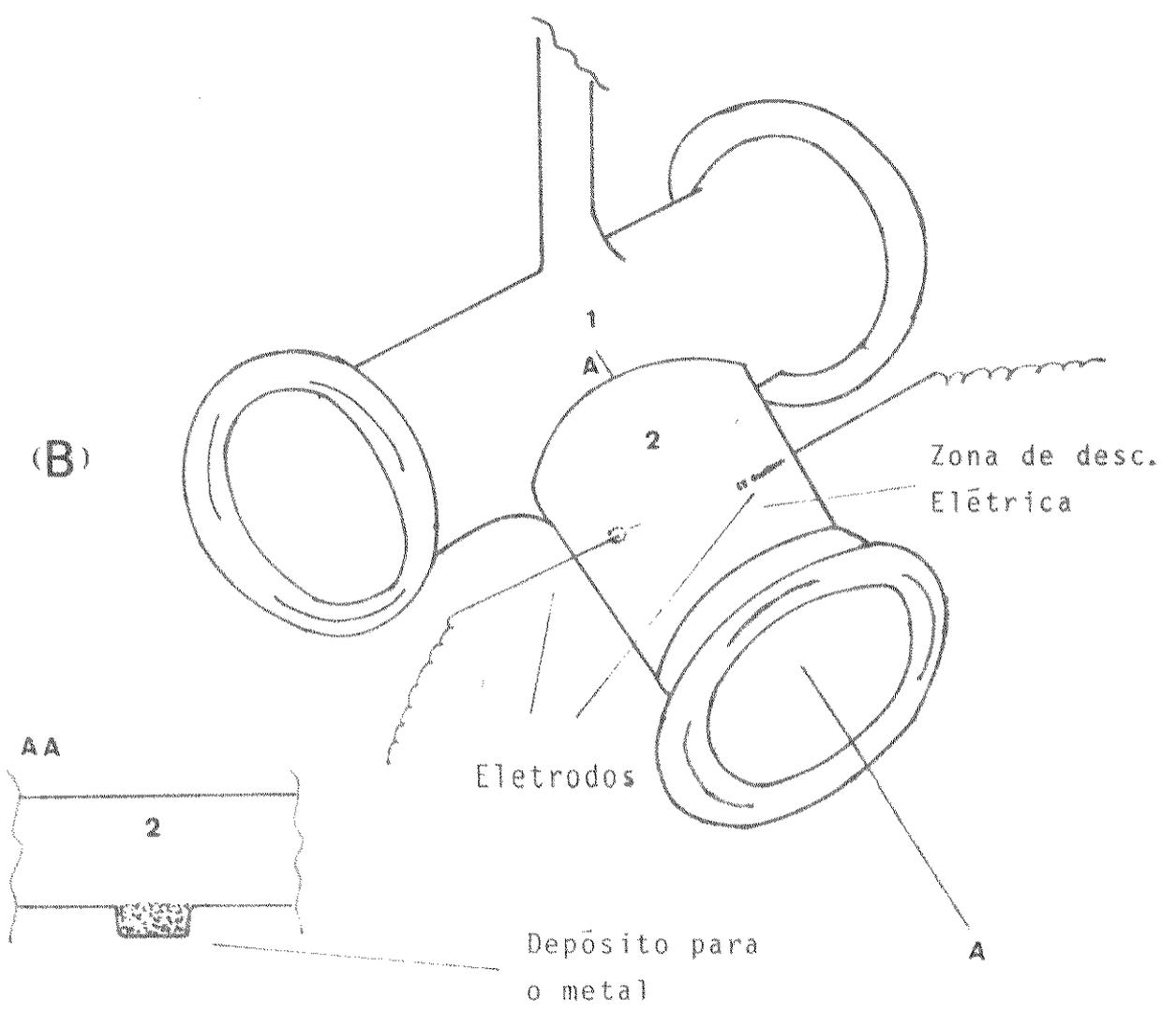
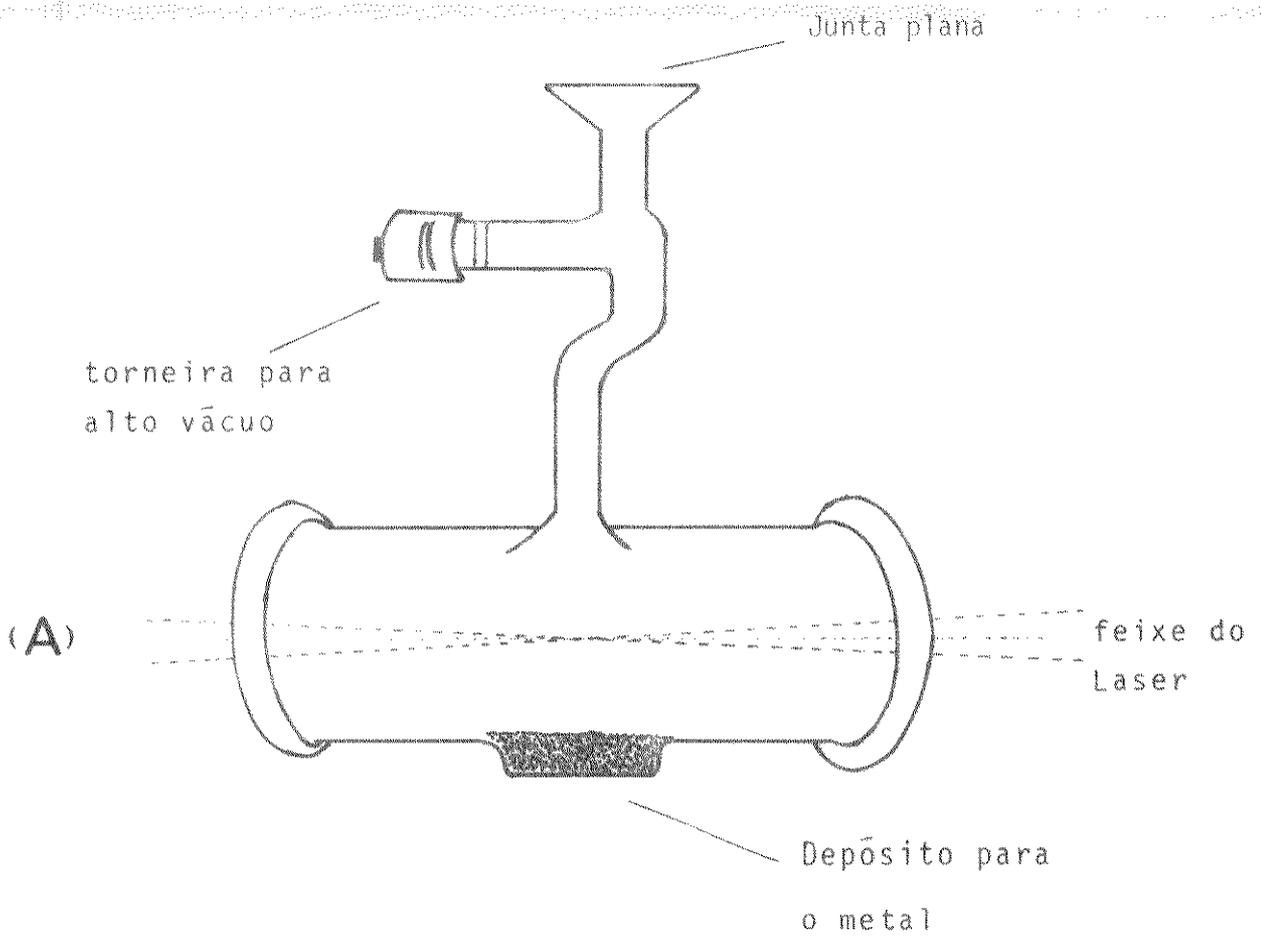
## II. 2.2 - Linha de Vácuo

Para mistura e introdução dos gases na cela de reação, usamos uma linha de vácuo de vidro. (figura II.3 ). Dotada de juntas planas, presas por presilhas de -

Figura II. 2 - Celas de Reação utilizadas

(A) nos experimentos com Laser de  
CO<sub>2</sub>

(B) nos experimentos com Descarga  
Elétrica



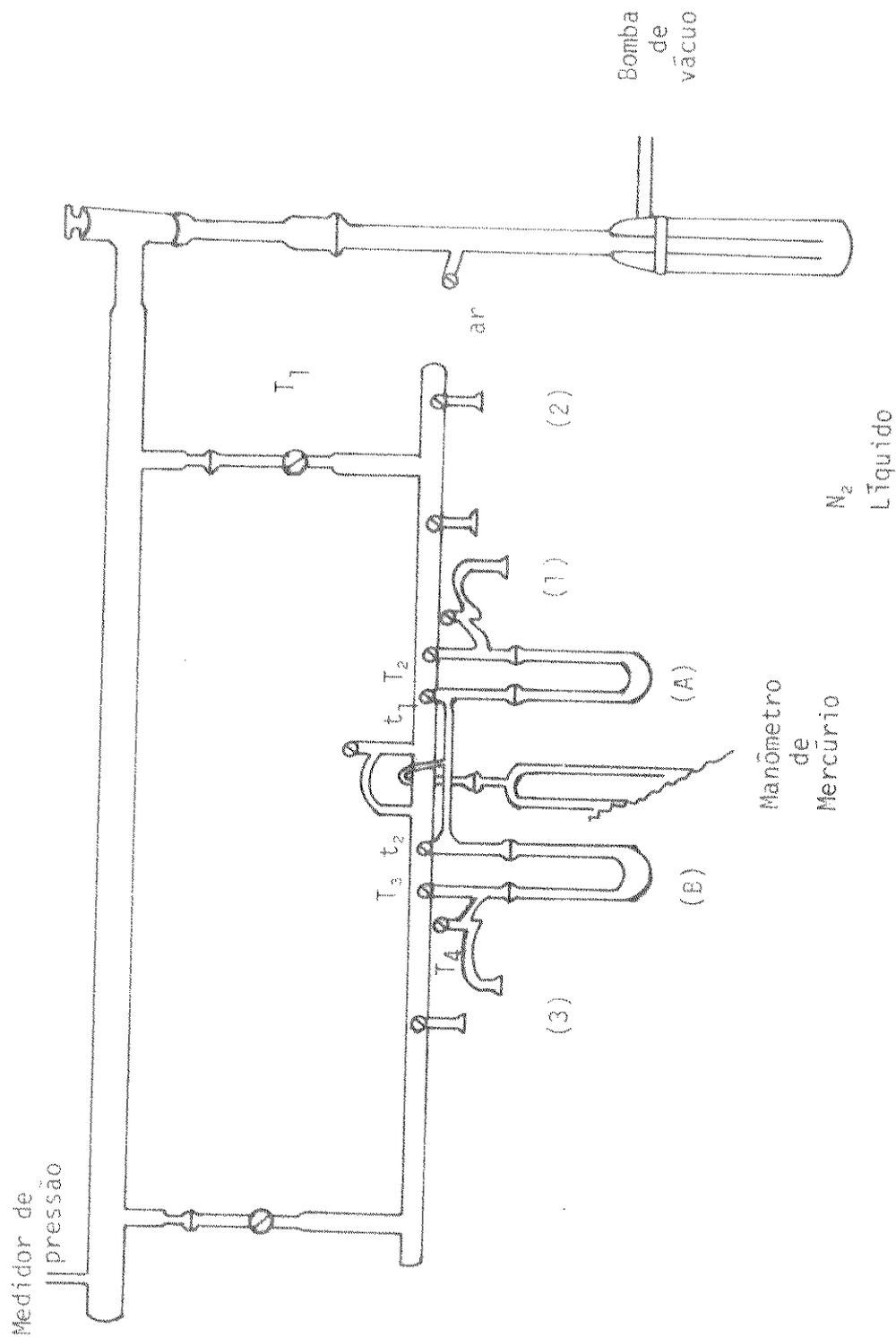
rosca, sem a necessidade de utilização de graxa que deve ser evitada quando se trabalha com  $\text{BCl}_3$ . Saídas munidas de torneiras de teflon para alto vácuo.

O vácuo da cela e da linha antes da introdução dos gases foi de 20 mTorr, conseguido por meio de uma bomba mecânica, modelo 1405, acoplada a motor da GE modelo 5 KH3 RGA 0054 de 1725 rpm e potência de 1/3 HP.

A pressão foi medida com medidor Termopar da Veeco Instruments Inc. TE 27-1. O vazamento médio foi de 20 m Torr/h. Trabalhamos com pressões na faixa de 20 a 60 Torr, medidas com manômetro de mercúrio.

Usamos frasco Dewar com nitrogênio líquido para condensar impurezas e evitar contaminação do óleo da bomba.

Figura II. 3 LINHA DE VÁCUO



## II. 3 - Procedimento Geral

O procedimento de uma maneira geral consistiu dos seguintes passos:

- vácuo da linha durante o dia anterior ao experimento.
- vácuo da linha e cela(s) por quatro horas antes da introdução dos gases.
- espectro infravermelho da(s) cela(s) evacuada(s).
- introdução de  $\text{BCl}_3$  por (1) com  $T_2$ ,  $T_3$  e  $T_4$  fechadas.

Medida da pressão desejada no manômetro de mercúrio e condensação subsequente em B. A torneira  $t_2$  é fechada. Vácuo para retirar possíveis impurezas.

- introdução de  $\text{H}_2$  por (2), abertura de  $T_2$ . Medida da - pressão pelo manômetro.
- mistura dos gases abrindo  $t_2$  até se atingir equilíbrio
- medida da pressão total. Em seguida abrimos  $T_4$  e a(s) celas(s) adaptada(s) em (3) e medimos a pressão final resultante da expansão.
- espectro infravermelho da mistura antes da reação.
- Reação induzida por Laser ou por descarga elétrica.
- espectro infravermelho da mistura após a reação.

### II. 3.1 - Experimentos com Laser

O aparelho era ligado com quinze minutos de antecedência para que a voltagem se estabilizasse ( $\leq 30\text{kV}$ ) e a descarga se mantivesse uniforme. O fluxo dos gases era ajustado. Helio era ligado por último para evitar perdas desnecessárias.

A linha do Laser foi selecionada com um analisador de espectro -  $\text{CO}_2$  - Spectrum Analyser - Opt. Eng. St. Rosa. A linha de emissão sintonizada foi a P(16) a -

$947,76 \text{ cm}^{-1}$  com uma potência de  $0,45\text{J}/150 \text{ ns} = 3 \text{ MW}$ , sem focalização, calibrada inicialmente. A reprodutibilidade de um pulso a outro sendo aproximadamente  $\pm 95\%$ .

A lente de germânio, para focalização da radiação, e a cela eram montadas num suporte a posicionadas de maneira que o ponto focal coincidisse com o centro da cela. Para o ajuste fazíamos com que a radiação incidisse sobre uma superfície gráfica sensível à emissão infravermelho do Laser.

A frequência era estabelecida (geralmente 2 Hz) e fazíamos irradiação durante o tempo determinado, adotado de forma a obter, no espectro infravermelho, bandas de intensidade suficiente para fazermos as atribuições.

### II. 3.2 - Experimentos com Descarga Elétrica

Sabíamos pela literatura que descarga elétrica em  $\text{BCl}_3$  puro pode fornecer  $\text{B}_2\text{Cl}_4$ , que absorve na região de  $615 \text{ cm}^{-1}$  do espectro infravermelho<sup>(88)</sup>. Passamos por isso a usar janelas de brometo de potássio nas celas de reação, em substituição às de cloreto de sódio usadas até então. Estas apresentam uma queda na transmitância em  $600 \text{ cm}^{-1}$  enquanto que as de KBr apenas por volta de  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

Utilizamos inicialmente eletrodos de platina, que eram os únicos disponíveis no momento. Porém, em vista da alta temperatura atingida ocorreu desgaste do metal e optamos pelo uso de eletrodos de tungstênio, tendo em vista seu menor custo.

A cada reação eles eram tratados com ácido clorídico, água, posteriormente acetona e secos em estufa.

A frequência de pulsação da descarga foi

escolhida de maneira a não produzir danificação dos eletrodos permitindo um certo resfriamento entre cada pulso. Foi fixada em 26 pulsos por minuto, dentro de um intervalo de 4 minutos.

## II. 4 - Análise

A análise foi feita por espectrômetro IV da Perkin Elmer, modelo 180, que funciona com duplo feixe, - composto de monocromador com cinco grades de difração, cobrindo a faixa de  $4000-180\text{ cm}^{-1}$ . O controle do monocromador foi usado na velocidade 10:1, o que diminui o incremento de frequência de cada  $0,1\text{ cm}^{-1}$  para  $0,01\text{ cm}^{-1}$ .

Apresenta um sistema de cortadores e obturadores arranjados de maneira a não introduzir erros devidos a diferenças de temperatura entre a amostra e o detetor. A energia do feixe de referência é mantida constante durante todo o espectro por meio de um sistema automático de variação de largura da fenda. A resolução do aparelho variando de  $1,5$  a  $3\text{ cm}^{-1}$  dependendo da faixa de frequência.

Análise auxiliar por espectrometria de massa foi testada. Um sistema especial para introdução da amostra gasosa foi construída. Constando de uma válvula em latão cromado modelo LB-1B da Edwards do Brasil que apresenta controle do tipo agulha para vácuo da ordem de  $10^{-3}$  -  $10^{-6}$  Torr. Esta válvula apresenta duas saídas perpendiculares: - uma terminando em junta plana de aço inox que se adapta diretamente à saída da cela de reação; a outra consiste numa sonda (de  $1/8''$ ) que permite a introdução do gás no espectrômetro.

Mesmo assim os resultados obtidos não nos pareceram confiáveis. Picos referentes a  $\text{BCl}_3$  ou,  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  que identificávamos por IV não foram registrados. Estes compostos sofrem hidrólise na própria válvula, pela água retirada na superfície metálica que não conseguimos eliminar mesmo por vácuo prolongado. Devemos ainda frizar que o aparelho -

que usamos é utilizado também para sólidos de relativamente alto ponto de fusão e ebulição que podem ser de difícil eliminação aparecendo como contaminação.

A superfície dos sólidos foi analisada - por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (ESCA, do acrônimo "Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

A técnica consiste na excitação da amostra por raios X e observação da energia dos fotoelétrons emitidos.

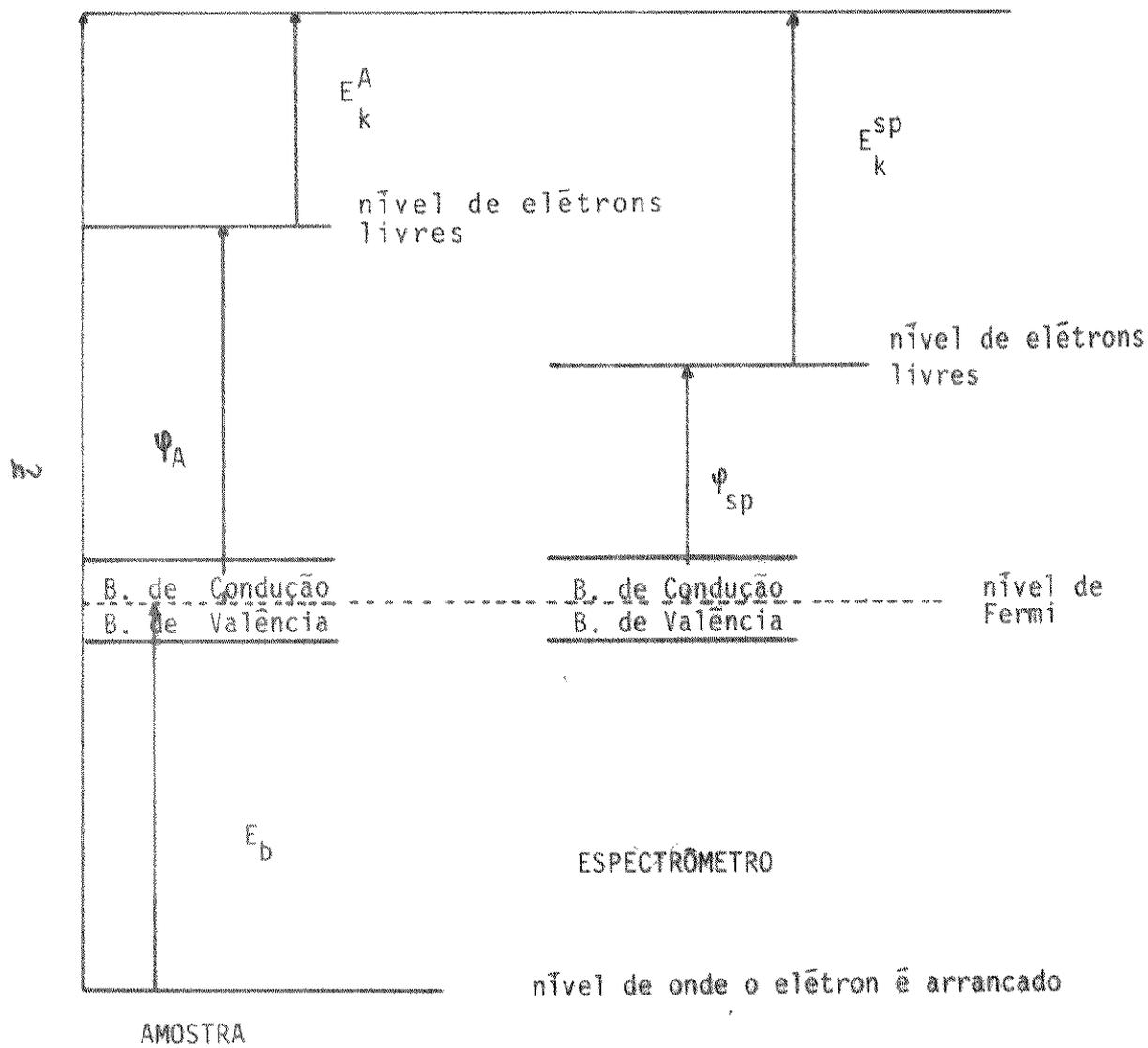
A relação entre a energia cinética medida, a energia do fóton incidente, conhecida e a energia de ligação, calculada, pode ser visualizada pelo diagrama da figura II.

Quando incidimos uma certa energia  $h\nu$  sobre a amostra metálica sólida, uma quantidade adicional de energia, a função trabalho, é requerida para dissociar o elétron do sólido e trazê-lo ao nível de elétrons livres, além da energia de ligação  $E_b$ , que é relacionada com o mesmo processo para um átomo isolado, no estado gasoso. A energia restante, desprezando o recuo, aparece na forma de energia cinética do elétron.

Devido o contato entre a amostra e o espectrômetro, seus níveis de Fermi têm o mesmo valor de energia. Como as funções trabalho da amostra  $\phi_A$  e do espectrômetro  $\phi_{sp}$  são diferentes, o elétron ao dissociar-se da amostra vai sentir a ação de um potencial (potencial de contato) originado da diferença entre  $\phi_A$  e  $\phi_{sp}$ .

O elétron ao ir até as fendas do analisador sofre a ação desse potencial, podendo ser acelerado ou retardado a  $E_k^{SP}$  até atingir o nível de elétrons livres do espectrômetro. A partir do diagrama da figura II, podemos escrever:

Figura III. 4 - Diagrama mostrando a relação entre energia do fóton, energia de ligação e energia cinética na Análise ESCA. (Ref.107)



$$h\nu = E_b + \psi_{sp} + E_k^{sp}$$

onde  $h\nu$  é conhecida,  $\psi_{sp}$  é determinada por calibração e  $E_k^{sp}$  é medida.

Assim,  $E_b$  pode ser calculada e, como as energias de ligação são características de cada elemento, pode-se obter uma análise elementar da amostra, com o auxílio de uma tabela de energias de ligação.

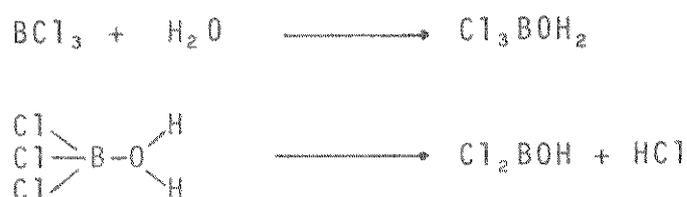
A importância dessa técnica de análise de superfícies deve-se a vários fatores como por exemplo 1º) ser não destrutiva, em comparação com outras técnicas que dependem de bombardeamento da superfície por íon ou elétron. 2º) permite o estudo de plásticos e superfícies orgânicas<sup>(108)</sup> 3º) Apresenta efeitos de deslocamento químico propiciando diferenciação, p.e, em estados de oxidação de vários metais.

Em nossas análises utilizamos o aparelho ESCA-36 da McPherson Co. O preparo da amostra foi feita prensando-se a amostra em uma placa de alumínio pré-tratada com NaOH ou HCl, para conferir-lhe certa porosidade. Esta placa, retangular tem dimensões tais que permitem seu encaixe no carrossel portador de amostras do espectrômetro.

## II.5 - Reagentes

### a. Tricloreto de Boro

Tricloreto de Boro ( $\text{BCl}_3$ ) é um gás à temperatura ambiente. Sendo um ácido de Lewis bastante forte, reage com qualquer espécie doadora de elétrons. Em consequência dessa grande reatividade, temos seu alto grau de toxicidade: quando inalado pode causar danos às mucosas bucais e nasais com água, reage segundo a reação:<sup>(109)</sup>



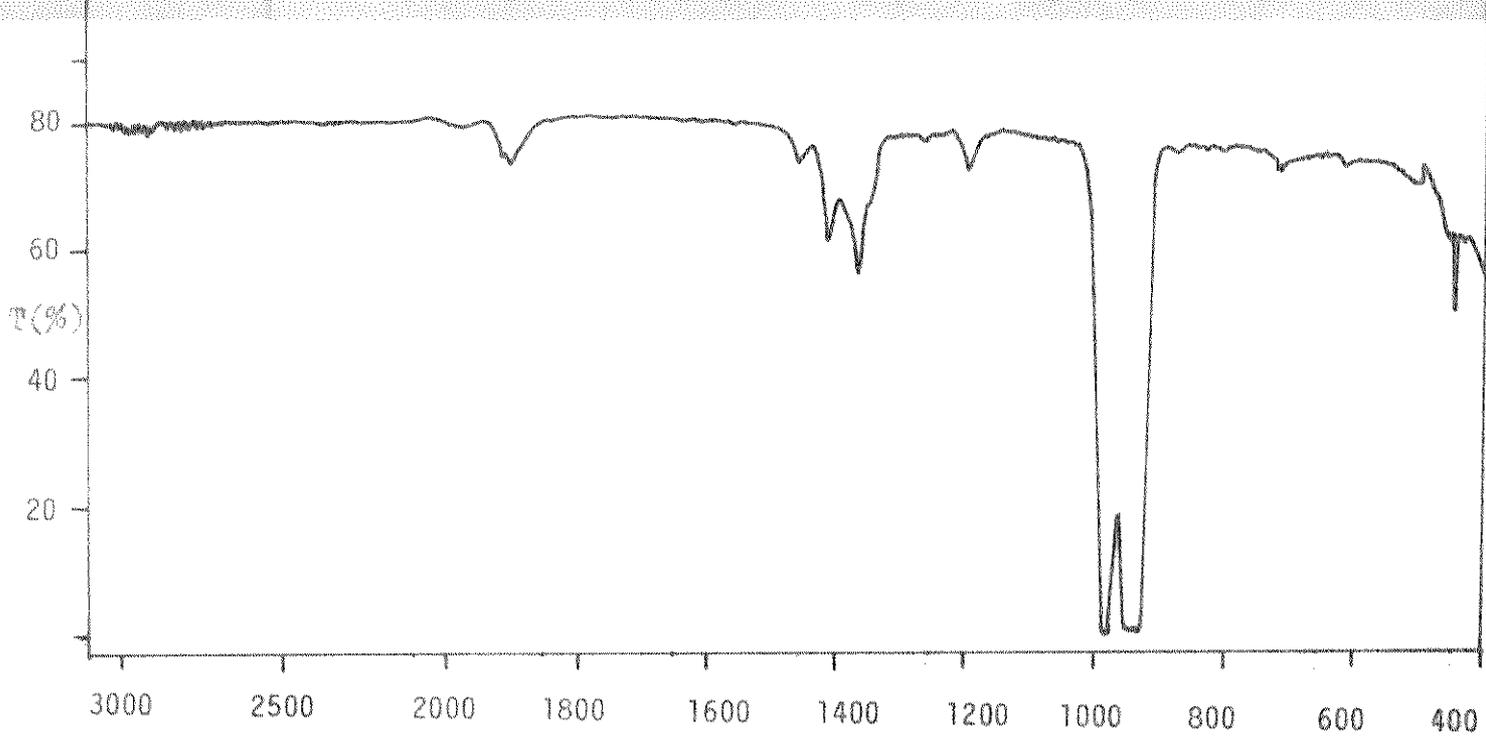
Umidade e graxas para alto vácuo podem ser evitadas quando se trabalha com esse reagente, razão pela qual trabalhamos com juntas planas que dispensam sua utilização.

Tricloreto de Boro comercial apresenta geralmente como impurezas  $\text{COCl}_2$  (fosgeno) e  $\text{HCl}$ , que podem ser observados no espectro infravermelho<sup>(101)</sup>. Obtivemo-lo da Matheson Gas Products e o utilizamos sem purificação posterior. A razão isotópica natural é  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$  é 0,231.<sup>(89)</sup>

$\text{BCl}_3$  pertence ao grupo pontual de simetria  $D_{3h}$ . Apresenta  $3N - 6 = 6$  modos normais de vibração, apresentados na figura (II.5)

O estiramento assimétrico ( $\nu_3$ ) é duplamente degenerado, estando associado a uma banda no espectro vibracional de alto coeficiente de absorção. Essa banda exibe um desdobramento isotópico de  $39,5 \text{ cm}^{-1} : \nu_3 (^{10}\text{BCl}_3)$  a  $993,7 \text{ cm}^{-1}$  e  $\nu_3 (^{11}\text{BCl}_3)$  a  $954,2 \text{ cm}^{-1}$ . Apesar de seletividade e enriquecimento isotópico com Laser ter sido obtido por

Figura III. 5 - Espectro infravermelho, atribuição -  
das bandas observadas e modos normais  
de vibração para a molécula  $\text{BCl}_3$ .



Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

Bandas Observadas

( $\text{cm}^{-1}$ )

2800

1995

1912

1429

1387

1206

995

956

~845

714

Atribuição

estir. H-Cl, de HCl

$2 \nu_3$   $^{10}\text{BCl}_3$

$2 \nu_3$   $^{11}\text{BCl}_3$

$3 \nu_3$   $^{10}\text{BCl}_3$  ;  $(\nu_1 + \nu_3)$   $^{11}\text{BCl}_3$

$3 \nu_2$   $^{11}\text{BCl}_3$

$\nu_3$   $^{11}\text{BCl}_3$  +  $\nu_4$

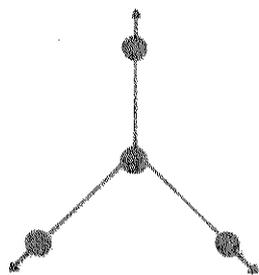
$\nu_3$   $^{10}\text{BCl}_3$

$\nu_3$   $^{11}\text{BCl}_3$

$\text{COCl}_2$  (?)

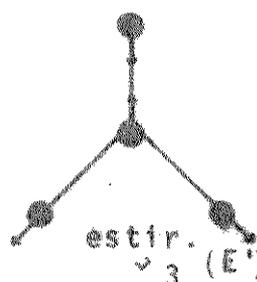
$\nu_1 + \nu_4$

Modos Normais de vibração da molécula  $\text{BCl}_3$

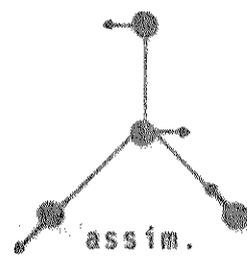


estiramento  
simétrico

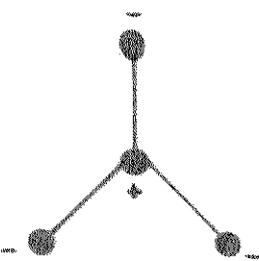
$\nu_1 (A_1)$



estir.  
 $\nu_3 (E')$

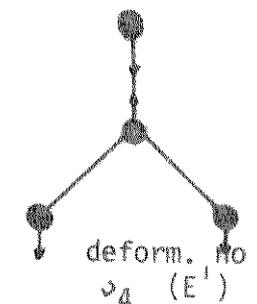


assím.

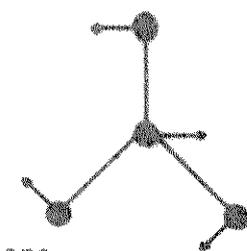


deform. fora  
do plano

$\nu_2 (A_2)$



deform. no plano  
 $\nu_4 (E')$



vários pesquisadores, o problema é o emprego de pressões baixas. Em nosso grupo, graças à introdução de metais pulverizados no meio reacional, enriquecimento isotópico foi obtido - para pressões totais de 15 Torr.

(b) Hidrogênio e Metais

O outro reagente utilizado foi hidrogênio, obtido também da Matheson Gas Products e que foi usado sem purificação posterior.

Como "catalisadores" utilizamos titânio de duas diferentes granulometrias: uma espécie com partículas maiores fornecido pela British Drug Houses Ltd. por importação da Tennant Química S/A.; outra espécie finamente pulverizado obtido da FLUKA, com pureza especificada em 98,5%. Chumbo e molibdênio com especificação de pureza de 99% foram obtidos da CARLO ERBA do Brasil S.A. A análise da superfície desses sólidos por ESCA forneceu apenas as espécies oxidadas e não revelou a presença de qualquer outro contaminante, a menos de cálcio, como traço, na superfície do titânio pulverizado. (ver III.2).

## CAPÍTULO III

## - RESULTADOS E DISCUSSÃO

III. 1 - Resultados obtidos utilizando Laser de CO<sub>2</sub> pulsado:1 - Identificação dos Produtos.

Nosso sistema inicial constitui uma mistura gasosa de tricloreto de boro e hidrogênio. Devemos pois, - esperar como produtos: boranos, boranos clorados, cloretos de boro e/ou boro, tal como foi apresentado na revisão feita so bre reações entre estes compostos (I.4).

Para uma proporção de mistura gasosa, - BCl<sub>3</sub> e H<sub>2</sub> de 1:2 a pressão total de 60 Torr, na presença de titânio granulado, fizemos irradiação durante 3,5 e 15 minutos a frequência de 2 Hz, com a linha P(16) do laser de CO<sub>2</sub>. Rendimento suficientemente alto para que o espectro IV pudes se ser analisado com segurança foi obtido no último caso, - conforme podemos observar pelos espectros da figura III.1. - Na tabela III.1 encontram-se relacionadas as frequências e atribuições das bandas relativas a produtos.

Na região entre 2.600 e 3.100 cm<sup>-1</sup>, banda característica de HCl evidenciando a estrutura rotacional dos ramos P e R. Apesar de HCl participar como impureza do reagente, é facilmente observado que sua quantidade é aumentada, o que demonstra que ele é um dos produtos.

Segundo Bass e Lynds<sup>(90)</sup> e análise de - coordenadas normais confirmada por nós, as demais absorções podem ser atribuídas a HBCl<sub>2</sub>. Esta molécula é plana, pertencente ao grupo pontual de simetria C<sub>2v</sub> e apresenta 3N-6= 6 modos normais de vibração, sendo todos os seus ativos no infravermelho. Em 2617 cm<sup>-1</sup> estiramento  $\nu_2$  B-H e não se observa desdobraimento <sup>10</sup>B - <sup>11</sup>B para esse movimento. Entre 1080 e 1110 cm<sup>-1</sup> temos absorção referente ao estiramento  $\nu_4$  assi

4755/BC

Figura III.1 - Espectro IV da mistura gasosa  $\text{BCl}_3$  e  $\text{H}_2$  na proporção 1:2 à pressão de 60 Torr.

a. antes da irradiação

b. Irradiação durante 3 minutos

c. " " 5 "

d. " " 15 minutos

- com a linha P(16) do Laser de  $\text{CO}_2$  à frequência de 2 Hz.

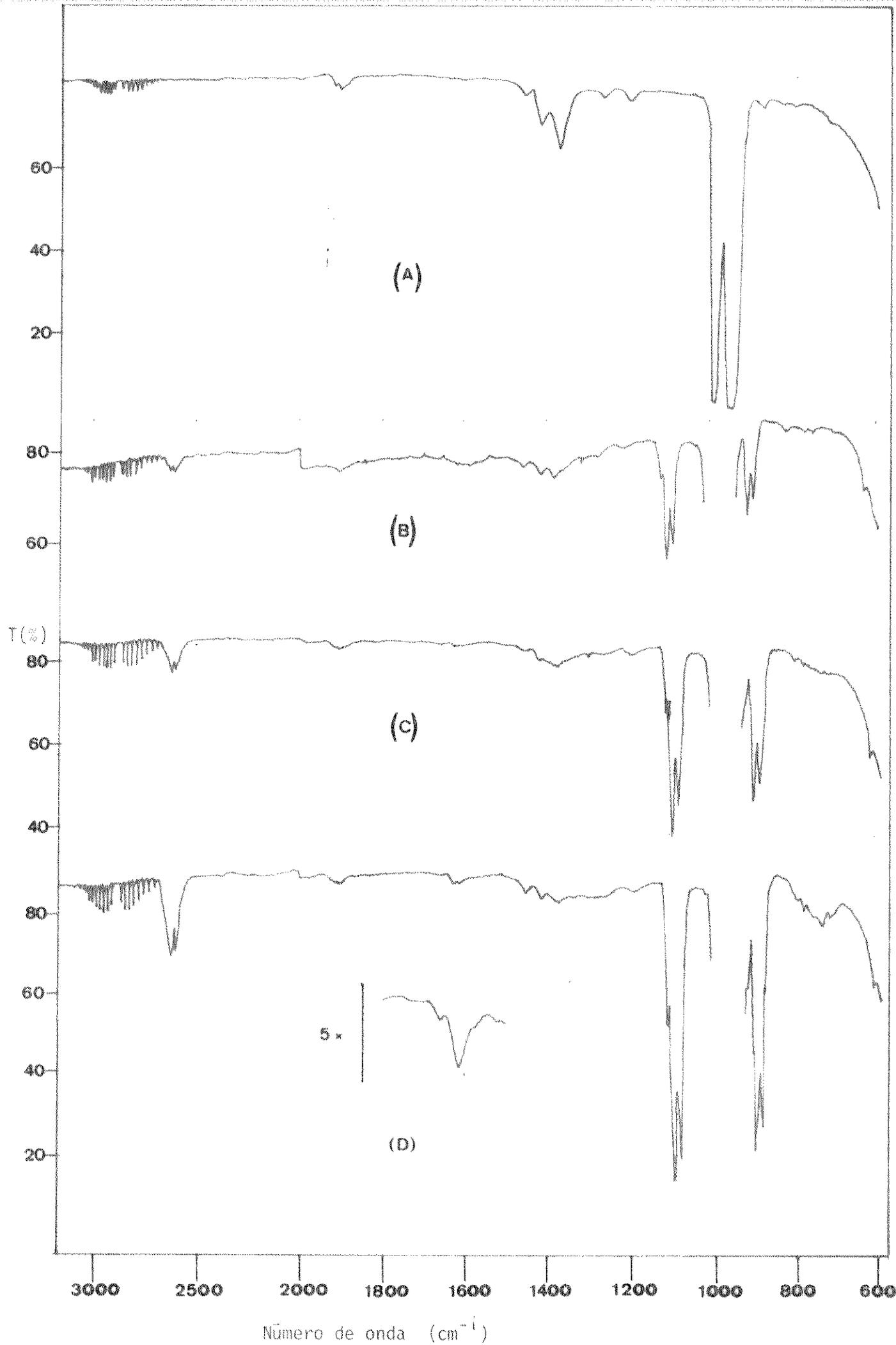
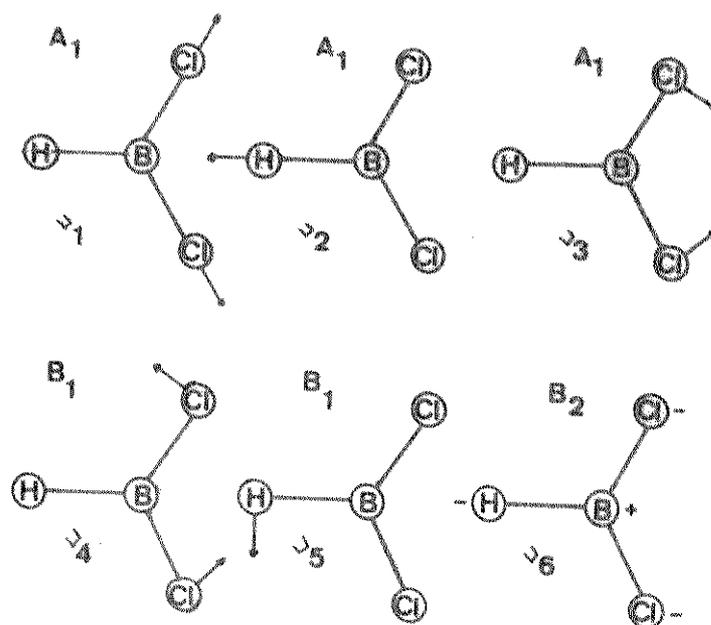


Tabela III.1

Frequência e Atribuições das Bandas relativas a produtos da reação entre  $\text{BCl}_3$  e  $\text{H}_2$  induzidas por Laser de  $\text{CO}_2$ , de acordo com os espectros da figura III.2.

Região ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	Movimento	Simetria
3100-2620	$\nu_{\text{HCl}}$	estiramento H-Cl	/
2617	$\nu_2$	estir. B-H, $\text{BHCl}_2$	$A_1$
1110-1080	$\nu_4$	estir. ass. B-Cl	$B_1$
920 - 880	$\nu_5$	deform. H B Cl no plano	$B_1$
790	$\nu_6$	deform. H B Cl fora do plano	$B_2$
740	$\nu_1$	estir. B-Cl sim.	$A_1$
1615	$(\nu_1 + \nu_5)$	$\text{HBCl}_2$ ou estiramento B - H ponte assimétrico do dímero.	$B_1$

- Modos Normais de vibração da molécula  $\text{HBCl}_2$ .



métrico. A deformação  $\nu_5$ , aparece entre 880 e 920  $\text{cm}^{-1}$ . Um esquema mostrando as sobreposições de bandas que ocorrem para essas duas absorções ( $\nu_4$  e  $\nu_5$ ) aparece na figura III.2. Por essa análise verificamos que não temos absorções separadas referentes a os isótopos de  $^{10}\text{B}$  e  $^{11}\text{B}$ .

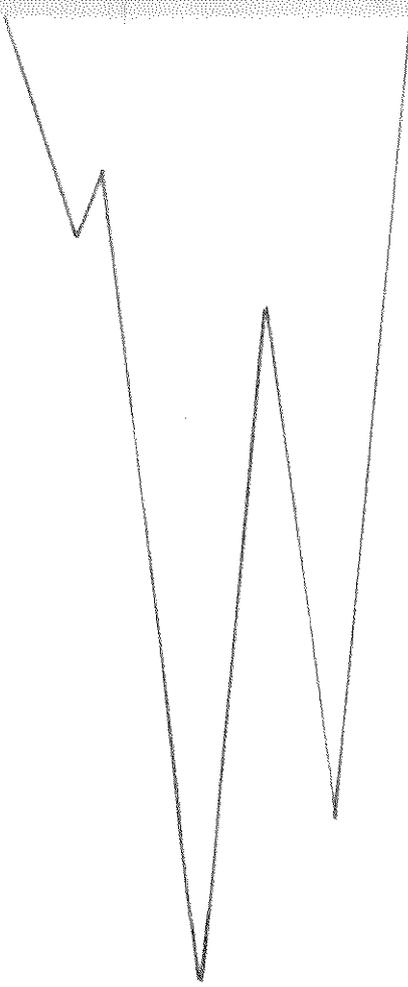
Entre 700 e 800  $\text{cm}^{-1}$  vemos uma modificação no espectro em relação ao registrado antes da reação. Temos absorções fracas em 740  $\text{cm}^{-1}$ , que podem ser atribuída ao estiramento  $\nu_1$  B-Cl simétrico e em 790  $\text{cm}^{-1}$  a deformação  $\nu_6$  HBCl fora do plano.

Observamos ainda, banda de pequena intensidade em  $\sim 1615 \text{ cm}^{-1}$ . Fizemos ampliação de ordenada de cinco vezes para confirmação (fig. III.1.D). Sua intensidade depende da concentração de  $\text{HBCl}_2$  e não foi observada antes da irradiação. Esta banda aparece também no espectro apresentado na referência<sup>(90)</sup>, apesar de não fazerem qualquer alusão a mesma. Podemos atribuí-la a banda de combinação  $\nu_1 + \nu_5$  - (740+892 = 1632  $\text{cm}^{-1}$ ). A frequência fundamental  $\nu_1$  pertence a classe de simetria  $A_1$ , enquanto que  $\nu_5$  pertence a classe  $B_1$ , resultando num movimento de simetria  $B_1$ , que acarreta uma mudança no momento dipolar na direção x, sendo portanto ativo no infravermelho.

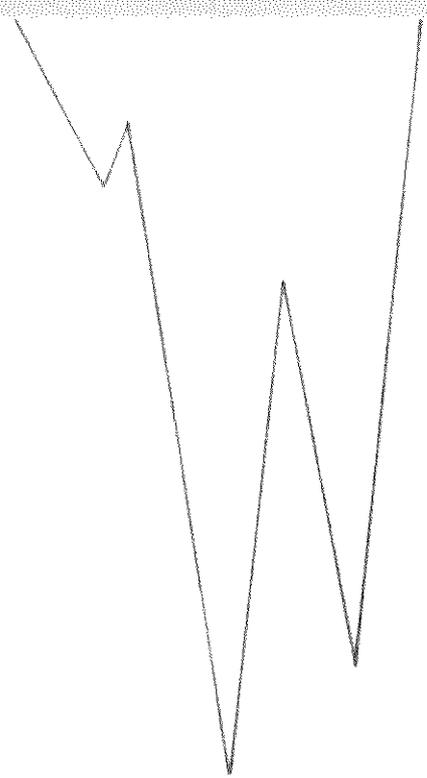
Outra possibilidade seria atribuí-la a estiramento B-H ponte, existente em compostos do tipo do diborano e pensarmos no equilíbrio com o dímero  $\text{H}_2\text{B}_2\text{Cl}_4$ , produto identificado por espectrometria de massa por Lin e Atvars<sup>(68)</sup>. Banda relativa a esse movimento aparece em 1602  $\text{cm}^{-1}$  para diborano ( $\text{B}_2\text{H}_6$ )<sup>(91)</sup> e muda de posição de acordo com o substituinte<sup>(92)</sup>.

Outra absorção, parcialmente encoberta pela queda de transmitância de NaCl, aparece entre 610-620 -

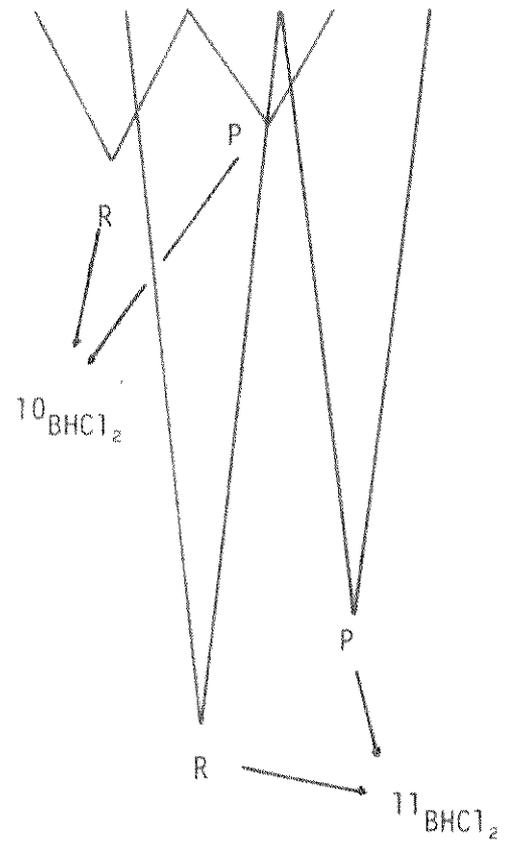
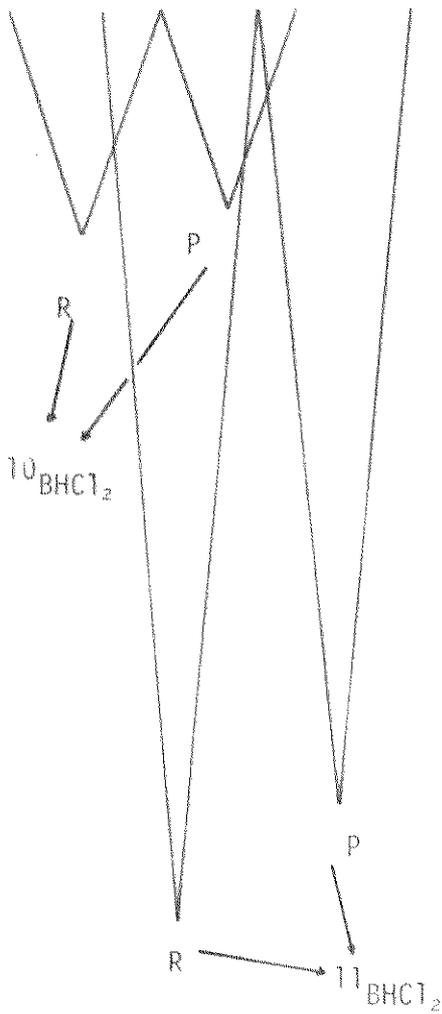
Figura III.2 - Esquema mostrando as sobreposições dos ramos rotacionais P e R dos isótopos de  $^{10}\text{B}$  e  $^{11}\text{B}$  para as frequências de vibração  $\nu_4$  e  $\nu_5$  de  $\text{BHCl}_2$



$\nu_4$  estir. assim. B-Cl



$\nu_5$  deform. no plano  $\overline{B-H-Cl}$



$\text{cm}^{-1}$  e não pertence a  $\text{HBCl}_2$ . Pudemos confirmar posteriormente pelos experimentos com descarga elétrica que trata-se da frequência relativa ao movimento de deformação ( $\nu_8$ ) da molécula  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  (88).

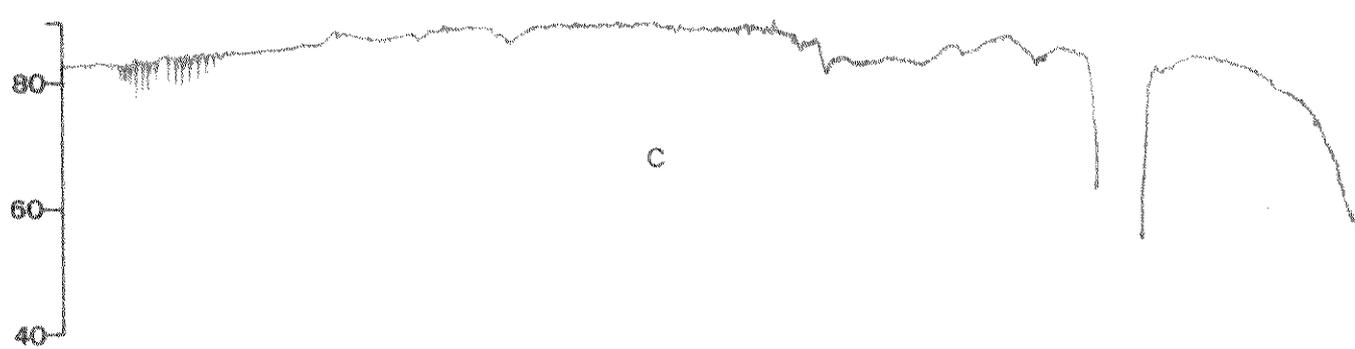
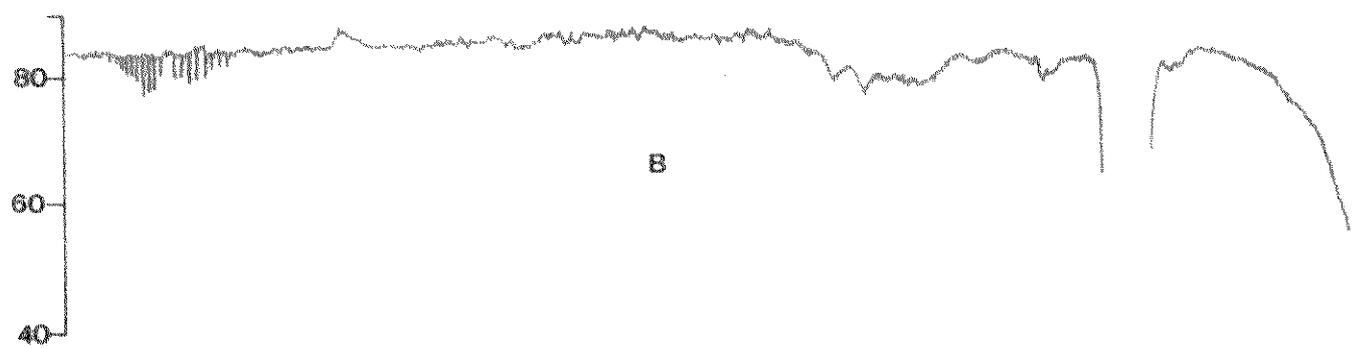
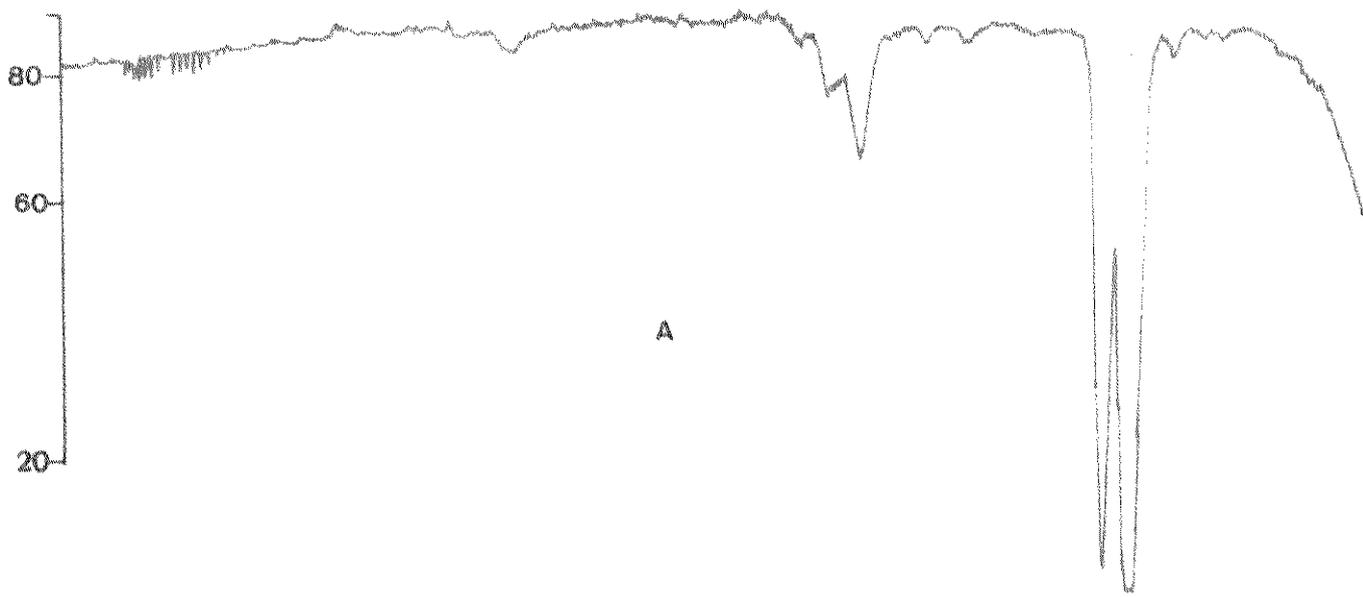
Duplicando o tempo de irradiação (30 minutos) e para pressão de 41,5 Torr, o rendimento diminuiu - consideravelmente. Nota-se apenas as absorções mais intensas de  $\text{HBCl}_2$ . (figura III.3). Neste experimento observamos luminescência branca bastante fraca e a intervalos regulares uma centelha (spark).

A fim de analisarmos melhor o aparecimento da luminescência, diminuimos a pressão para 30 Torr e trabalhamos com proporção 1:1 ( $p_{\text{BCl}_3} = 15$  Torr). Para essas condições fizemos irradiações para reação na presença e ausência de titânio. Observamos luminescência nos dois casos; diferente, porém daquela que se manifestou no experimento anterior. De cor amarelo-alaranjado formando-se na região focal, devido possivelmente à transição  $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$  do radical  $\text{BCl}^*$  (80).

Espalhava-se em todo eixo paralelo ao feixe do laser e na parte central da cela, na direção perpendicular alcançando o afunilamento devido à entrada dos gases. Na cela contendo o sólido a desativação radiativa feita sobretudo sobre o metal (figura III.4). O rendimento foi menor do que o obtido para pressão total de 60 Torr e proporção  $\text{BCl}_3 : \text{H}_2 = 1:2$ . Observa-se porém que foi mais eficiente na presença de titânio.

Figura III.3 - Espectros IV de  $\text{BCl}_3$  e  $\text{H}_2$  na proporção 1:2 à pressão de 41,5 Torr  
(A) antes da irradiação  
(B) na presença de Titânio  
(C) na ausência do Metal

- irradiado durante 30 min. com a linha P(16) do Laser de  $\text{CO}_2$ .

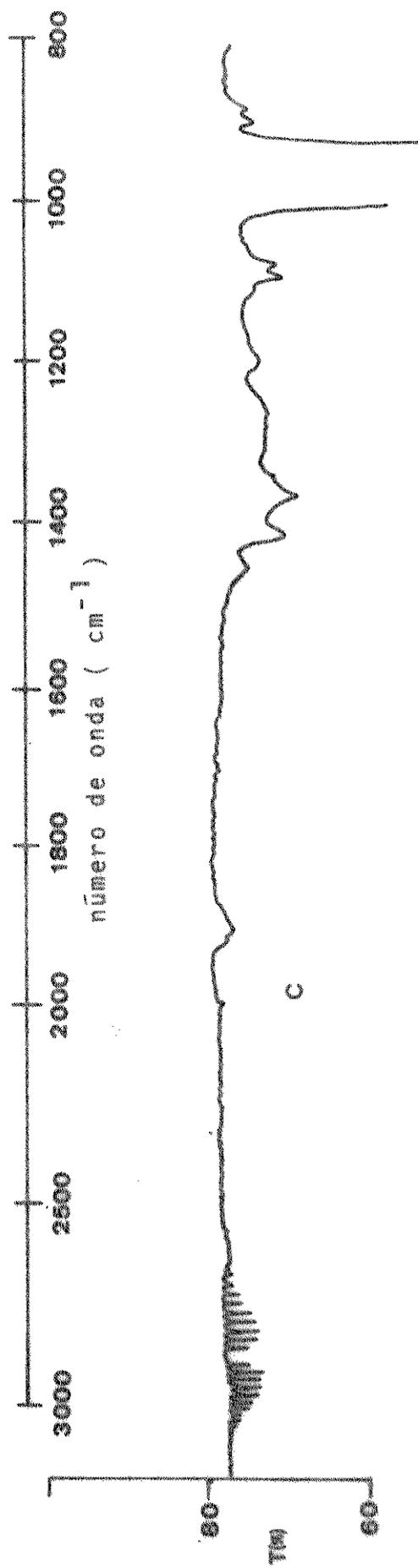
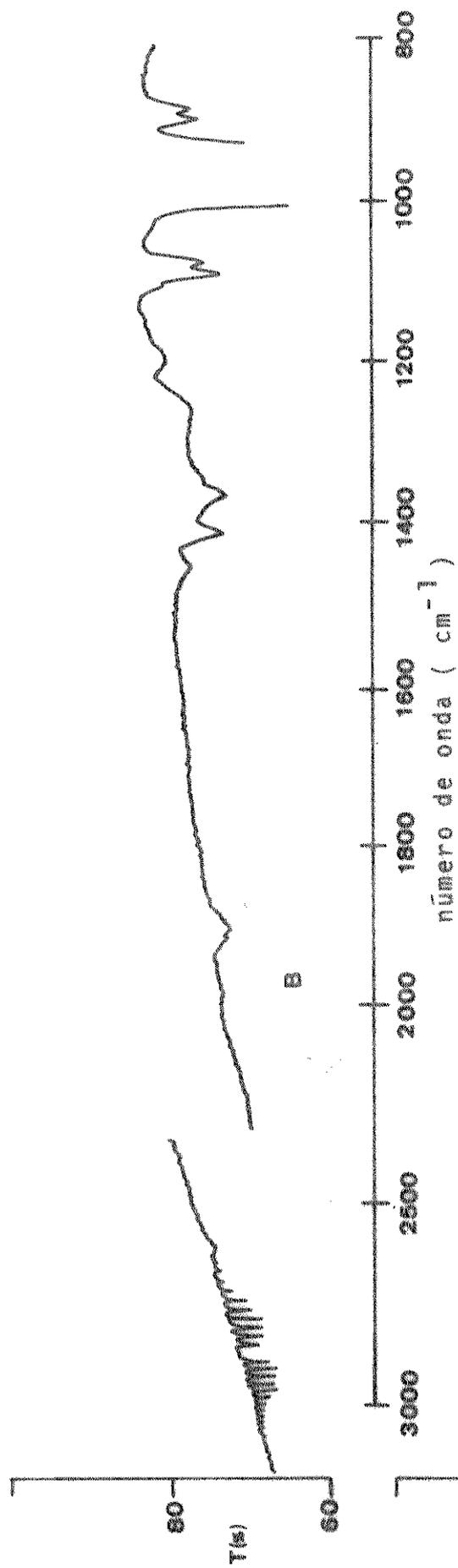
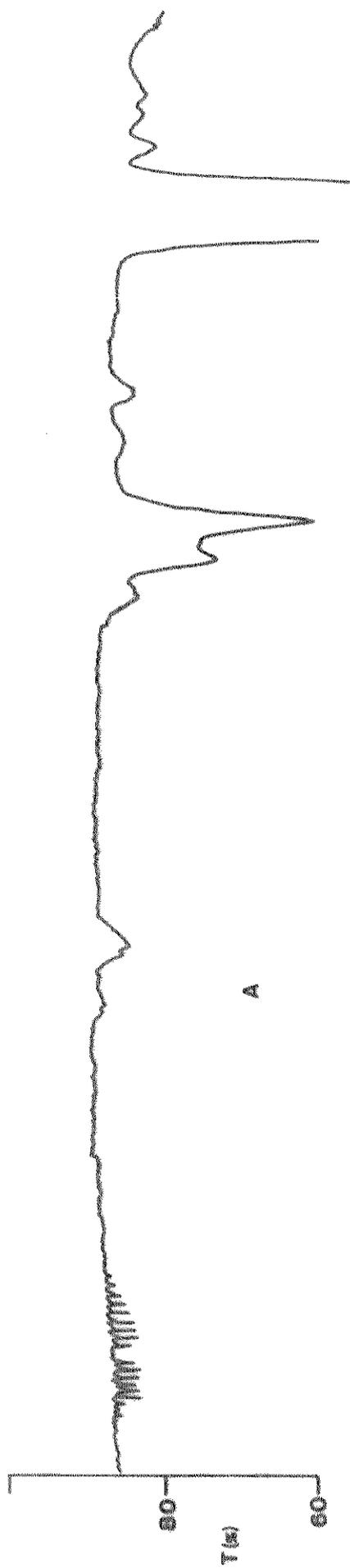


3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800  
número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

Figura III. 4 - Espectros I.V. de  $\text{BCl}_3$  e  $\text{H}_2$  na proporção 1:1, pressão de 30 Torr.

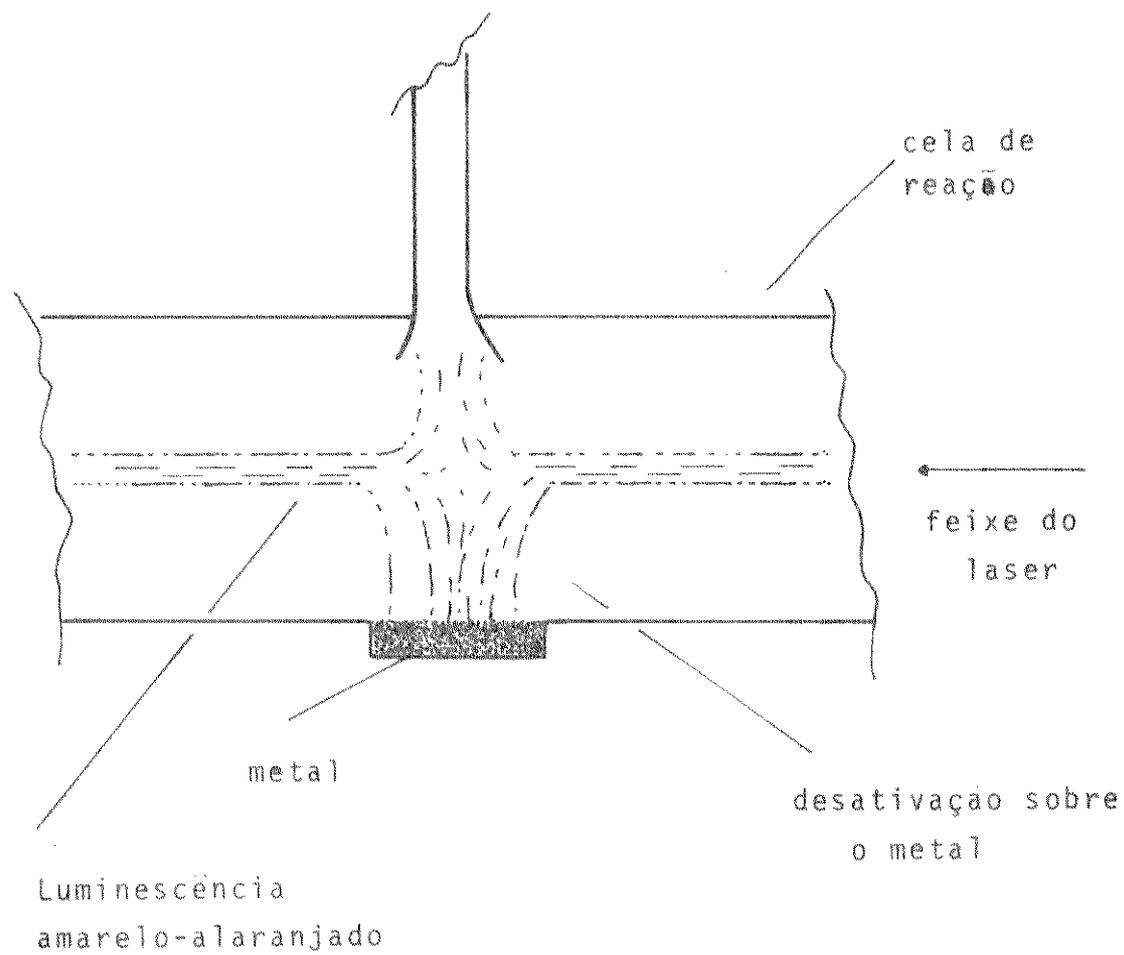
(A) antes da irradiação  
(B) na presença de Ti  
(C) sem metal

- irradiadas durante 10 min. com a linha P(16) do Laser de  $\text{CO}_2$ .



número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

Figura III.5 - Esquema da forma da luminescência observada durante irradiação de  $\text{BCl}_3$  e  $\text{H}_2$  por Laser de  $\text{CO}_2$ .



### III. 1.2 - Possibilidades de Enriquecimento Isotópico.

A razão isotópica natural  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$  é - 0,231<sup>(89)</sup> ou, aproximadamente 20%  $^{10}\text{B}$  e 80%  $^{11}\text{B}$ .

Um dos nossos propósitos neste trabalho era confirmar a possibilidade de enriquecimento isotópico - por excitação seletiva de uma das espécies, mesmo a pressões altas, na presença de sólidos pulverizados.

Usamos a linha de emissão P(16) do laser de  $\text{CO}_2$  a  $947,75\text{ cm}^{-1}$ , excitando preferencialmente  $\nu_3$   $^{11}\text{BCl}_3$  a  $956\text{ cm}^{-1}$ .

Conforme mostramos no item anterior, não temos para o produto formado,  $\text{HBCl}_2$ , absorções que apresentem desdobramento isotópico que permitam averiguar a proporção  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ . Como trabalhamos com pressões altas, a frequência fundamental  $\nu_3$  do  $\text{BCl}_3$ , devido também ao seu alta coeficiente de absorção, ultrapassa a escala do espectro. Analisamos então os sobretons  $2\nu_3$  e  $3\nu_2$  para as duas espécies isotópicas de  $\text{BCl}_3$ , antes e após a reação. Essas bandas aparecem respectivamente em  $1912-1995\text{ cm}^{-1}$  e  $1387 - 1429\text{ cm}^{-1}$  - para  $^{11}\text{BCl}_3$  e  $^{10}\text{BCl}_3$ . Temos porém uma sobreposição com  $3\nu_2$   $^{10}\text{BCl}_3$  de  $(\nu_1 + \nu_3)$   $^{11}\text{BCl}_3$  ( $471 + 956 = 1427\text{ cm}^{-1}$ ).

Em vista disso, não podemos ter um resultado exato, mas podemos fazer uma estimativa, onde teremos - desvio devido à medida ser feita pela altura ou área das bandas, sobreposição de bandas e também serem sobretons e não fundamentais. Pudemos, desta forma constatar um enriquecimento em  $^{10}\text{B}$  no gás que permanece sem reagir de 82% e 31% para pressões de  $\text{BCl}_3$  iniciais de 15 e 20 Torr respectivamente (figura III.5), que não observamos para reações com descarga elétrica.

Figura III.6 - Espectros I.V. parciais mostrando os sobretons  $2\nu_3$  e  $3\nu_2$  de  $^{10}\text{BCl}_3$  e  $^{11}\text{BCl}_3$

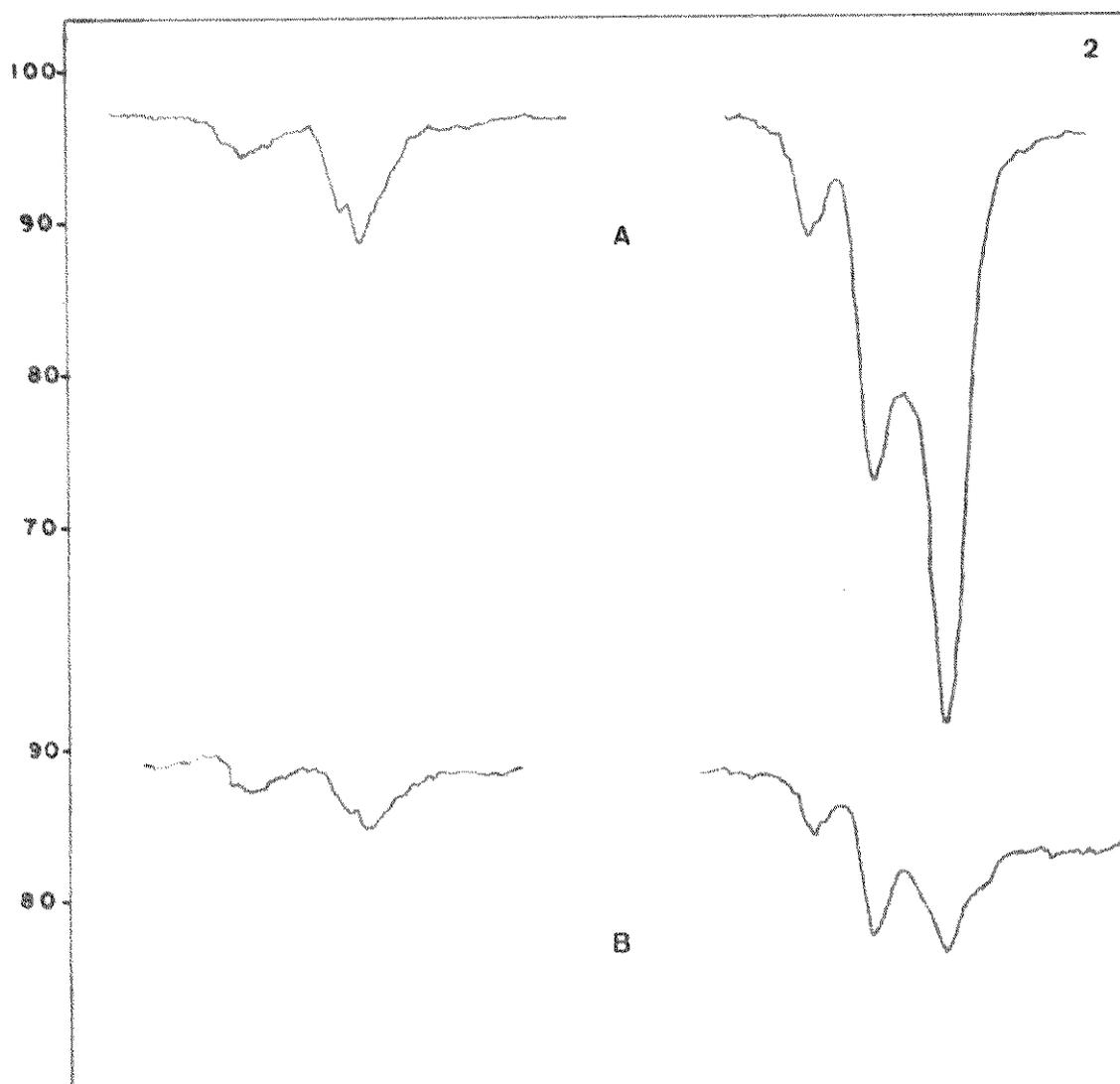
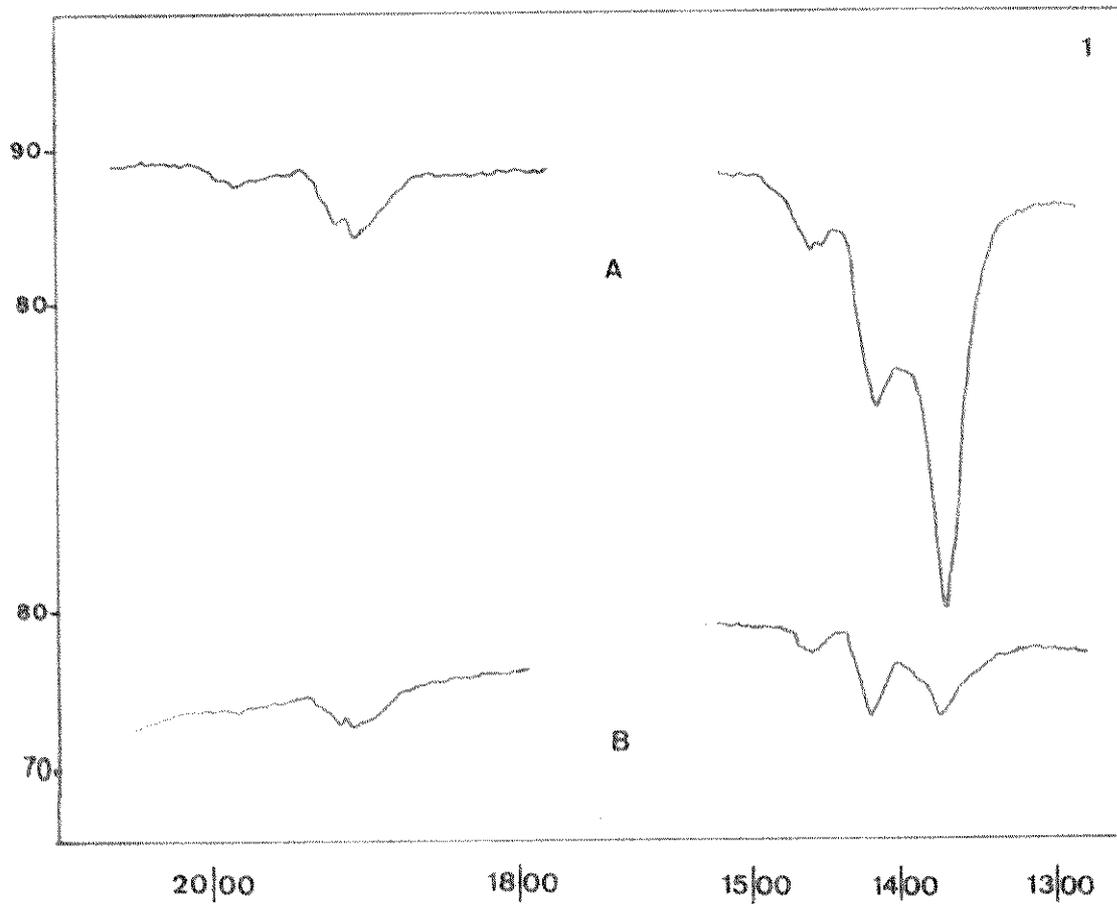
1.  $\text{BCl}_3 : \text{H}_2 = 1:1$ ,  $p = 30$  Torr

2.  $\text{BCl}_3 : \text{H}_2 = 1:2$ ,  $p = 60$  Torr

- na presença de titânio

(A) antes da irradiação

(B) após irradiação com a linha P(16) do Laser de  $\text{CO}_2$ .



Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

É nosso conhecimento, a partir da revisão apresentada sobre reações entre  $\text{BCl}_3$  e  $\text{H}_2$ , que neste sistema atinge-se uma situação de equilíbrio<sup>(69)</sup>. Assim sendo, mesmo que a seletividade pudesse ser obtida num processo primário, após a formação de produtos secundários poderia ocorrer uma distribuição isotópica. Esse rearranjo contudo é mais difícil ocorrer quando se trata da mudança do átomo central, como é o nosso caso, do que no caso típico do par hidrogênio-deutério.

Contudo, podemos ainda pensar que o produto seletivamente formado pudesse se fixar na superfície do sólido colocado no interior da cela.

Para comprovar essa hipótese seria necessário análise da superfície do metal. O método comumente empregado é Espectroscopia de Raios X - ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

Esse método não fornece entretanto a composição isotópica e deve ter realizado in situ, num sistema que permita acoplar o ESCA ao sistema de reação. Nas nossas condições para se utilizar esta técnica faz-se necessário um preparo da amostra, consistindo da prensagem do sólido em uma placa de alumínio pré-tratado, submetendo-a a vácuo da ordem de  $10^{-6}$  Torr na câmara do aparelho. Através de todo esse processo é bem provável que a quantidade possivelmente pequena, da espécie retida na superfície seja destruída.

### III.1.3 - Efeito do Metal

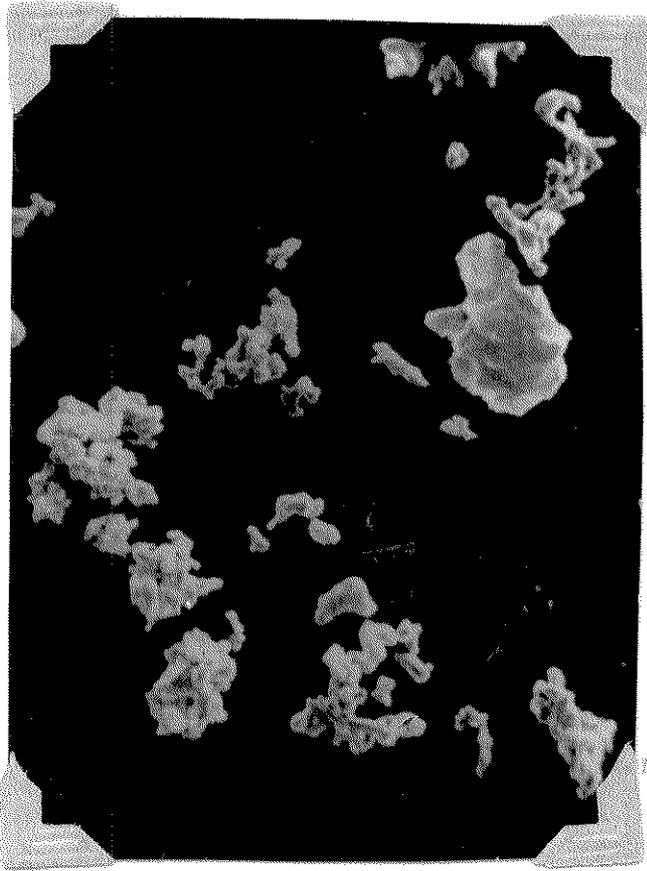
Trabalhamos com partículas pequenas compostas de muitas faces cristalinas. Fotos obtidas por microscopia eletrônica de varredura (fig. III.6), mostram essa heterogeneidade. Os trabalhos realizados sobre atividade cata-

Figura III.7 - Fotos de microscopia eletrônica

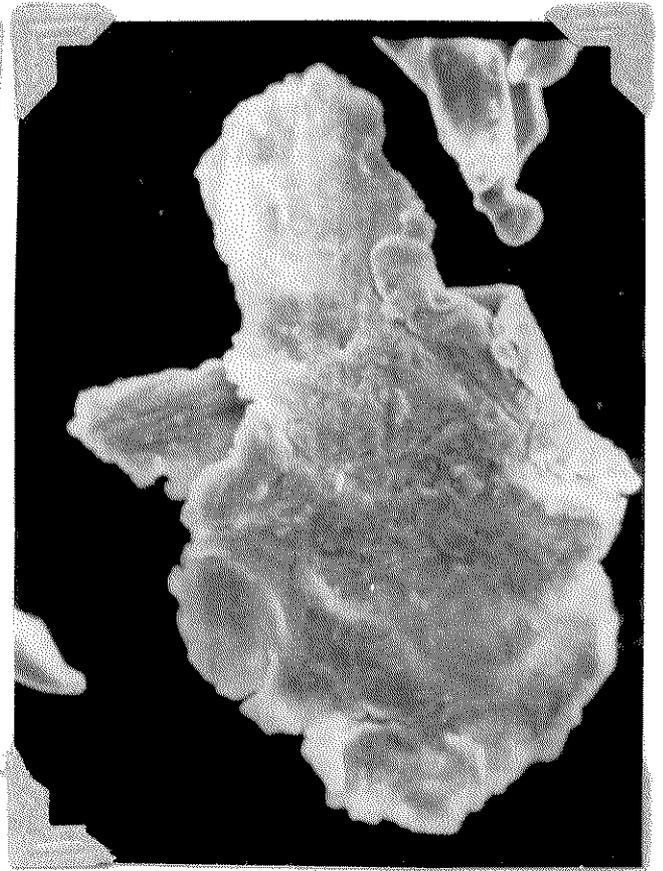
da superfície de titânio:

	(A) aumento 178 X
Pulverizado	(B) aumento 712 X
	(C) aumento 1780X
Granulado	(D) aumento 1780X

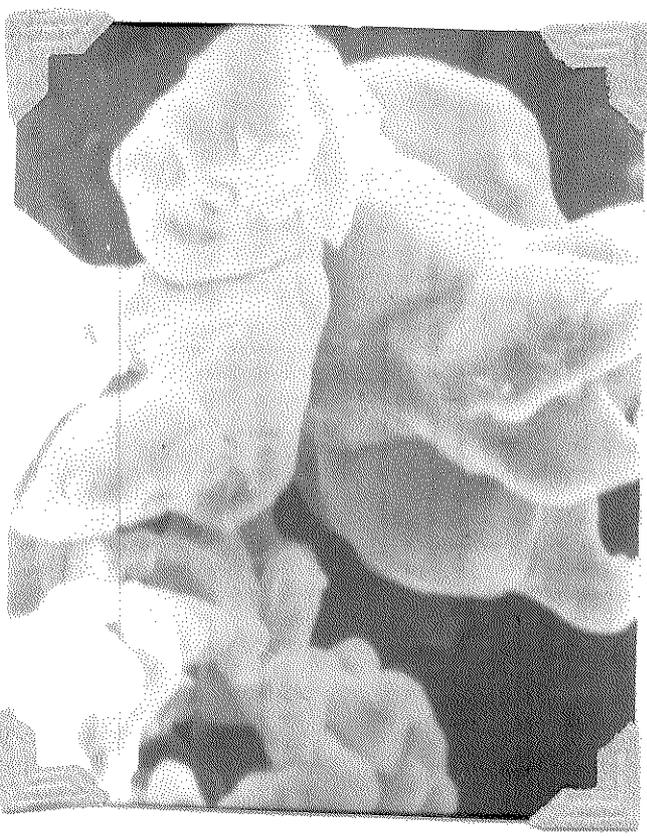
261 1907h



A



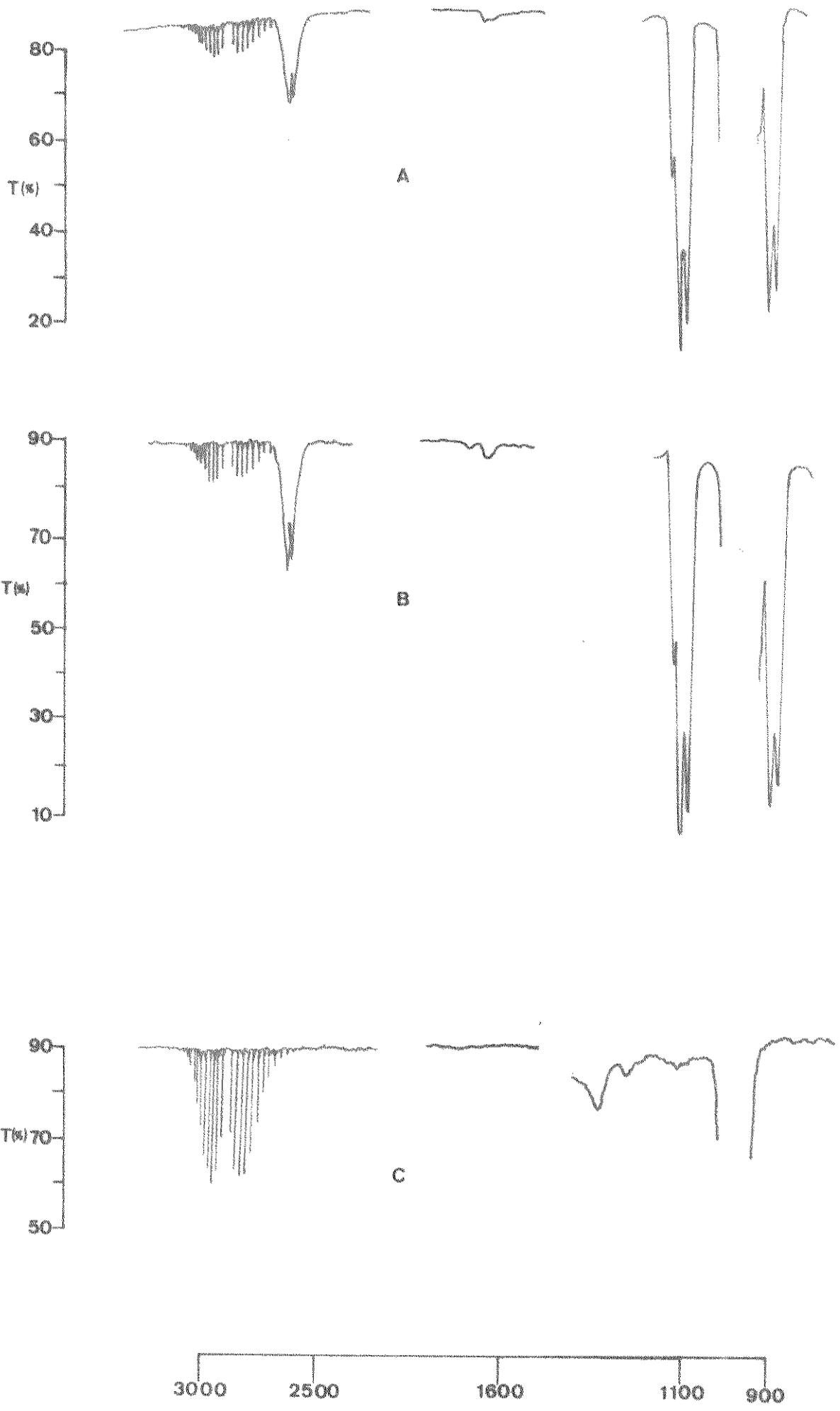
B



C



D



Número de Onda (cm<sup>-1</sup>)

lítica referem-se normalmente a investigações de determinado tipo e face cristalina. O nosso sistema assemelha-se portanto ao usado em tecnologia. Sabemos que mesmo superfícies homogêneas são heterogêneas em escala atômica e que existe, - por exemplo, uma diferença de 15 Kcal entre as energias de adsorção para hidrogênio sobre as diferentes faces cristalinas de molibdênio<sup>(93)</sup>.

Fica difícil quando se trabalha com catalise por sólidos e por radiação, separar os efeitos devido - somente à superfície metálica daqueles devido à ambos operando conjuntamente. Comentamos na introdução a possibilidade - de aumento de fotoquímica nas vizinhanças de uma superfície rugosa, que bem pode estar ocorrendo no nosso sistema, sem - que possamos definir a contribuição desse efeito.

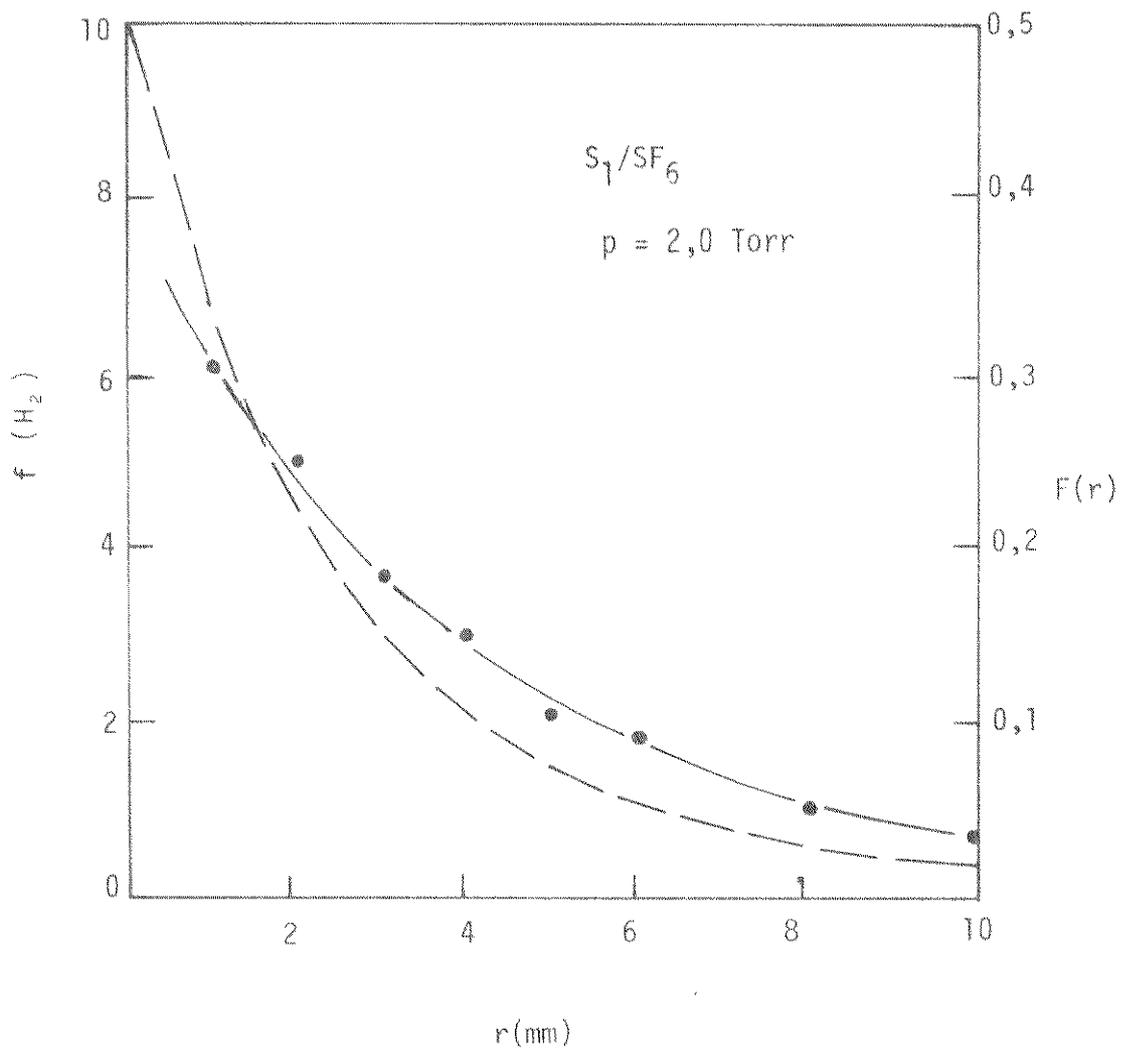
Apesar de grande parte das moléculas excitadas e dissociadas pelo laser de CO<sub>2</sub> serem desativadas - por processos colisionais ou radiativos antes de atingirem a superfície, uma fração dessas espécies efetivamente chegam - até o sólido. Esta fração é uma função da superfície exposta a e da distância r entre a superfície e o ponto onde as espécies são criadas, no caso de incidência paralela à superfí--cie<sup>(94)</sup>.

$$F(r) = 0,5 \left\{ 1 - \cos \left[ \tan^{-1} \left( \frac{a}{2r} \right) \right] \right\} \quad (1)$$

onde 0,5 é um fator geométrico. Demonstrou-se uma concordância entre os dados calculados usando essa expressão e os obtidos experimentalmente sendo que a curva experimental mostra uma eficiência maior do que a teórica para  $r > 2$  mm. (fig. III.7).

No nosso caso a distância entre o ponto focal (centro da cela) e o catalisador foi de 17 mm, porém a área do sólido exposta foi maior. Temos assim, probabilidade

Figura III. 7 - Gráfico da Fração da superfície sólida exposta  $F(r)$  versus a distância entre o feixe de Laser focalizado e a superfície de silício. A curva sólida foi obtida experimentalmente e a pontilhada pela expressão (1).  
(Figura extraída da Ref. 94)



de de que radicais ou moléculas excitadas atinjam a superfície. Somado a isso, temos a evidência experimental da observação da forma da luminescência esquematizada anteriormente (figura III.5).

Como não temos dados da constante de velocidade, nem área dos catalisadores empregados, não podemos falar em atividade específica ( $\text{mol/m}^2\text{s}$ ) ou seja, a quantidade de substância que reage por unidade de tempo por unidade de superfície do catalisador. Usamos a mesma massa de catalisador e comparamos o desempenho dos metais utilizados pela diferença no rendimento final da reação, sob as mesmas condições (pressão e irradiação que um e outro proporcionou (figura III.8)). Na tabela III.2 podemos verificar os resultados, que demonstram que os catalisadores aumentam a eficiência da reação. Mesmo molibdênio que neste caso, reação induzida por laser, inibe completamente o processo, atua diferentemente com descarga elétrica. Aqui o problema é realmente a formação de ondas de choque que espalham o metal e, isto ocorre para molibdênio por apresentar uma granulometria menor que os demais sólidos empregados. Resulta, pela incidência da radiação uma reação química em cadeia, análoga a um processo de combustão, ocorrendo uma grande variação de pressão momentânea devido à formação e destruição (recombinação, desativação, reação) dos radicais. (Pode-se inclusive usar este fenômeno em análise similar e espectroscopia fotoacústica onde o microfone é substituído por um espectrometro de massa e se mede a diferença de fase dos radicais que chegam ao detetor do espectrômetro proporcionada pela interação com a radiação laser de fase modulada e conhecida<sup>(95)</sup>). Isto pode explicar o surgimento, em alguns casos, em que se trabalha com sólidos pulverizados de deformações regulares na superfície<sup>(96)</sup>). Além

Figura III. 9 - Espectros IV de  $\text{BCl}_3$  e  $\text{H}_2$  na -  
proporção 1:2, pressão 60 Torr  
irradiada com a Linha P(16) do  
Laser de  $\text{CO}_2$  durante 15 minutos.

(A) na presença de Titânio

(B) na presença de Chumbo

(C) na presença de Molibdênio

disso ele deve apresentar maior área efetiva e também maior possibilidade de retenção de água, que não conseguimos des-sorver por aquecimento a  $200^{\circ}\text{C}$  e vácuo subsequente. Em vista disso e devido a colisões das partículas que se movimentavam durante o pulso do laser, esse sólido atuou como supressor de energia dos reagentes e inibidor da reação de formação de  $\text{HBCl}_2$ . Podemos observar no espectro IV após a reação, absorção em  $1260\text{ cm}^{-1}$  relativa a produto de hidrólise<sup>(75)</sup>, - que se depositou sobre as janelas da cela de reação e também um aumento na quantidade de  $\text{HCl}$ .

Tabela III.2

Efeito do Metal                       $\text{BCl}_3:\text{H}_2:1:2$        $P: =60\text{ Torr}$       tempo irrad. 15min  
2 H<sub>2</sub>

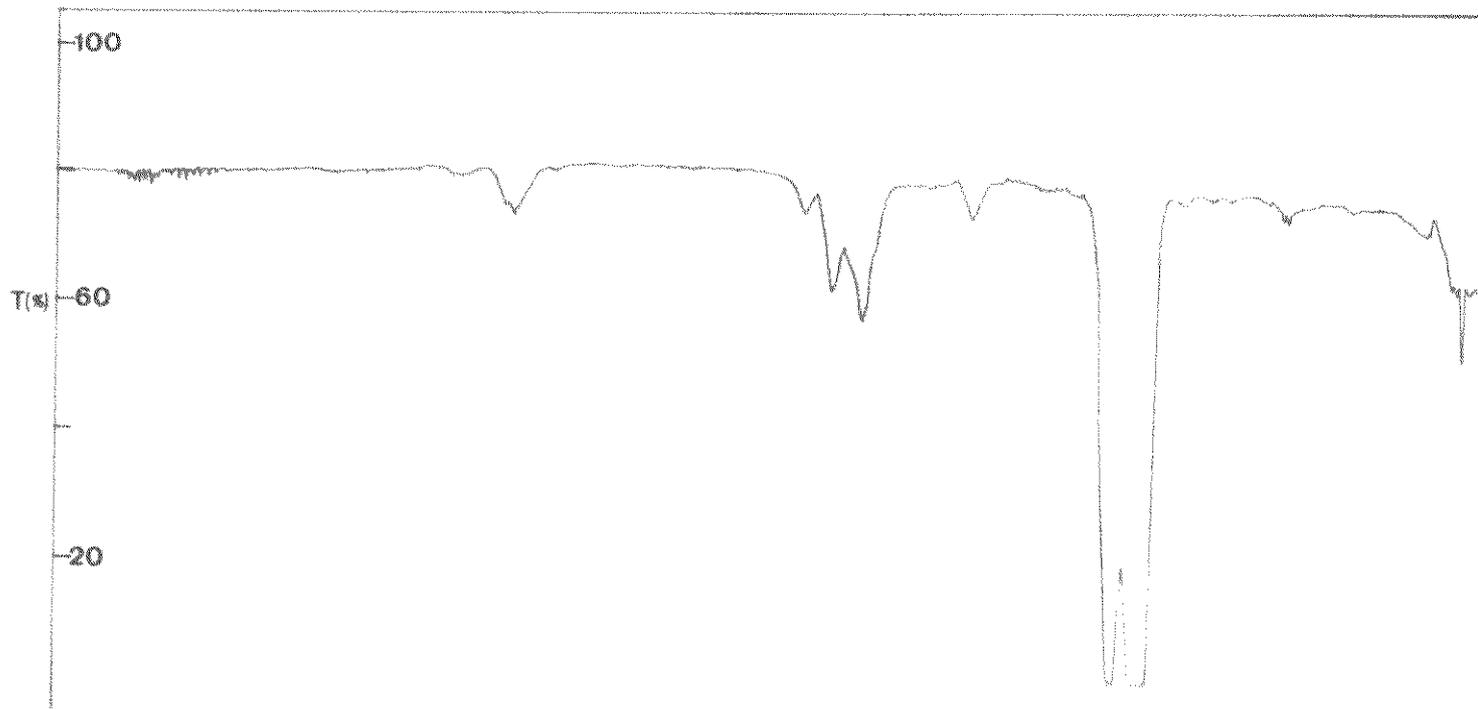
Metal	$T_{8,98\mu}$ (%)	$A_{8,98\mu}$	$P_{\text{HBCl}_2}$ (Torr)
Ti	64,7	0,189	4,60
Pb	55,5	0,256	6,23

$\text{BCl}_3:\text{H}_2$  1:1       $P: = 30\text{ Torr}$

Ti	96,5	0,015	0,36
s/metal	98,0	0,009	0,22

OBS: As pressões parciais de  $\text{HBCl}_2$  foram calculadas com dados de coeficiente de absorção a  $25^{\circ}\text{C}$  para estiramento assimétrico  $\text{B-Cl}^{(100)}$ .

Contrariamente ao que poderíamos esperar pelo processo de catálise heterogênea, chumbo foi mais eficiente na formação de  $\text{HBCl}_2$  do que titânio. Como só fizemos análise da fase gasosa uma probabilidade seria formação e



3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600

Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

adsorção de algum produto sobre a superfície de titânio, que apresenta melhores características como adsorvente do que chumbo. Neste caso a formação de algum produto de boro retido na superfície do sólido não seria registrado no espectro I.V. Não podemos porém esquecer que reações fotoquímicas são bastante influenciadas pela fluência do laser e para o caso de  $\text{BCl}_3$ , não temos trabalho que trate essa dependência e não tínhamos em nosso trabalho um controle suficientemente preciso.

### III.2 - Resultados obtidos utilizando sistema Gerador de Descarga Elétrica.

#### 1 - Estudos Preliminares

Começamos por verificar o efeito da descarga sobre  $\text{BCl}_3$  puro. Trabalhamos com pressões de 17,5 Torr sendo da ordem de grandeza da pressão parcial empregada na maior parte dos experimentos com laser.

Efetuada descarga por 4 minutos à razão de 52 pulsos por minuto e, usando eletrodos de platina, pudemos observar diminuição das bandas relativas a  $\text{BCl}_3$  e

absorção em  $\sim 615 \text{ cm}^{-1}$  (fig. III.10). Os trabalhos que reportam reação de  $\text{BCl}_3$  puro induzida por diversos tipo de fontes de excitação, identificam o produto como  $\text{B}_2\text{Cl}_4$ , além disso esse composto apresenta uma absorção em  $610 \text{ cm}^{-1}$  referente à frequência fundamental  $\nu_g$  (deformação) (88).

Para as reações subsequentes utilizamos eletrodos de tungstênio e diminuimos a frequência de pulsação para 26 pulsos por minuto durante o tempo de 4 minutos.

#### 2 - Efeito da Proporção da Mistura

Conforme relatamos no capítulo I parte 5b, diborano foi identificado em reações induzidas por descarga elétrica quando a proporção  $\text{BCl}_3 : \text{H}_2$  era da ordem de 1:3,5-4,5. Para experimentos feitos na proporção  $\text{BCl}_3 : \text{H}_2 = 1:2$  obtivemos os mesmos produtos identificados nas reações induzidas por laser:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBCl}_2$  e  $\text{B}_2\text{Cl}_4$ . Para verificar a variação na produção dessas duas espécies e também se outro composto mais hidrogenado poderia ser formado, fizemos ainda -

Figura III. 10 - Espectro IV de  $\text{BCl}_3$  puro a -  
pressão de 17,5 Torr  
(A) antes da reação  
(B) após descarga durante 4  
minutos a razão de 52 -  
pulsos por minutos.

reações na proporção 2:1 e 1:4 (figura III.11).

Bandas referentes a  $B_2H_6$  <sup>(91)</sup> ou a  $B_2H_5Cl$  <sup>(98)</sup> não foram observadas. Apesar de  $BCl_3$  não ser totalmente consumido pela reação, o aumento da pressão parcial de hidrogênio não leva à formação de maior quantidade de  $HBCl_2$ . A proporção 2:1 favoreceu a formação de  $B_2Cl_4$ , resultado que poderia ser esperado a partir do aumento de probabilidade de colisões, pois a formação desse composto pode se dar através das etapas elementares:



sendo a primeira mais provável, pois o radical  $BCl$  é detectado em reações de  $BCl_3$  que formam  $B_2Cl_4$  <sup>(74)</sup> e não o radical  $BCl_2$ .

Tabela III.4 Efeito da Proporção da Mistura  $BCl_3:H_2$   
Pressão Total 63 Torr/  $BCl_3:H_2$  (1:2)

Proporção	$T_{8,98\mu}^{(*)}$ ( $HBCl_2$ )	$A_{8,98\mu}$	$P_{HBCl_2}$ (Torr)	$A_{B_2Cl_4}$
1:2	77,5	0,111	2,70	1,00
2:1	97,0	0,013	0,63	7,67
1:4	86,0	0,066	1,61	1,33

As reações de formação de  $HBCl_2$  e  $B_2Cl_4$  são competitivas conforme mostram os valores da tabela III.3. O aumento de produção de um dos produtos quer por mudança de proporção dos gases, quer por influência do catalisador, como veremos adiante, diminui a formação do outro produto.

Figura III. 11 - Espectros IV da mistura  $\text{BCl}_3$  e  $\text{H}_2$  nas seguintes proporções

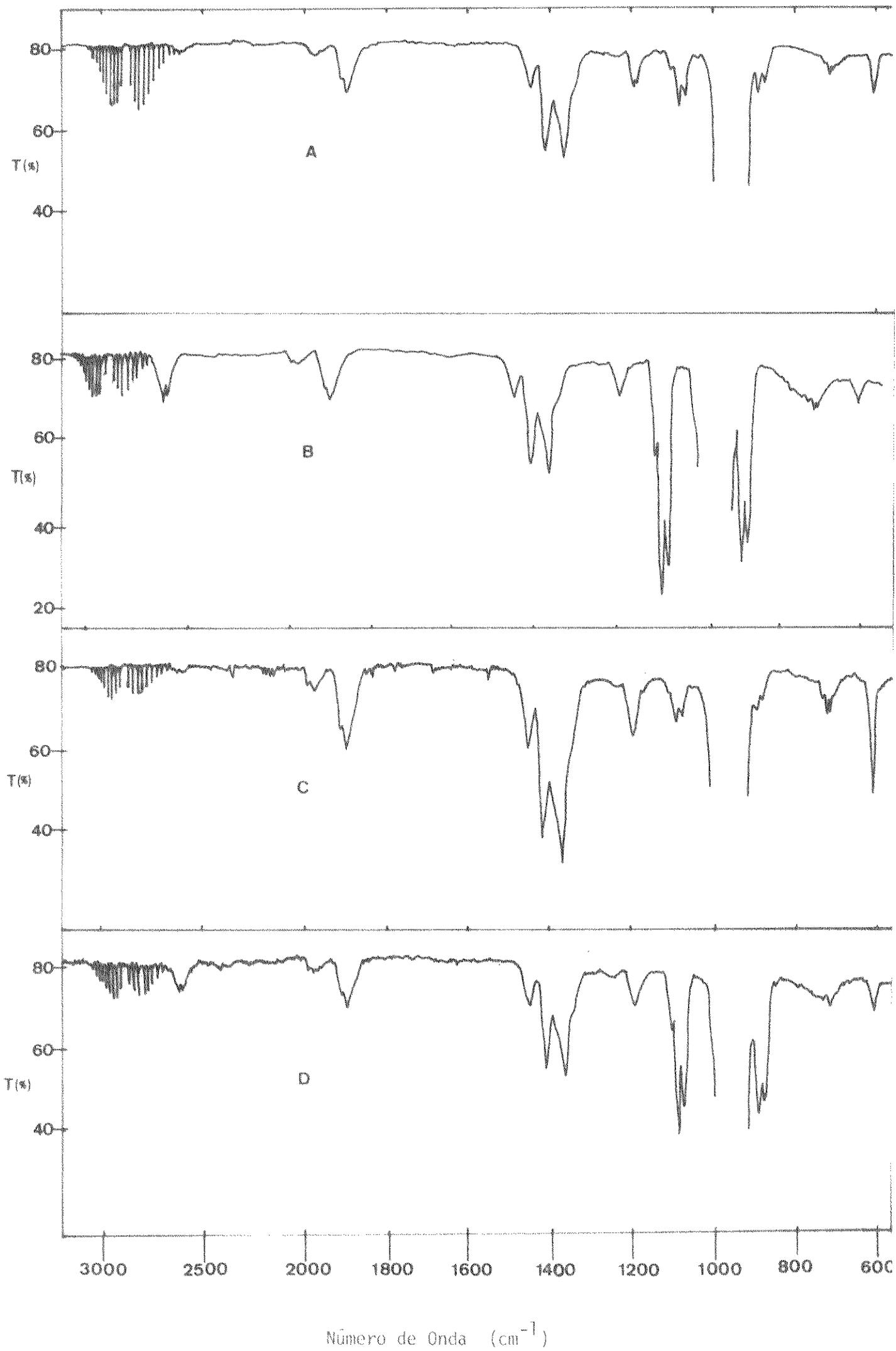
(A) 1:2 s/metá

(B) 1:2 c/Ti

(C) 2:1 c/Ti

(D) 1:4 c/Ti

- descarga durante 4 minutos a  
razão de 26 pulsos por min.



### 3 - Efeito do Metal

Com o intuito de comparar o efeito de diferentes metais adicionados à zona de descarga, com aquele observado nas reações induzidas por laser fizemos reações na presença de molibdênio, chumbo e titânio com duas diferentes granulometrias.

Conforme podemos observar pelos espectros da figura III.12, o rendimento da reação sem metal foi menor do que na presença do sólido. Molibdênio, apesar de não ser tão eficiente quanto chumbo e titânio, também aumenta o rendimento da reação em relação à realizada na ausência de catalisador (Tabela III.4). E o que é interessante  $B_2Cl_4$  foi formado em maior quantidade relativamente aos outros metais. Notamos ainda reação de hidrólise de  $BCl_3$  pelo aumento da quantidade de HCl e banda em  $1260\text{ cm}^{-1}$ .

Tabela III.4. Efeito do Metal nas reações iniciadas por Descarga Elétrica. Pressão Total 63Torr/ $BCl_3:H_2$

Metal	$T_{8,98\mu}$ ( $HBCl_2$ )	$A_{8,98\mu}$	$P_{HBCl_2}$ (Torr)	$A_{B_2Cl_4}$
--	95,2	0,0214	0,52	1,67
Mo	94,0	0,0269	0,65	3,52
Pb	91,0	0,0410	1,00	2,97
Ti	77,5	0,111	2,70	1,00

Titânio foi o que mais favoreceu a reação de formação de  $HBCl_2$ , fornecendo um rendimento superior aquele obtido com chumbo. Entretanto este favoreceu também a produção de  $B_2Cl_4$ .

Por esses resultados podemos perceber que o titânio mostra uma alta seletividade, catalisando a reação que envolve hidrogênio e não aquela que leva a forma-

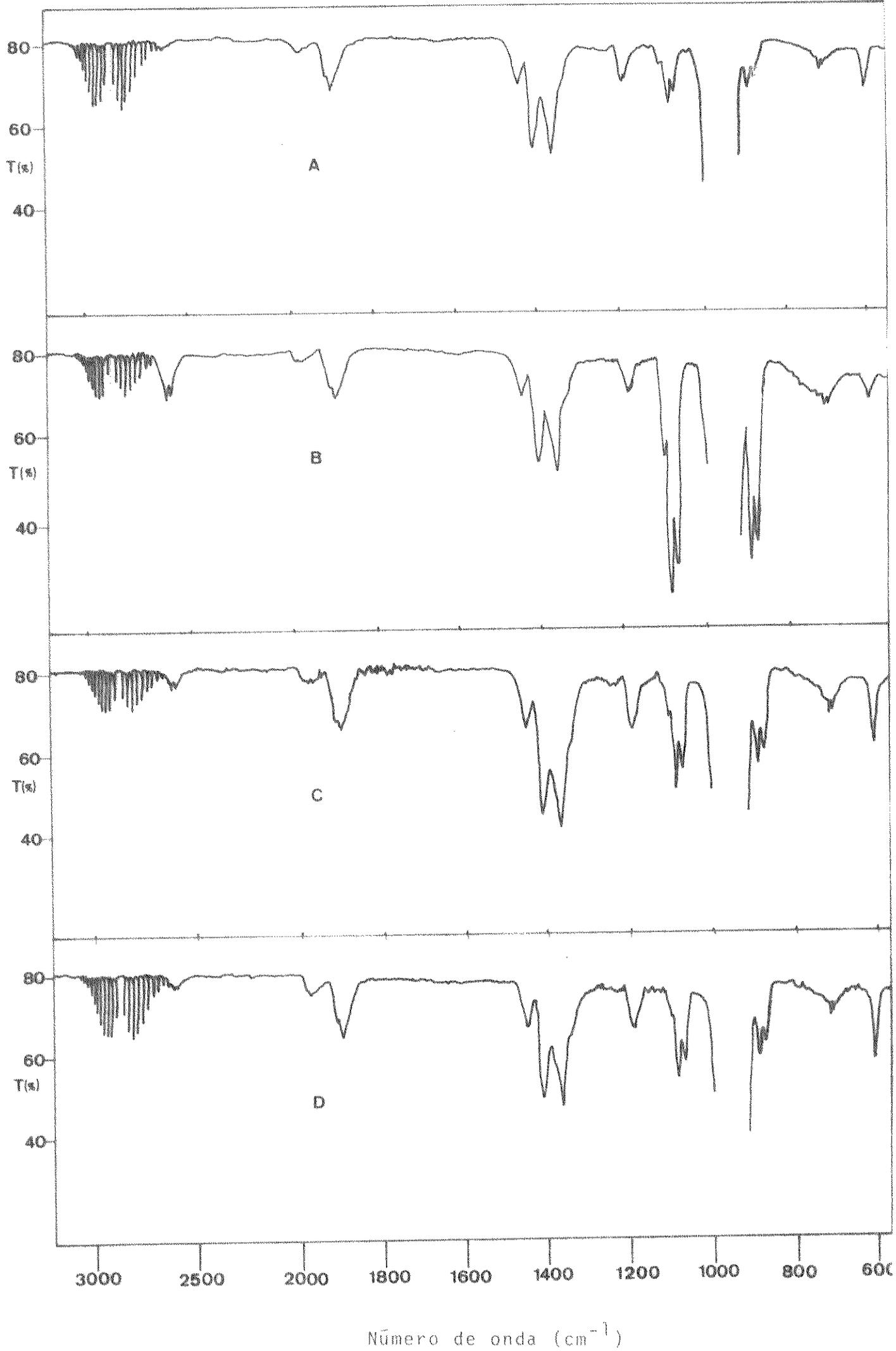
Figura III. 12 - Espectros IV da mistura  $\text{BCl}_3$  e  $\text{H}_2$  à pressão de 60 Torr, proporção 1:2 após descarga elétrica durante 4 min.

(A) sem metal

(B) com Ti

(C) com Pb

(D) com Mo



ção de  $B_2Cl_4$ . Além disso o catalisador granulado (partículas maiores) é mais eficiente por um fator de 1,6 vezes.

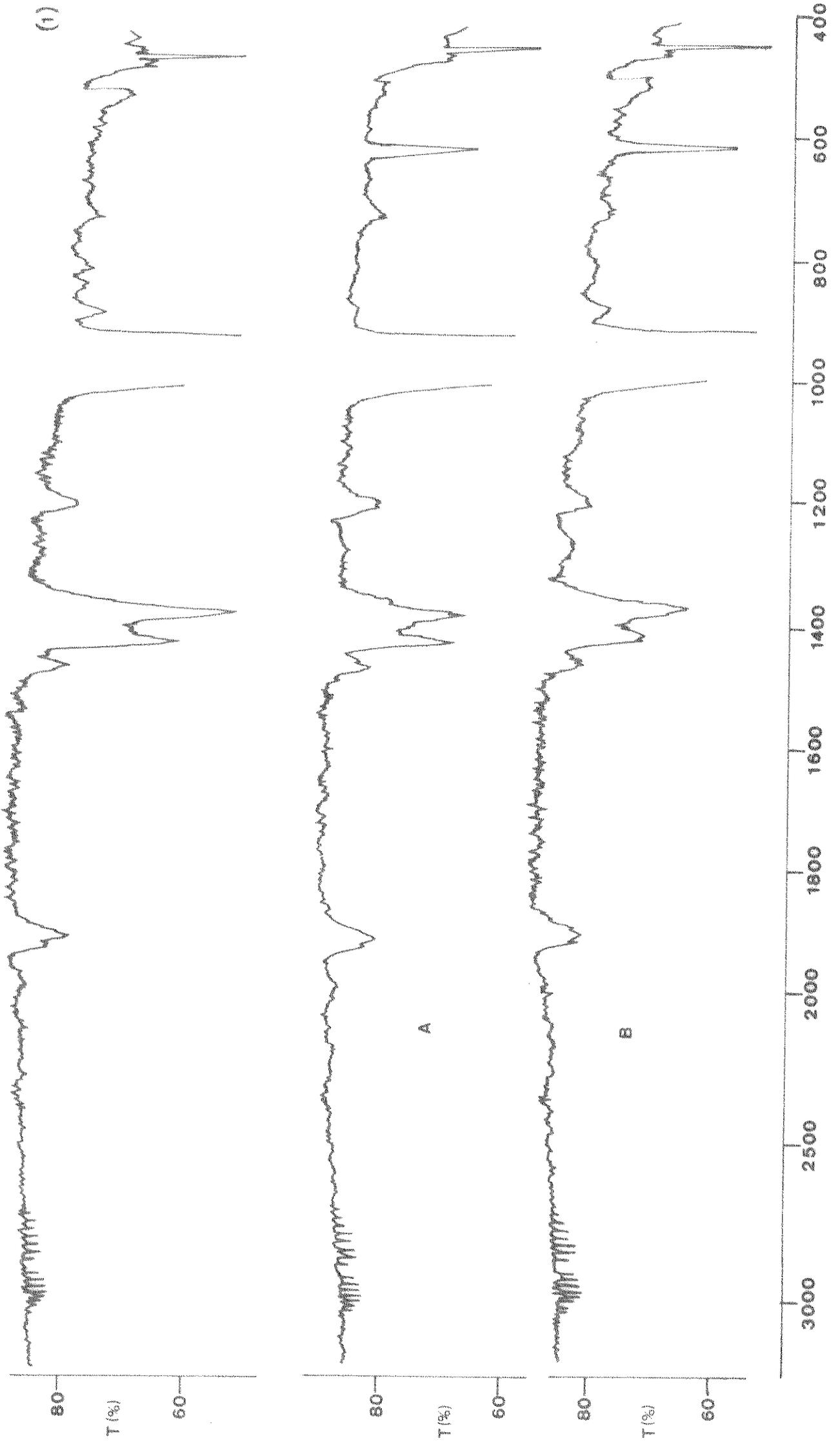
Tabela III.5 Efeito do tamanho das Partículas; Metal-Titânio. Pressão Total 58 Torr /  $BCl_3:H_2$  (1:2)

Tipo	$T_{8,98}$	$A_{8,98}$	$P_{HBCl_2}$
Granulado	92,0	0,0362	0,881
Pulverizado	95,0	0,0223	0,543

Para confirmar a especificidade do titânio como catalisador da reação de produção do composto hidrogenado, fizemos uma reação com  $BCl_3$  puro, que fornece apenas  $B_2Cl_4$ , na presença de titânio granulado e pulverizado. Conforme podemos verificar pelos espectros da figura III. 13, o sólido praticamente não influi no rendimento dessa reação se compararmos com a reação feita na ausência de catalisador - (figura III.10).

Pudemos nesta fase obter análise da superfície dos sólidos utilizados por ESCA e, difratograma de raios X para os dois tipos de titânio.

Todos os três como era de se esperar estão cobertos pelo óxido do metal. Para molibdênio na forma de  $MoO_3$ . O ombro assinalado na região de 235 indica também a presença do metal não oxidado, indicando que a camada de óxido não deve ser muito espessa ( 25  $\text{\AA}$ ). A assimetria do pico referente a "0 1s" na região de 530 demonstra que temos dois tipos de oxigênio ligados ao metal<sup>(99)</sup>: M - O e M - O - H. Como o foto pico referente ao segundo tipo aparece em região de maior energia, temos de acordo com o espectro a espécie hidroxilada em menor quantidade. Como o vácuo da câmara do espectrômetro atinge  $10^{-6}$  Torr, isto significa



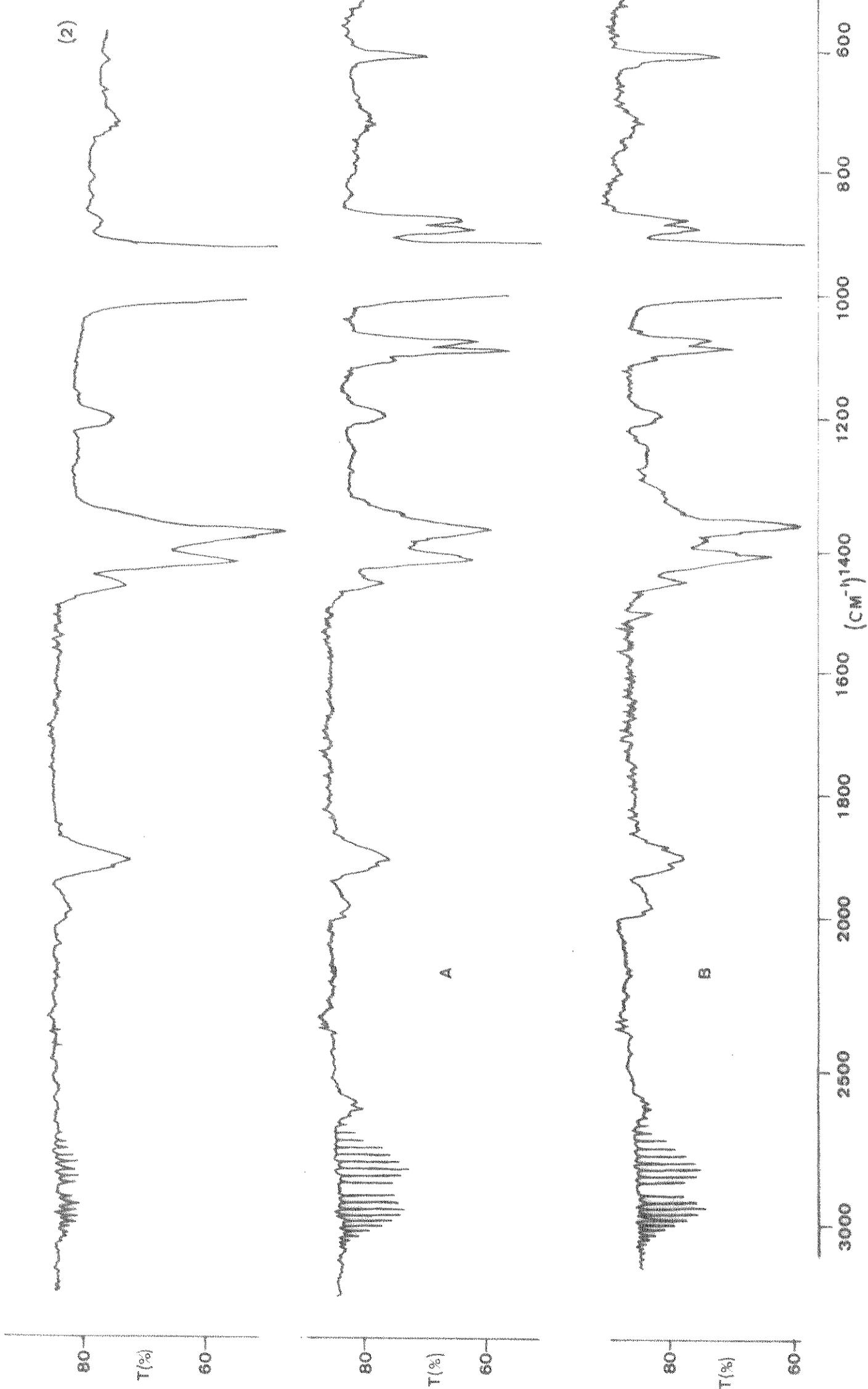


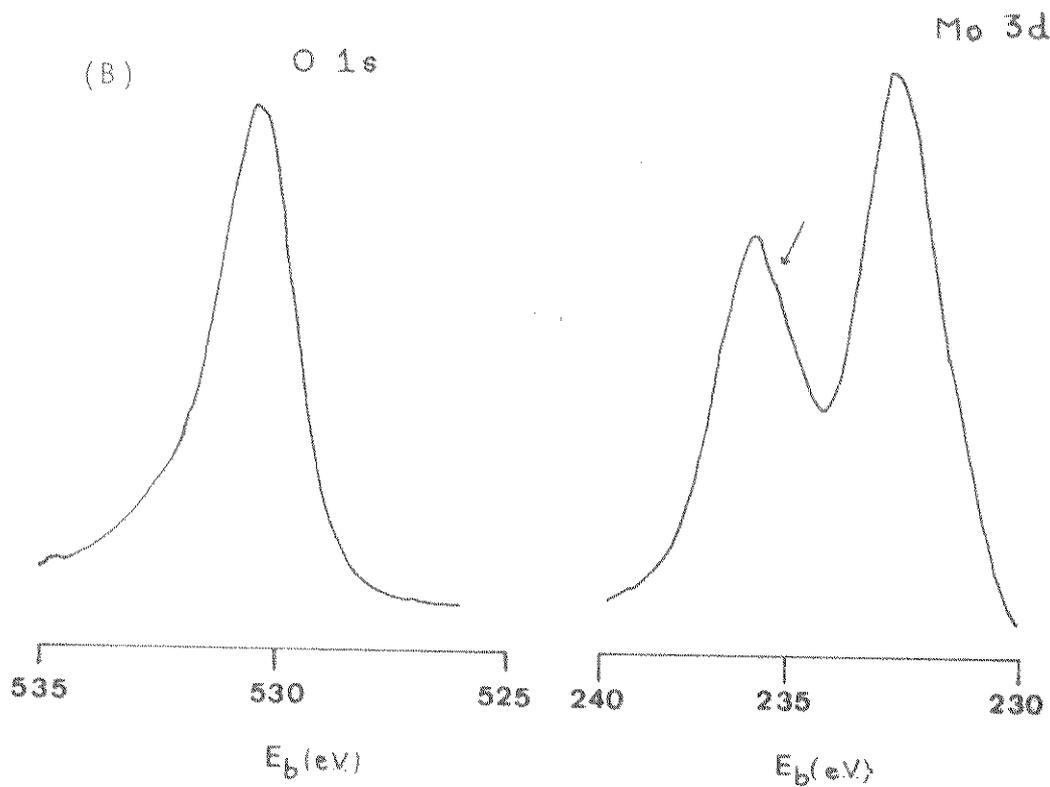
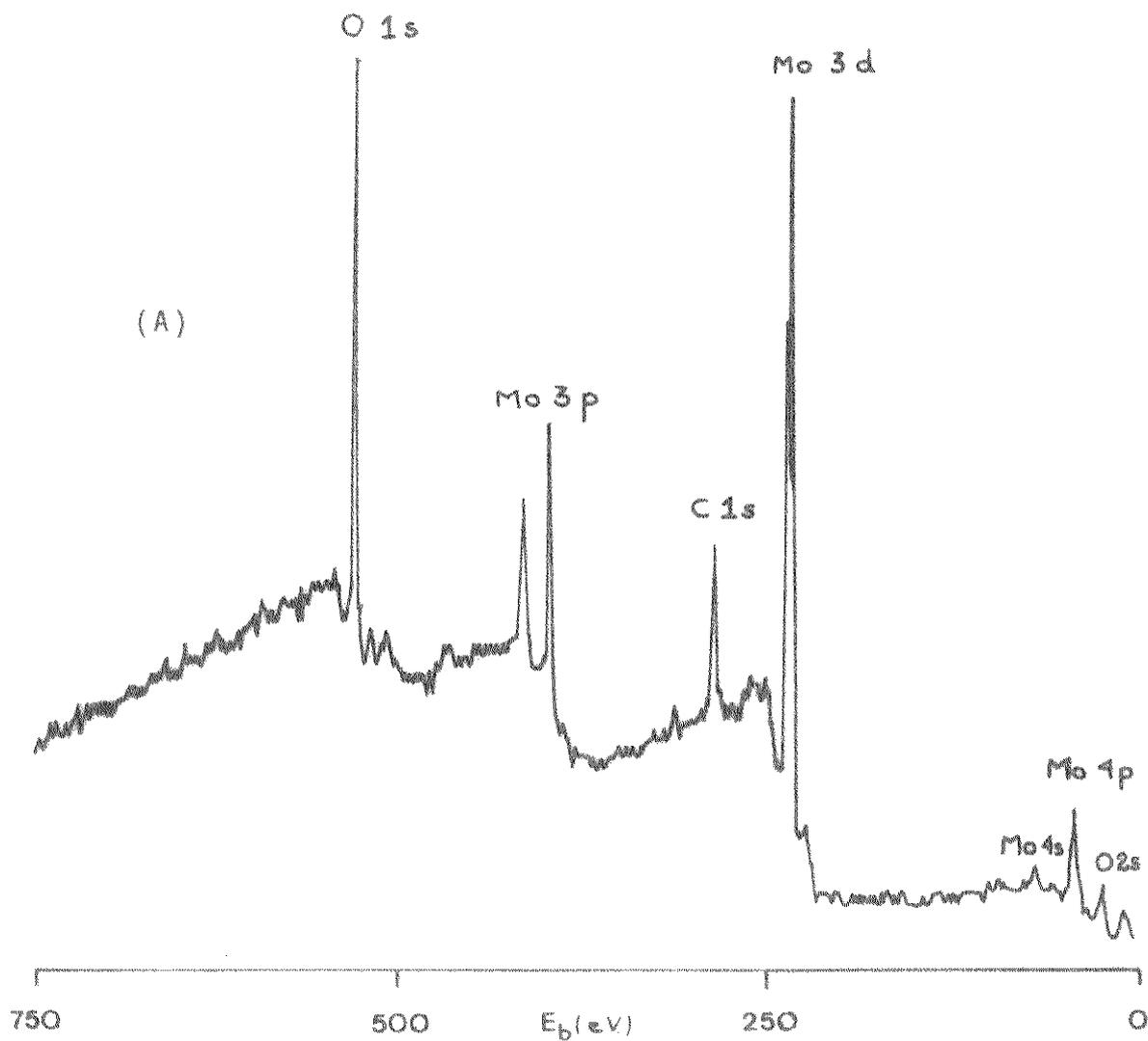
Figura III.13 Espectros I.V. de  $\text{BCl}_3$  puro (Pressão 21 Torr) (1) e  $\text{BCl}_3/\text{H}_2$  (Pressão 58 Torr /1:2) (2), submetidos à descarga elétrica:

(A) na presença de Ti granulado

(B) na presença de Ti pulverizado

Figura III. 14 - Espectro ESCA da superfície de mo  
libdênio.

Em (B) se observa a deconvolução  
dos picos de "01s" e "Mo3d".



que grupos hidroxila ou água foram desorvidos durante esse tratamento.

Chumbo também tem uma camada de óxido e o sinal referente ao oxigênio apresenta-se menos assimétrico, porém ainda bastante largo o que indica que podemos ter mais que um tipo de óxido de chumbo. Cloro foi detectado na superfície de chumbo após a reação, indicando que ele agiu também como supressor de radicais Cl.

Titânio é recoberto pela forma oxidada - ( $TiO_2$ ). Também para titânio registrou-se os dois tipos de oxigênio ligados ao metal, com uma proporção  $M - OH / M - O$  maior do que aquela encontrada para molibdênio. A superfície do titânio granulado apresenta como impureza sódio, possível contaminante durante o tratamento da placa de alumínio suporte. O titânio pulverizado apresenta cálcio como impureza superficial em quantidade bastante pequena. Os difratogramas de raios X indicaram apenas titânio puro e apenas duas linhas referentes ao óxido ( $TiO_2$ ) bastante fracas, mostrando que realmente o óxido é apenas superficial. A amostra após a reação apresenta linhas de silício, que deve ser transportado por impacto dos próprios elétrons com o vidro, pois foi observado também para descarga feita na cela evacuada contendo apenas hidrogênio e titânio. Na superfície dos outros metais silício não foi detectado.

Nenhum sinal referente a compostos de boro pôde, dentro da sensibilidade do aparelho (1% atômico) - ser detectada, além disso, como já comentamos em III.1.2, temos a desvantagem de não analisar a amostra do sólido no local da reação, sendo necessária sua transferência e contato com a atmosfera.

Figura III. 15 - Espectros ESCA da superfície de  
Chumbo  
(A) antes da reação  
(B) após a reação

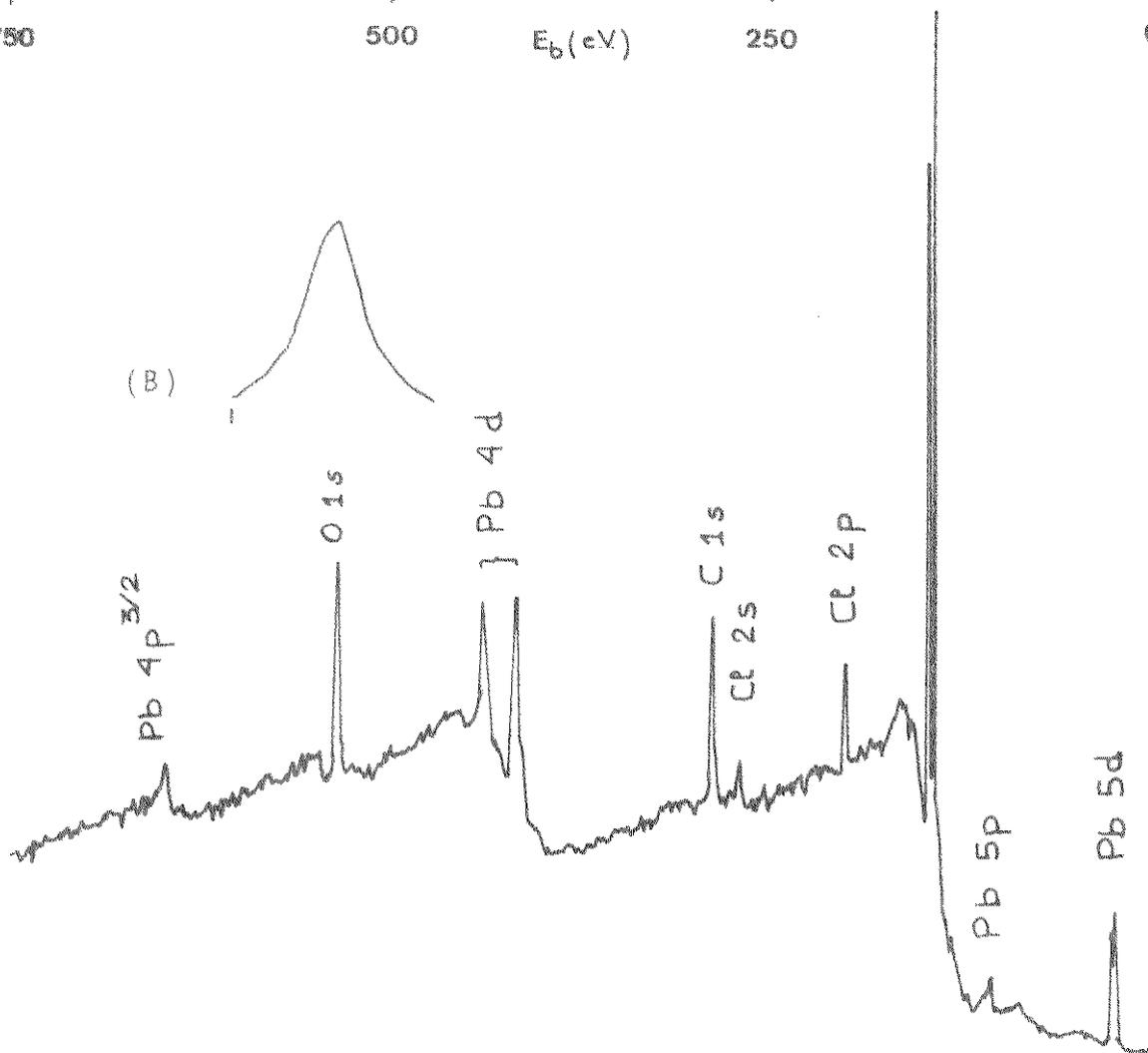
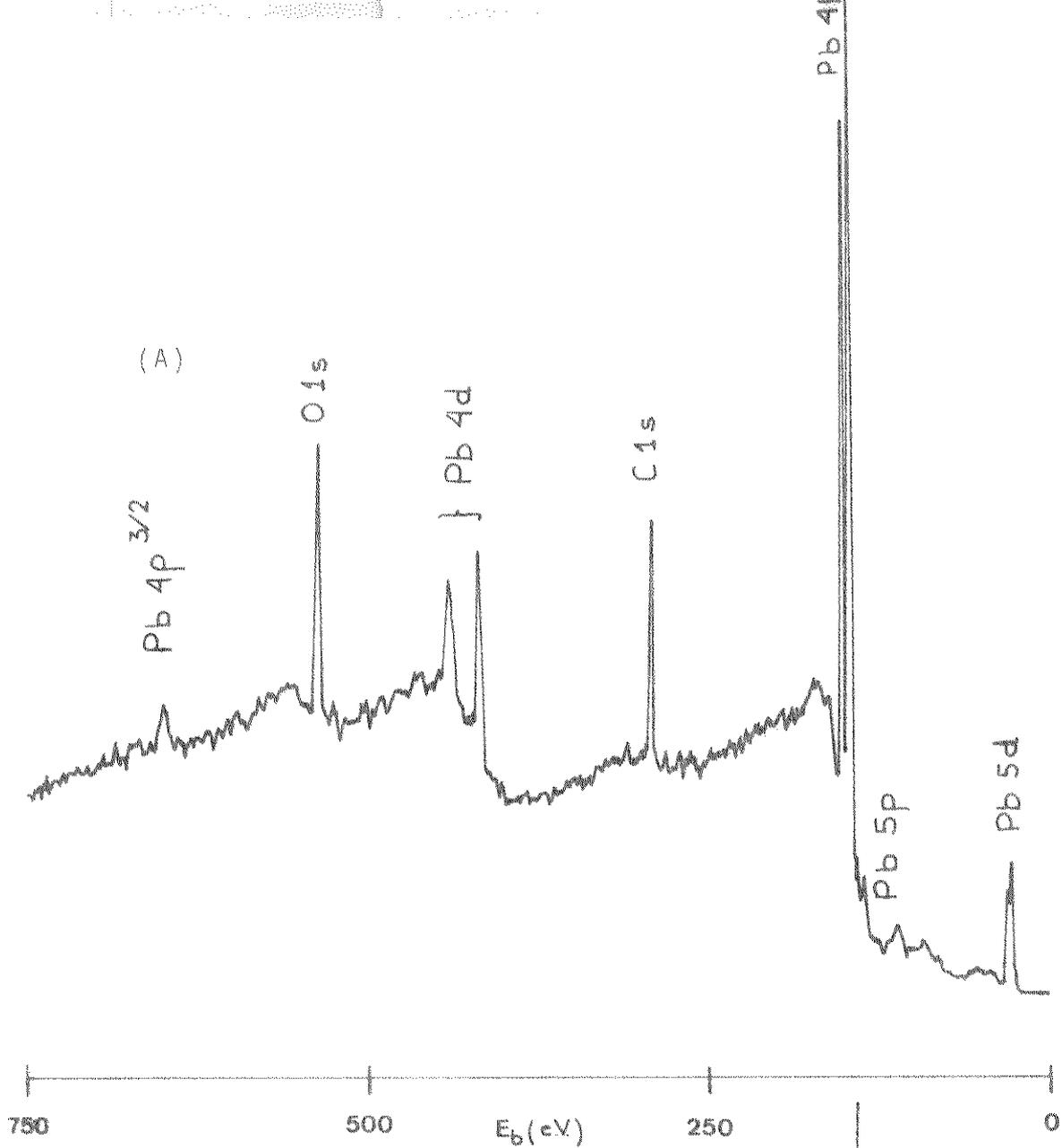


Figura III. 16 - Espectros ESCA da superfície de Ti  
tânio granulado  
(A) antes da reação  
(B) após a reação

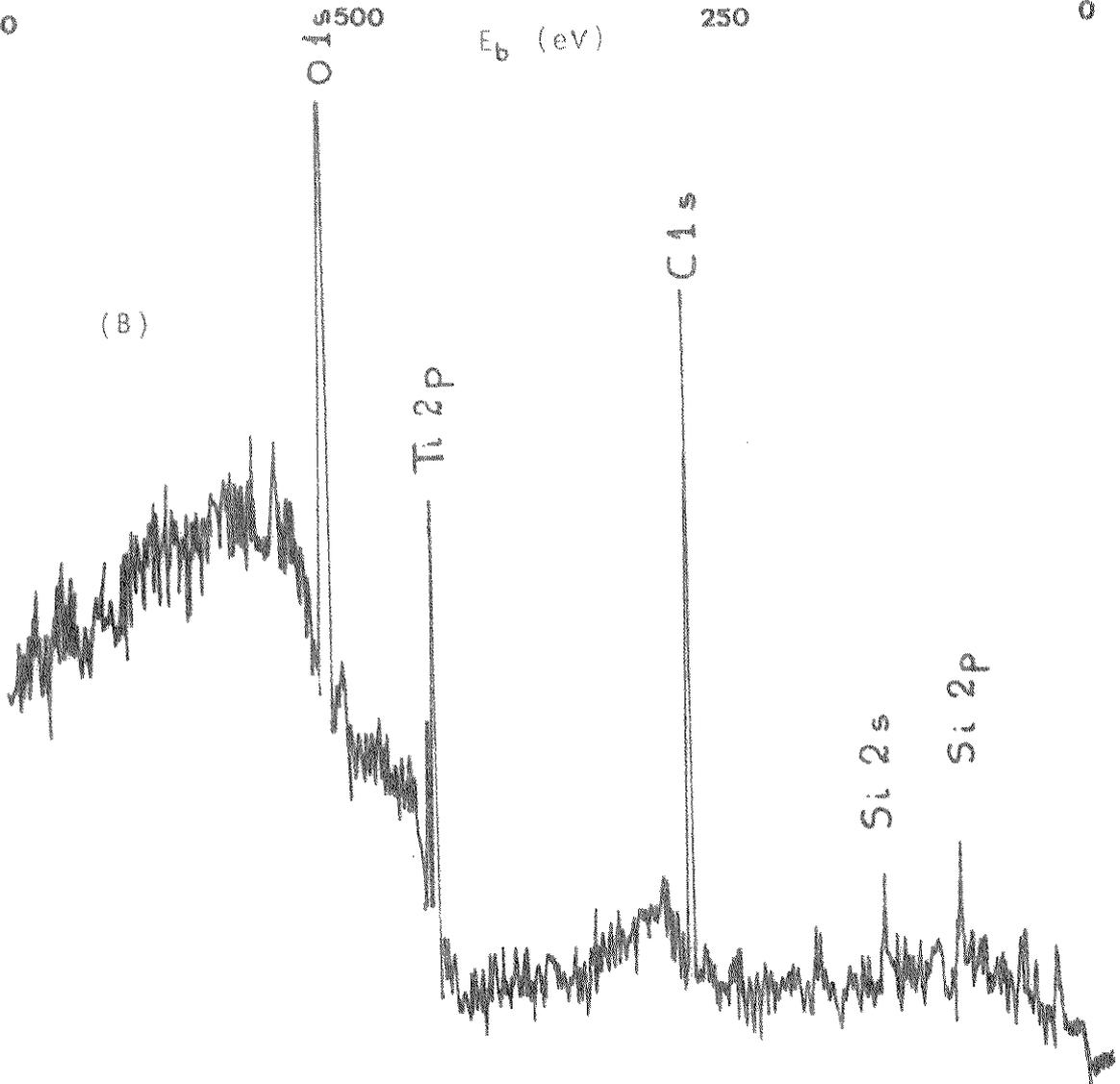
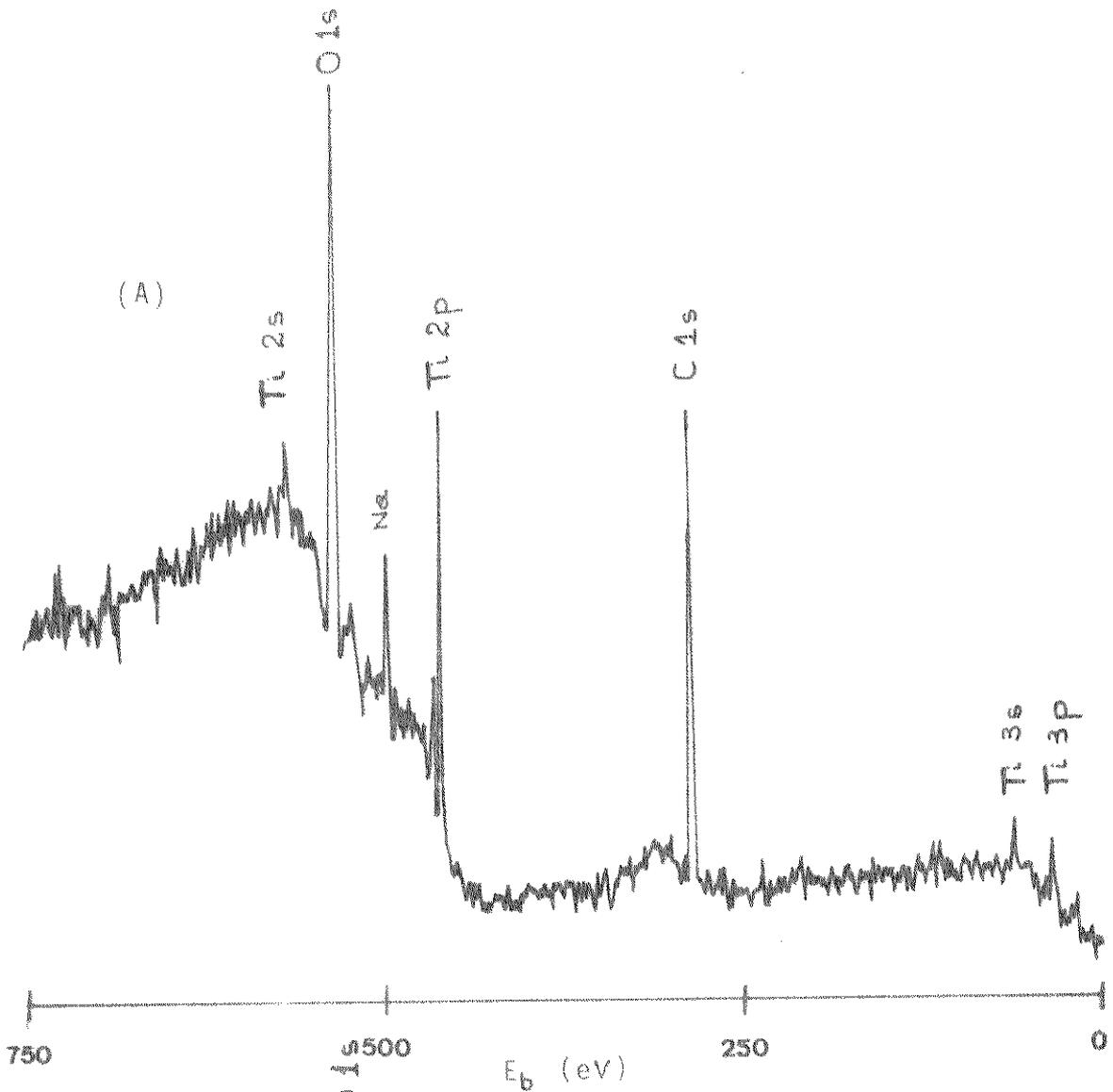
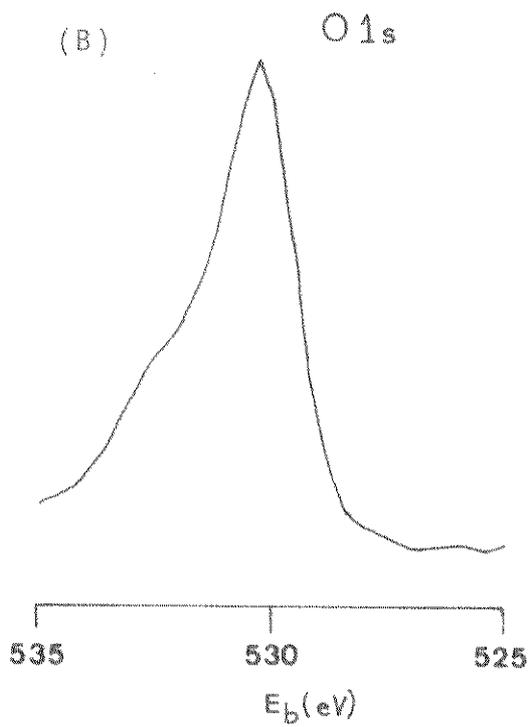
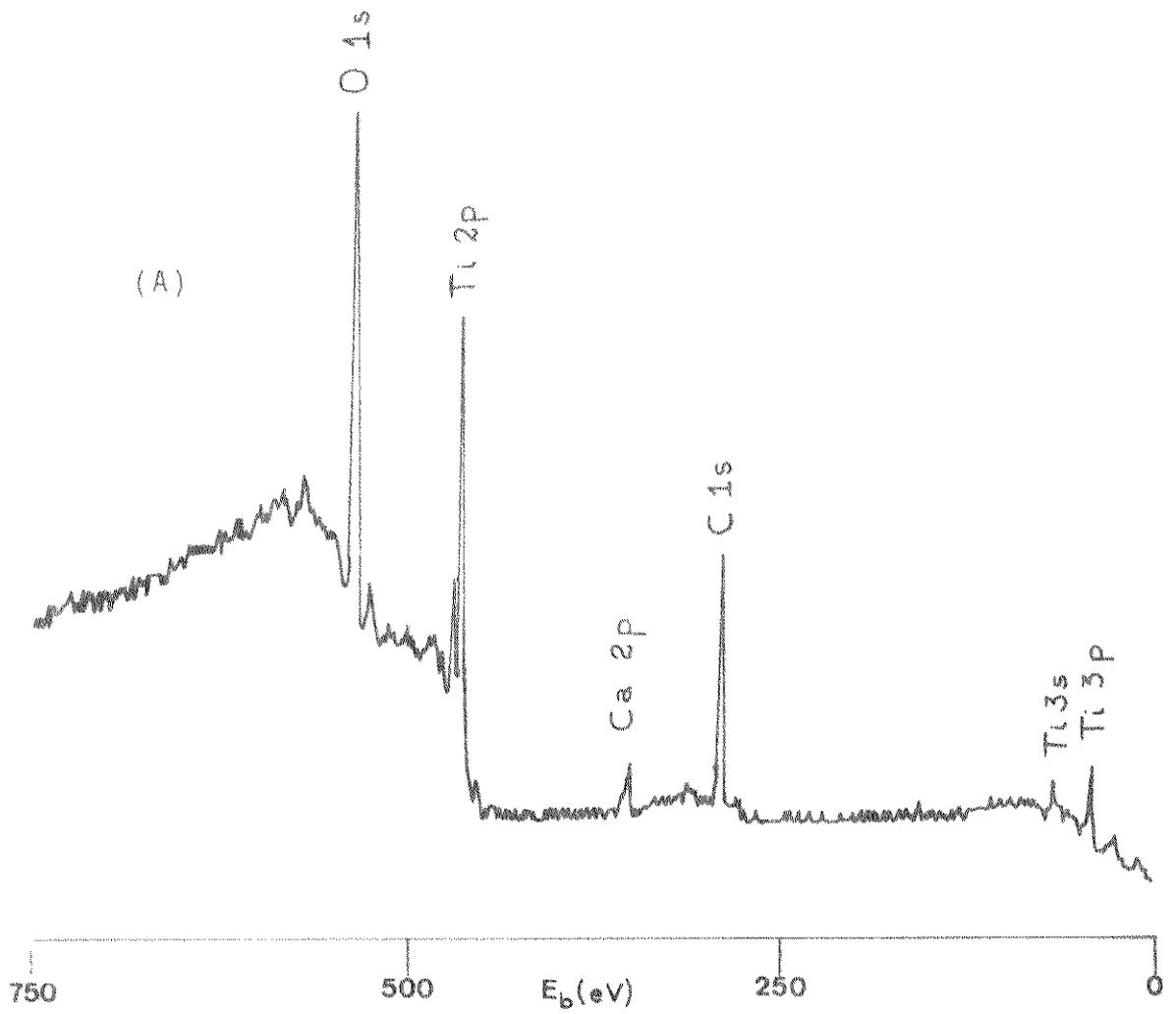


Figura III. 17 - Espectros ESCA da superfície de Titânio pulverizado em (B) se observa a deconvolução do pico de "0 1s".



#### 4 - Sobre os intermediários

Pudemos observar entre os eletrodos, a cada pulso de descarga uma luminescência, tal qual uma chama amarelo-laranja, partindo de um dos eletrodos, que se extinguia no decorrer do experimento dando origem a uma luminescência amarelo-esverdeada. A primeira de coloração igual à observada nos experimentos com laser, atribuímos ao radical  $\text{BCl}$  ( 76 ). A segunda ao radical  $\text{BCl}_2$  ( 77 ).

Para confirmar se esse efeito era devido à reação em si e não apenas ao aquecimento dos eletrodos pela descarga, introduzimos apenas hidrogênio na cela de reação e fizemos a descarga. A chama não foi observada.

Tentamos ainda repetir o experimento e medir a luminescência observada, mas precisávamos de um sincronizador do pulso de descarga e um sistema de fluxo, pois o que observamos foi uma emissão contínua, não permitindo discernir nenhum pico. Além disso, num sistema não estático talvez não obtivéssemos essa evolução na luminescência.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

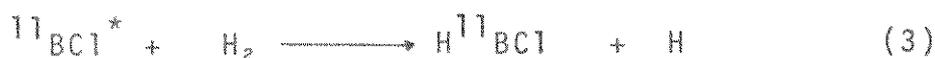
Da comparação entre os dois tipos de excitação-laser e descarga elétrica - pudemos verificar que ambas fornecem os mesmos produtos. Os rendimentos relativos de  $\text{HBCl}_2$  e  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  não podem ser comparados, pois nas reações - com laser a intensidade da absorção referente a  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  fica - alterada pela queda de transmitância da janela de cloreto de sódio.

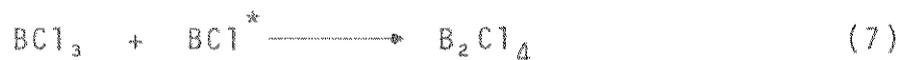
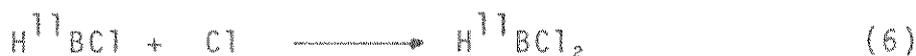
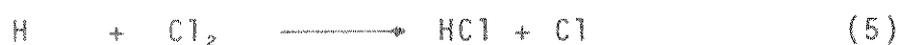
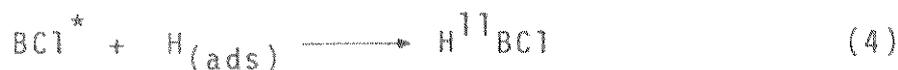
Diborano ou  $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$  obtido em reações - térmicas por vários autores<sup>(50-2, 64)</sup> não foi observado em nosso sistema. Se houve deposição de boro nos eletrodos foi em pequena quantidade, que não pôde ser observado ou removido.

Apesar das duas fontes de excitação conduzirem aos mesmos produtos, os intermediários provavelmente são diferentes ou, pelo menos, as formas de desativação e/ou reação são distintas. Excitação por laser leva à formação de apenas um tipo de luminescência que atribuímos ao radical -  $\text{BCl}$ <sup>(80)</sup>. Na reação iniciada por impacto de elétrons pudemos - observar duas diferentes luminescências que, de acordo com - trabalhos já publicados<sup>(74,77)</sup>, atribuímos a  $\text{BCl}_2$  e  $\text{BCl}$ .

Pudemos identificar na reação dois diferentes produtos:  $\text{HBCl}_2$  e  $\text{B}_2\text{Cl}_4$ , que podem ser formados a partir das seguintes etapas:

a) reação induzida por laser:





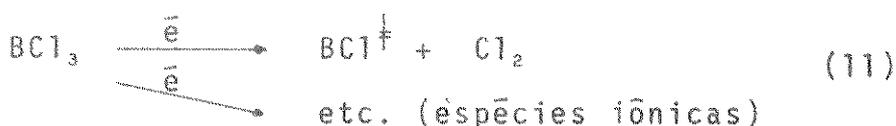
Para o primeiro,  $\text{HBCl}_2$  (eq. (1),(3) e (6)) vemos uma possibilidade de formação de espécies isotópicas selecionadas, pois pode ser formado diretamente a partir da colisão do radical seletivamente formado com o agente supressor, e a reação é acelerada pela presença da superfície sólida. Uma evidência de que  $\text{BCl}_3$  vibracionalmente excitado participa da reação foi dada pela observação, por técnica de espectrometria de massa e deslocamento da fase<sup>(95)</sup>, da formação de  $\text{DCl}$  antes da relaxação vibracional-translacional ( $V \rightarrow T$ ) de  $\text{BCl}_3$  (cujo tempo estimado é 6,4 msec), na reação entre  $\text{BCl}_3$  e  $\text{D}_2$ . Naturalmente há que se considerar processos colisionais da espécie " $\text{BCl}_3^*$ " que conduzam a sua desativação ou que levam à transferência de energia para outra espécie isotópica. Apesar da pressão total com a que trabalhamos ser alta (30 e 60 Torr), as pressões parciais de  $\text{BCl}_3$  são de 15 e 20 Torr e, demonstrou-se<sup>(70)</sup> que a eficiência de desativação de  $^{11}\text{BCl}_3^*$  por colisão com  $\text{O}_2$  é dez vezes menor do que por colisão com  $\text{BCl}_3$ . O mesmo podemos esperar para  $\text{H}_2$ .

O segundo,  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  (eq. 7) é um produto não seletivo, podendo ser formado a partir da colisão da molécula não excitada com o radical criado seletivamente.

Extrapoiamos alguns resultados de parâmetros estudados apenas com descarga elétrica (efeito da proporção da mistura e rendimentos relativos de  $\text{HBCl}_2$  e  $\text{B}_2\text{Cl}_4$ ) para a reação induzida por laser devido à semelhança dos pro

dutos finais obtidos. Desta forma, pudemos ainda observar - que o rendimento relativo destes dois produtos  $\bar{e}$  dependente das pressões parciais de  $\text{BCl}_3$  e  $\text{H}_2$ , sendo que obtivemos um rendimento melhor para a proporção 1:2 entre os casos estudados. Além disso, titânio demonstra uma especificidade catalítica na formação do produto hidrogenado ( $\text{HBCl}_2$ ), o que sugere que podemos aumentar a eficiência de produção da espécie seletivamente formada em comparação a outra, que não  $\bar{e}$  influenciada sensivelmente pela catálise.

Na reação iniciada por descarga elétrica, sugerimos que as etapas possam ser:



Os demais passos seriam análogos ao processo induzido por laser, exceto que aqui não temos seletividade de excitação.

---

A eficiência do titânio como catalisador pode ser atribuída a diversos fatores: como a atuação  $\bar{e}$  sobre a formação do produto contendo hidrogênio, ele deve atuar como adsorvente de  $\text{H}_2$  e neste caso quimissorção contribui - mais no processo. Entre titânio e molibdênio, que também adsorve quimicamente ( $\text{AH}_{\text{ads}} \sim 40 \text{ Kcal/mol}$  para ambos<sup>(93)</sup>), temos duas diferenças básicas. Uma  $\bar{e}$  o tamanho das partículas que pode levar a dois efeitos: 1º) por serem partículas muito pequenas, as de molibdênio, podem se movimentar no inte--

rior da cela, atuando mais como supressor de energia dos radicais e/ou moléculas excitadas do que como catalisador. 29) mostramos que para o mesmo metal, titânio, a reação é favorecida para o composto de partículas maiores. Aqui podemos ter o efeito de aumento à rugosidade da superfície, onde as saliências ou protuberâncias agem como amplificadores do campo eletromagnético da radiação incidente, que é refletida para a molécula adsorvida na superfície. Além disso, as partículas maiores podem favorecer a colisão dos radicais formados acima da superfície com os hidrogênios quimissorvidos. Devemos lembrar que num processo heterogêneo, normalmente a reação na superfície do catalisador é a etapa limitante da velocidade porém, dependendo das condições de realização do processo podemos ter a difusão ou a dessorção como a mais lenta. Se nem todas as partes da superfície da reação são igualmente acessíveis pelo(s) reagente(s) podemos ter a concentração das substâncias reagentes menor na superfície do que no volume e, neste caso, a cinética obedece as equações de difusão. E, no caso da difusão em uma certa direção, temos a Lei de Fick na forma<sup>(102)</sup>.

$$dq = - D \sigma \frac{dx}{dl} dt \quad (iv.1)$$

onde  $dq$  é a quantidade de substância que passa durante o tempo  $dt$  através da área  $\sigma$ .

$D$  é o coeficiente de difusão

$dx/dl$  é o gradiente de concentração

Podemos então dizer que para uma dada temperatura, a velocidade do processo de difusão é proporcional ao gradiente de concentração.

$$v_d = \beta (c - c_s) \quad (iv.2)$$

onde  $\beta$  é a constante de velocidade de difusão

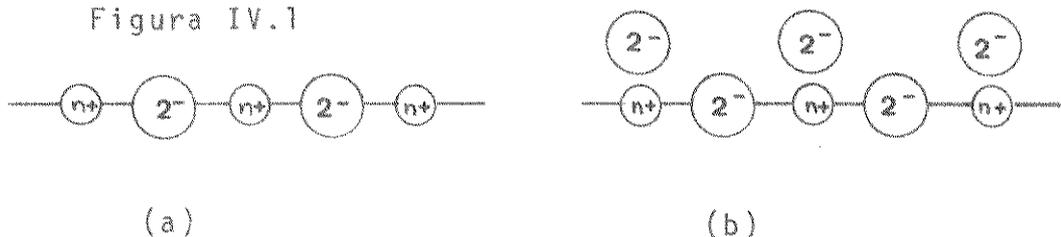
$C$  é a concentração no volume

$C_s$  é a concentração na superfície

Em nossa situação isto é válido pois as espécies reativas são formadas, periodicamente, a uma certa altura do catalisador, sendo sua concentração maior no volume do que na superfície; assim uma diferença de facilidade de acesso à superfície pode resultar num problema de difusão e orientação.

Fator bastante relevante em catálise é a constituição da superfície. Quando se utiliza metais expostos ao ar e não se faz um tratamento energético posterior (alto vácuo  $p < 10^{-7}$  Torr e altas temperaturas) temos sempre camadas de óxido superficiais ou mesmo adsorção de vapor d'água (Fig. IV.1.a). Temos então um cristal parcialmente iônico. Esta se torna mais estável se for coberta por íons univalentes<sup>(103)</sup>, preservando a eletroneutralidade, do que por íons multivalentes. Uma superfície termina geralmente em ânions, devido ao seu menor poder polarizante e, ânions univalentes, como  $^-OH$ , podem acomodar-se mais próximos dos centros de carga positiva do que metade da quantidade íons bivalentes ( $^-O_2$ ).

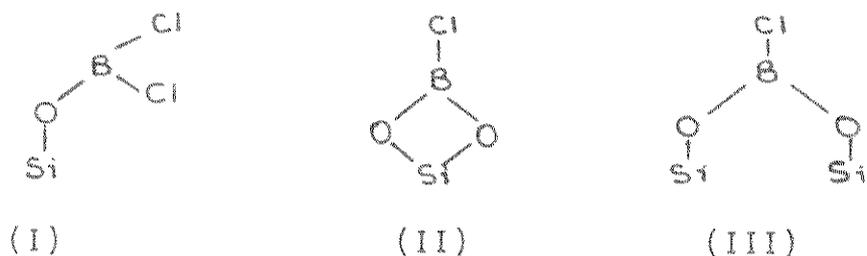
Figura IV.1



Bohem<sup>(103)</sup> que trata este aspecto de superfícies de metais oxidados, traz ainda a estrutura de um cristal de anástase ( $TiO_2$ ) com a superfície hidroxilada, mostrando que podemos ter dois tipos de grupos hidroxila. Os -

que são coordenados simplesmente, mostram uma tendência mais básica e uma tendência em dissociar-se como íons  $\text{OH}^-$ .

Notamos uma semelhança muito grande com a superfície de sílica hidroxilada, sobre o qual  $\text{BCl}_3$  adsorve quimicamente<sup>(104)</sup> segundo três formas distintas, identificadas por espectroscopia na região do infravermelho da sílica<sup>(105)</sup>.



Estruturas semelhantes podem ocorrer na superfície de um "metal oxidado".

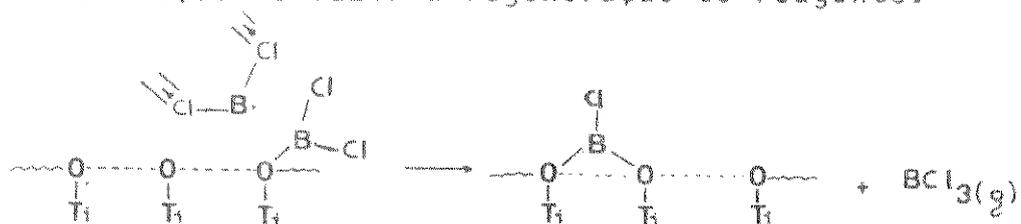
Já hidrogênio pode ser quimissorvido ou fisissorvido. No primeiro caso especificidade é observada e o enfraquecimento da ligação é maior; temos na superfície hidrogênio atômico. Sabe-se também que metais de transição - atuam como melhores catalisadores em reações de hidrogenação.

No caso da reação ser feita para uma mistura de  $\text{BCl}_3$  e  $\text{H}_2$  devido à maior velocidade de difusão temos preferencialmente hidrogênio adsorvido na superfície.

A formação de  $\text{HBCl}_2$  pode se dar tanto na fase gasosa, onde a probabilidade de colisão efetiva é menor, como na superfície onde, além de termos uma diferença de energia de ativação, fornecida pela quebra da ligação  $\text{H}-\text{H}$ , temos que a probabilidade de reação por colisão é certa.

A formação de  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  envolve a colisão do radical formado  $\text{BCl}$ , com uma molécula de  $\text{BCl}_3$  (eq. 7). Se  $\text{BCl}_3$  for adsorvido podemos ter uma das três formas da fig. IV. 2, que na presença de  $\text{BCl}_3$  (g) é estável. A colisão de um radical com a superfície poderia, portanto, além de não le-

var a reação conduzir a regeneração do reagente.



A produção de  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  não deve ser portanto aumentada pela presença do catalisador e isto nós constatamos experimentalmente. Os diferentes rendimentos obtidos - podem ser explicados apenas em termos de probabilidade de colisão na fase gasosa.

Titânio é um catalisador específico para a formação de  $\text{HBCl}_2$  na redução de  $\text{BCl}_3$ . Maior eficiência seria ainda conseguida, acreditamos se, ao invés do catalisador em pó, empregássemos um filme, onde a área superficial plana para acesso dos radicais seria maior.

REFERÊNCIAS:

- (1) L.Creagh; I.Trachtenberg; J.Org.Chem. 34, 1307 (1969)
- (2) A.Krantz; J. Am.Chem.Soc. 96, 4992 (1979)
- (3) C.L.Creel; J.Ross; J.Chem.Phys. 64, 3560 (1976)
- (4) H.Kornweitz; M.Brith; H.Friedman; J.Photochem.6, 221 -  
(1976)
- (5) S.Mukamel; J.Jortner; J.Chem.Phys. 65 (12), 5204 (1976)
- (6) J.L.Lyman; R.J.Jensen; J.Rink; C.P.Robinson; S.D. Rock  
Wood; Appl. Phys Lett. 27, 87 (1975)
- (7) S.D. Rockwood; Chem.Phys. 10, 453 (1976)
- (8) N.V.Karlov; Yu N.Petrov; A.M.Prokhorov; O.M.Shmakh; -  
J.ETP Lett. 11, 135 (1970)
- (9) R.V. Ambartsumyan; V.S. Letokhov; E.A.Ryabov; N.V. Che  
kalin, JETP Lett. 20, 273 (1975)
- (10) R.V. Ambartsumyan; Yu.A.Gorthov; V.S. Letohlov; G.N. Ma  
karov; J.ETP. Lett. 21, 171 (1975)
- (11) J.L.Lyman; R.J.Jensen; J. Rink; C.P.Robinson; S.D.Rock-  
wood; Appl.Phys.Lett. 27, 87 (1975)
- (12) R.V.Ambartsumyan; N.V.Chekalin; V.S.Letokhov; E.A.Rya--  
bov; Chem. Phys.Lett. 36, 301 (1975)
- (13) N.Bloembergen; E. Yablonovitch; Phys.Today; Maio (1978),  
23
- (14) J.Stone; EThiele, M.F.Goodman; J.Chem.Phys. 75 (4), -  
1712 (1981)
- (15) S. Mukamel; J.Jortner; Chem Phys Lett 40, 150 (1976) /  
65, 5204 (1976)

- (16) D.P. Hodgkinson; J.S. Briggs; Chem. Phys. Lett 43, 451 (1976) J. Phys. B, 10, 2583 (1977)
- (17) C.D. Cantrell; W.H. Galbraith; J.R. Ackerhalt; "Multiphoton Process", ed. J.H. Eberly; P. Lambropoulos; Wiley (NY). (1978), 331.
- (18) J. Stone; M.F. Goodman; J. Chem. Phys., 71, 408 (1979)
- (19) K. Kay; J. Chem. Phys. 75, 1690 (1981)
- (20) M. Quack; J. Chem. Phys 69, 1282 (1978)
- (21) S. Mukamel; J. Chem. Phys. 70, 2419 (1979)/71, 2012 (1979)  
idem ; Phys. Rev. Lett. 42, 168 (1979)
- (22) I. Shek; J. Jortner; J. Chem. Phys. 70, 3016 (1979)
- (23) B. Carmeli; A. Nitzan; J. Chem. Phys. 72, 2070 (1980); 72, 2054 (1980)
- (24) D.M. Brenner; Chem. Phys. Lett 57 (3), 357 (1978)
- (25) M.F. Goodman; J. Stone; J.C. Stephenson; D.S. King; J. Chem. Phys. 70 (10), 4496 (1979)
- (26) H.S.W. Massey; H. Burshop; "The Theory of Atomic Collisions" (1969)
- (27) K. Kohr; J. Phys. B - Atom. Molec. Phys.; 10(6), 1175 (1977)  
idem ; 11 (10) 1849 (1978)
- (28) J. Franck; P. Jordan; "Anregung von Quantensprüngen durch Stösse"; Berlin (1926)
- (29) H.S.W. Massey; Trans Faraday. Soc. 31, 556 (1935)
- (30) V.N. Kondrat'ev; Chem. Kinetics of Gas Reactions, ed. - N.B. Sfater, Pergamon Press Ltd, (London), Addison Wesley Publ. Co. (1964)

- (31) W.G. Penney; Phys. Rev. 39, 467 (1932)
- (32) K.Kohr; F. Linder; J.Phys.B - Atom. Molec. Phys. 9, -  
2521 - 37 (1976)
- (33) a) K.Kohr; J.Phys.B - Atom. Molec.Phys 10, 1175 (1977)  
b) K.Kohr; J.Phys.B - Atom. Molec.Phys 11, 1849 (1979)
- (34) H.S.Taylor; F.W.Bobrowicz; P.J.Hay; Th.H.Jr. Dunning;  
J. Chem.Phys. 65, 1182 (1976)
- (35) M.F.Goodman; H.H.Seliger; J.M.Minkowski; Photochem, -  
Photobiol. 12, 355 (1970)
- (36) J.N.Pring; W.Fielding; J.Chem. Soc. 95, 1497 (1909)
- (37) E.Weintraub, U.S.Pat. 1019394/1019569 (05/04/1912)
- (38) E.Weintraub; J.Ind.Eng.Chem. 5, 106 (1913)
- (39) A.H.Warth; Bull, Maryland Acad. Sci. 3(3), 8 (1923)
- (40) A.E.Van Arkel; U.S.Pat. 1774410 (26/08/1930)
- (41) St.Naray Szabo; C.W. Tobias; J.Chem. Soc. 71, 1882 -  
(1949)
- (42) C.F.Powell; "Vapor Deposition"; ed. Powell, Oxley, -  
Blochel; Eletr. Soc. (NY) (1966)
- (43) E.P.Kozoriz et al; U.S.A. Ec. Rept. NY 0074 (13/07/1949)
- (44) A.W.Laubengayer; D.T.Hurd, et al; J.Am. Chem. Soc. 65,  
1924 (1943)
- (45) I.Hisashi et al; Trans.Japan Inst. Metals, 4 (4), 205  
(1963) Chem. Abstr. 64: 9207 b.
- (46) I.Hisashi et al; Kyshu Kozan Gakkai-shi, 32, 128 (1964)  
61: 14155 h
- (47) M.Myers; R.F. Putnam; Inorg. Chem 2 (3), 657 (1963)
- (48) L.Lynds; C.D.Bass; Inorg. Chem. 3 (8), 1147 (1964)

- (49) H.W.Myers; R.F.Putnam; Anal. Chem. 34 (6), 664 (1962)
- (50) K.I. Bulgakova et al; Tr. Gos. Inst. Prikl Kim. 52, -  
103 (1964) Chem Abstr 63: 12643 b
- (51) D.J. Cameron et al; A.E.E WR 424 pp (1965) - Chem. -  
Abstr. 63: 14345 h
- (52) Z. Olempska et al; Przeegl. Electron, 7 (5), 223 - 8 -  
(1966)
- (53) V.A. Krenev, V.N. Eudokinov; Izv. Akad. Nauk. SSSR -  
Neorg. Mater 5 (6), 1148 (1969) Chem. Abstr.71:56220 e
- (54) H.E.Carlton; J.H.Oxley; E.H.Hall; J.M.Blocher; Jr; -  
Chem Vapor Depos. Int. Conf. Ind. 209-25 (1970)
- (55) K. C. Hou ; U.S.Pat. 3677799 - 18/07/72  
Chem. Abstr. 77: 119811 v.
- (56) S.M.Hamblyn et al; Spec. Ceram. 5, 147 - 56 (1972)
- (57) J. Cueilleron; B. Cruiziat; Bull-Soc. Chim. France 4,  
1207 (1973)
- (58) a) M. Diana; G. Russo; L. de Marino; Chim. E L'Ind. -  
56, 544 (1974)  
b) M. Diana; G. Russo; C. Luponio; Rev. Phys. Appl. -  
12, 1237 (1977)
- (59) R. Naslain et al; J. Less Comm. Met. 67 (1) 85 (1979)  
Chem. Abstr. 92: 29318 m
- (60) H.I.Schlesinger; A.B.Burg; J.Am.Chem.Soc. 53, 4321 -  
(1931)
- (61) D.T.Hurd; J.Am.Chem. Soc. 71, 20 (1949)
- (62) J. Cueilleron, J. Reymonet; Bull. Soc. Chim France 4,  
1367 (1967)
- (63) L.Lynds, D.Stern; J.Am. Chem. Soc. 81, 5006 (1959)

- (64) S.N.Mochalov; O.I.Rusetskii; Tr.Kazan; Kin Tekhnol. 40,  
(1), 197 (1969) Chem. Abstr. 76: 19179 f.
- (65) a) R.V.Ambartzumyan; V.S.Letokhov; E.Ryabov; N.V.Chekalin; JETP Lett. 20, 597 (1974)  
b) S.M.Freund; J.J.Ritter; Chem.Phys.Lett 32, 255 (1975)  
c) J.L.Lyman; S.D.Rockwood; J.Appl.Phys 47 (2), 595 (1976)  
d) N.V.Karlov; Appl. Opt. 13, 301 (1974)  
e) C.T.Lin; T.D.Z.Atvars; F.B.T.Pessine; J.Appl.Phys -  
48 (4), 1720 (1977)
- (66) S.D.Rockwood; J.W.Hudson; Chem.Phys.Lett. 34, 542 (1975)
- (67) B.Kivel ; J.Chem.Phys, 68 (12) 5378 (1978)
- (68) C.T.Lin; T.D.Z.Atvars; J.Chem.Phys. 68 (9), 4233 (1978)
- (69) a) A.P.Nikoronov et al; Vestn Mosk. Univ.Ser. Khim. -  
21 (1), 84 (1980) Chem. Abstr. 92: 208202 z  
b) A.P.Nikoronov et al; Zh. Fiz.Khim. 54 (3), 681 (1980)  
Chem. Abstr. 92: 206504 a
- (70) Y.Ishikawa et al; Chem. Phys. 52, 143 - 9 (1980)
- (71) D.R.Stull, H.Prophet; JANAF Thermochemical Tables 2<sup>nd</sup> Ed. NSDRS -  
NBS 37(1971)
- (72) R.T.Holzmann; W.F.Morris; J.Chem.Phys 29, 677 (1958)
- (73) A.G.Massey; J.J.Zwolenik; J.Chem.Soc. 5354 (1963)
- (74) A.G.Massey; A.G.Briggs; M.S.Reason; J.Inorg.Nucl.Chem.  
37, 313 (1975)
- (75) D.J.Knowles; A.J.Buchanan; Inorg.Chem. 4 (12), 1799  
(1965)
- (76) O.Dessaux; P.Goodman; G.Pannetier; C.R.C.Acad. Sc. -  
Paris t 265, 480 (1967)
- (77) idem; Bull. Soc.Chim.France; nº 2, 447 (1969)
- (78) M.B.Vidal; O.Dessaux; J.P.Marteel; P.Goodman; C.R.C.

- Acad. Sc.Paris t 268, 574 ser. C (1969)
- (79) M.B.Vidal; O.Dessaux; P.Goodmand; J.Chim. Physcochim. - Biol. 1586 (1972)
- (80) a) R.V.Ambartamyan, et al; Sov. Phys JETP 42 (1), 36 (1976)  
 b) Oraevskii; A.N; Sov. J.Quant. Electron 5 (8), 935 (1976)  
 c) V.N.Bourinov, V.S.Letokhov; E.A.Ryabov; J.Photochem. 5, 49 - 59 (1976)
- (81) Teresa D.Z.Atavrs; Tese de Mestrado, (1976), UNICAMP
- (82) P.Lindeman e M.K. Wilson; J.Chem.Phys 24, 242 (1956).
- (83) K.Darēe; W.Kaiser; Glass Tech. 18 (1), 19 (1977)/ Optics and Laser Tech. 65 (1978)  
 D.J.Ehrlich; R.M.Osgood Jr.; T.F.Deutsch; Appl. Phys. - Lett. 36 (11), 916 (1980)
- (84) A.Nitzan; L.E.Bns; J.Chem.Phys. 74 (9), 5321 (1981) /  
J.Chem.Phys. 75 (5), 2205 (1981)  
 P.K.Aravind; R.W.Rendell; H.Metiu; Chem.Phys.Lett. 85 (4), 396 (1982)
- (85) S.Efrima, H.Metiu, Chem. Phys Lett 60, 59 (1978)
- (86) A.K.Levine; "LASERS" vol. 2 (1968), Marcel Dekker Inc. NY.
- (87) C.A.Bertran; Tese de Mestrado, UNICAMP (1979)
- (88) D.E.Mann; L.Fano; J.Chem.Phys 26 (6), 1665 (1957)
- (89) N.A.Lange, Lange's Handbook of Chem. 10a Ed. Rev. (1956) Mc. Graw Hill Book Co.
- (90) C.D.Bass; L.Lynds; T.Wolfram; J.Chem.Phys. 40 (12), 3611 (1964)
- (91) W.C.Price; J.Chem. Phys. 16, 894 (1948)

- R.C. Lord; J.Chem. Phys. 19, 1 - 10 (1951)
- (92) I.S. Shapiro; C.O.Wilson; W.J.Lehmann; J.Chem.Phys. 29, 237 (1958)
- (93) I. Toyoshima; G.A.Somorjai; Catal.Rev.Sci. Eng. 19, - 150 (1979)
- (94) T.J. Chuang; J.Chem.Phys., , (1981)
- (95) J.W.Hastie; Int. J.M.Spec. Ion Phys 16, 89 - 100 (1975)
- (96) T.D.Z. Atavrs; Tese de Doutorado, UNICAMP (1981)
- (97) As áreas foram medidas com planímetro PZO Marszawa e o erro estimado é de 3%.
- (98) H.W.Myers; R.F.Putnam; Inorganic Chem. 2 (3), 656 (1963)
- (99) J.Haber; J.Stoch; L.Ungier; J.Electron. Spec. 9, 459 (1976)
- (100) H.G.Nadeau; D.M.Oaks Jr.; Anal. Chem. 32 (11), 1480 - (1960)
- (101) T.F.Anderson, et al; J.Chem. Phys 4, 703 (1936)
- (102) Ya. Guerasimov, et al; "Curso de Química Física", Ed. Mir, URSS (1977) 2ª Ed.
- (103) H.P.Bohem; Disc. of Faraday Soc. 52, 264 (1971)
- (104) a) K.H.Rhee, M.R.Basila; J. of Catal. 10, 243 (1968)  
b) B.A.Morrow; A.Devi; Chem. Comm., 1237 (1971)
- (105) V.M. Bermudez; J. Phys. Chem. 75 (21), 3249 (1971)
- (106) C.K.N.Patel, Phys.Rev., 141, 71/83 (1966)
- (107) S.C.de Castro, R.Landers, et al, "Análise de Superfícies e Interfaces"; UNICAMP (1980)
- (108) A.W.Czanderna, "Methods of Surface Analysis", Elsevier Publ.Co. (1975), pg.106.
- (109) E.L.Muetterties, "The Chemistry of Boron and its Compounds" John Wiley & Sons, NY (1967) p.331