

TESE DE DOUTORAMENTO DE TERESA DIB ZAMBON ATVARS

TÍTULO: "O Comportamento Físico-Químico da Mistura
 $\text{SF}_6 + \text{H}_2$ Irradiada pelo Laser de CO_2 : propriedades Moleculares e Reatividade Química".

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Aluna: TERESA DIB ZAMBON ATVARS

Orientador: Prof. Dr. Chhiu-Tsu Lin

TESE DE DOUTORADO

TÍTULO : "O Comportamento Físico-Químico da Mistura $\text{SF}_6 + \text{H}_2$ Irradiada pelo Laser de CO_2 : propriedades Moleculares e Reatividade Química".

1981

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A G R A D E C I M E N T O S

- ao Prof. Dr. Chhiu-Tsu Lin pela sua orientação, amizade e segurança na resolução dos problemas surgidos constantemente durante a realização deste trabalho e pelo seu esforço na obtenção de financiamentos para as pesquisas propostas e que por contrariarem interesses não científicos foram vetados.
- aos elementos do grupo de Espectroscopia Molecular e Fotoquímica induzida por lasers da Unicamp pela amizade e união nos momentos difíceis da continuidade dos trabalhos nesta área.
- ao técnico em mecânica João Pereira de Gões Filho pela segurança e operosidade na resolução de problemas técnicos desta tese.
- a direção e funcionários do Instituto de Química da Unicamp pelas facilidades concedidas à realização deste trabalho.
- à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo auxílio financeiro nº 74/1334.
- ao Conselho Nacional de Pesquisa pelo auxílio financeiro nº 40,3304/79.
- ao Centro Tecnológico Aeroespacial , Divisão de Estudos Avançados, pelo auxílio financeiro e pelo empréstimo do laser de CO_2 por breve período.
- ao Prof Dr R. Bruns e ao Prof. Dr. A. Bassi pelo uso do programa para o cálculo das intensidades de bandas fundamentais ativas na região do infravermelho.
- ao Prof. Dr. Y. Hase pelo uso do programa de análise de coordenadas normais.

*Este trabalho é dedicado
àquelas pessoas que nos bastidores
permitiram que ele pudesse ser rea-
lizado : minha família.*

R E S U M O

Este trabalho tratou de dois aspectos ligados a reações fotoquímicas induzidas pelo laser pulsado de CO_2 da mistura gasosa do SF_6 com H_2 em presença e ausência de um sólido (titânio, silício, sílica gel e lã de vidro). O primeiro aspecto foi o estudo da reatividade química dos radicais formados pela dissociação multifotônica do SF_6 , induzida pelo laser. Observou-se nestes experimentos que os produtos da reação na ausência do sólido foram: SiF_4 , SOF_2 e SOF_4 e na presença do sólido foram SOF_2 e SOF_4 , sempre com rendimento menor, revelando desta forma que o sólido age como um supressor de energia dos radicais formados.

O outro aspecto que nos propuzemos a estudar se referiu ao cálculo de grandezas espectroscópicas ligadas ao processo de absorção multifotônica, seletiva isotopicamente da radiação emitida pelos lasers operando na região do infravermelho. Estas grandezas foram: a separação de frequências pela substituição isotópica nas classes moleculares MF_6 e MF_5X , usando-se o método de análise de coordenadas normais; o contorno rotacional procurando relacionar o desdobramento rotacional PQR com a sobreposição das bandas ro-vibracionais de isótopos diferentes; as frequências de vibração de modos normais fundamentais de moléculas desconhecidas para prever suas habilidades de absorverem a radiação do laser de CO_2 e as intensidades das bandas fundamentais ativas na região do infravermelho. Estas grandezas assim calculadas foram usadas para a comparação dos resultados experimentais de enriquecimento isotópico das moléculas SF_6 e SF_5Cl , revelando que o compromisso mais importante entre elas se refere ao contorno rotacional das bandas ro-vibracionais envolvidas na excitação molecular.

A B S T R A C T

This work had the intention of studying two relations involved with the laser induced photochemical reactions. These reactions were those induced on the gas mixture of SF_6 and H_2 alone and in the presence of a solid (titanium, silicon, silica gel and glass wool) by the pulsed CO_2 laser. The first kind of study is related to the chemical reactivity of the radicals produced by the laser induced multiphoton dissociation of SF_6 . The products obtained in the experiments without solid were SiF_4 , SOF_2 and SOF_4 . With the presence of solid were obtained only SOF_2 and SOF_4 and in this reaction the yield was less than the reaction without solid leading us to the conclusion that the solid was an efficient energy scavenger from the radicals.

The second kind of study was on the calculation of the spectroscopic parameters related to the molecular isotopically selective absorption of infrared lasers emission. These parameters were: the isotopic frequency shift from the molecular systems MF_6 and MF_5X , using normal coordinate analysis; the rotational countern and the overlap of the rovibrational bands of the different isotopes; the vibrational frequencies of the fundamental normal modes of unknown molecules which could absorb the CO_2 laser and the infrared fundamental band intensities of molecules MF_6 and MF_5X . These parameters were used in order to compare the experimental results of the isotopic yield from SF_6 and SF_5Cl molecules, and shown the relations between the rotational countern and molecular excitation.

I N D I C E

	página
<u>CAPÍTULO I</u>	
INTRODUÇÃO	1
<u>CAPÍTULO II</u>	
A MOLÉCULA DE SF_6 : RESUMO DE SUAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E ESPECTROSCÓPICAS	
2.1 Reatividade química do SF_6	9
2.2 O contorno da banda ro-vibracional a eficiência do processo de excitação seletiva ..	14
2.3 A geometria molecular e a dissociação multifotônica induzida pelo laser de CO_2	17
<u>CAPÍTULO III</u>	
EXPERIMENTAL	
3.1 Procedimento experimental usado na reação fotoquímica induzida pelo laser pulsado de CO_2 do SF_6 com o H_2 em presença de um sólido (titânio, silício, sílica gel e lã de vidro)	26
3.2 Procedimento usado na determinação das frequências de vibração dos modos normais fundamentais das moléculas MF_6 (M= S, Se, Te, Mo, W e U), MF_5Cl (M= S, Se, Te, e W) e SF_5Br , isotopicamente substituídas	30
3.3 Procedimento usado na análise do contorno das bandas ro-vibracionais na região do infravermelho	38
3.4 Procedimento usado na previsão das intensidades das bandas fundamentais na região do infravermelho	43
3.5 Previsão de frequências dos modos normais de vibração fundamentais de moléculas correlacionadas isotopicamente ou pela presença de um ligante	47
<u>CAPÍTULO IV</u>	
RESULTADOS E DISCUSSÃO RELATIVOS AO ESTUDO EXPERIMENTAL DA REAÇÃO FOTOQUÍMICA INDUZIDA PELO LASER DE CO_2 DA MISTURA GASOSA DO SF_6 COM H_2 A PRESSÃO ALTA E EM PRESENÇA DE UM SÓLIDO	

	página
4.1 Experimentos realizados : descrição e identificação dos produtos de reação	53
4.2 Processos envolvidos na reação fotoquímica do SF_6 com H_2 induzida pelo laser de CO_2	99
4.2.1 - O processo de excitação do SF_6 com o laser de CO_2 e suas consequências ..	100
4.2.2 - As reações químicas dos radicais formados	102
4.2.3 - Comparação entre os resultados da reação induzida por laser e outros tipos de fontes de excitação	105

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO RELATIVOS AO ESTUDO ESPECTROSCÓPICOS DOS MF_6 ($\text{M} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{Mo}, \text{W}$ e U) , MF_5Cl ($\text{M} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te},$ e W) E SF_5Br : FREQUÊNCIAS DE VIBRAÇÃO, CONTORNO E INTENSIDADES DE BANDAS ATIVAS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

5.1 Cálculo das frequências de vibração e dos desdobramentos rotacionais das moléculas MF_6 , MF_5Cl e SF_5Br contendo isótopos de M , Cl , Br .	
5.1.1 - A série molecular MF_6	
5.1.1a - A frequência de vibração.	112
5.1.1b - O desdobramento rotacional	121
5.1.2 - A série molecular MF_5X	
5.1.2a Frequência de vibração	125
5.1.2b O desdobramento rotacional.	139
5.2 Previsão de frequências dos modos normais fundamentais de vibração	
5.2.1 - Moléculas do tipo MF_6	141
5.2.2 - As moléculas do tipo MF_5Cl e SF_5I ..	144
5.3 Previsão de intensidades de bandas ativas na região do infravermelho para as moléculas MF_6 e MF_5X	154
5.4 As propriedades Espectroscópicas das moléculas MF_6 e MF_5X e a dissociação seletiva isotopicamente	157

CAPÍTULO VI

CONCLUSÃO E PROPOSTAS ..	163
--------------------------	-----

C A P I T U L O I

I N T R O D U Ç Ã O

As reações fotoquímicas induzidas pelo laser pulsa do de CO_2 de fluência alta tem sido estudada exaustivamente por muitos pesquisadores (1) . Os objetivos destes estudos bem como as técnicas aplicadas são muito diferentes, mas um dos pontos comuns a todos eles se refere ao interêsse que um processo de absorção de muitos fótons levando a molécula a se dissociar pode ter como um novo caminho para reações químicas. Visando conhecer melhor este novo caminho tem-se trabalhado em condições de pressão baixa para se estudar a dissociação não colisional de moléculas, processo este que levou a abertura de um novo campo de pesquisa em separação de isótopos induzida por laser (2-8) . O conteúdo energético das espécies formadas pela dissociação com laser na ausência de colisões tem sido estudado através de feixes moleculares (9,10) . A determinação da energia vibracional das espécies excitadas, bem como seu tempo de vida, podem ser determinadas por espectroscopia opto-acustica, medindo-se o tempo de relaxação da espécie (11,12) . Estudos de luminescência na região do visível e ultravioleta tem sido feitos para determinar o estado dos radicais formados, seu tempo de vida e sua velocidade de formação. Muitos outros estudos podem ser feitos dentro desta área, quer para se identificar a presença de radicais, quer para se identificar a presença de íons (24) .

Neste tipo de experimento tem-se basicamente uma molécula que apresenta frequências de vibração na região de emissão de um laser específico. Estas frequências de vibração podem corresponder a um modo normal, o que ocorre geralmente quando esta tem simetria alta e em geral contém um átomo central, ou podem ser frequências de vibração de grupos específicos, caso que ocorre em geral com hidrocarbonetos -

maiores . Cada um destes casos deverá ter um caminho de dissociação e reatividade química diferentes que são controlados pelo tipo e energia dos radicais formados.

Dentro do primeiro tipo de moléculas estão os hexafluoretos do tipo MF_6 , cuja molécula protótipo mais estudada é o SF_6 . O grande interesse por esta molécula surgiu quando se conseguiu separar pela primeira vez os isótopos de enxofre-32 e enxofre-34 através da reação fotoquímica induzida pelo laser de CO_2 (4) . A extensão deste estudo a outros hexafluoretos surge como uma consequência natural do fato de se obter enriquecimento isotópico em uma amostra de UF_6 com urânio em abundância natural (13-17,26) . Outros hexafluoretos também foram estudados, entre eles o SeF_6 (18) excitado com um laser de amônia, tendo-se conseguido enriquecimento em isótopos mais pesados na amostra que não reagiu, e MoF_6 excitada com o laser de CO_2 e na qual ocorreu o mesmo. Estas últimas moléculas entretanto apresentam um rendimento na separação que é muito menor que aquele obtido para o SF_6 . Estes resultados podem ser atribuídos as diferenças de separação entre as frequências de vibração das moléculas contendo os diversos isótopos do átomo central e da sobreposição dos ramos rotacionais da banda ro-vibracional excitada. Um dos objetivos deste trabalho será calcular estas duas separações e mostrar deste modo como o contorno da banda ro-vibracional interfere na eficiência do processo de excitação seletiva.

O estudo da excitação seletiva em moléculas do tipo MF_6 substituídas isotopicamente exige que se disponha de diversos tipos de lasers operando na região do infravermelho, para que se tenha uma emissão do laser ressonante, ou quase, com a absorção molecular que pode ser de um modo normal fundamental, um sobretom ou uma banda de combinação (28) . Apenas para se exemplificar o laser de CO_2 operando na sua banda de emissão 00^01-10^00 pode excitar, dependendo da linha as bandas ν_3 (F_{1u}) e $(\nu_2 + \nu_6)$ (23) do SF_6 , enquanto a banda de emissão 00^01-02^00 pode excitar $\nu_3 + \nu_5$ do MoF_6 (19). Este laser pode excitar ainda outras bandas de combinação que apresentam deslocamento de frequência pelo efeito de troca isotópica do átomo central, conforme mostrado na Tabela 1.1.

TABELA 1.1 : Bandas de combinação de moléculas passíveis de serem excitadas pelo laser de CO_2 .

molécula	banda	tipo e região de emissão do laser
SF_6	ν_3	banda 00^01-10^00 , $10,6 \mu\text{m}$, ramo P
	$\nu_2 + \nu_6$	banda 00^01-10^00 , $10,6 \mu\text{m}$, ramo R
SeF_6	$\nu_2 + \nu_4$	banda 00^01-02^00 , $9,6 \mu\text{m}$
TeF_6	$\nu_2 + \nu_4$	banda 00^01-10^00 , $10,6 \mu\text{m}$
	$\nu_3 + \nu_5$	banda 00^01-02^00 , $9,6 \mu\text{m}$
MoF_6	$\nu_2 + \nu_4$	banda 00^01-10^00 , $10,6 \mu\text{m}$
	$\nu_3 + \nu_5$	banda 00^01-02^00 , $9,6 \mu\text{m}$
WF_6	$\nu_3 + \nu_5$	banda 00^01-10^00 , $10,6 \mu\text{m}$
	$\nu_2 + \nu_4$	banda 00^01-02^00 , $9,6 \mu\text{m}$

Destas informações vê-se que os modos normais de vibração fundamentais de alguns dos MF_6 não são ressonantes com a emissão do laser de CO_2 . Devido ao fato de que bandas de combinação tem coeficientes de absorção menores que os das bandas fundamentais, procurou-se desenvolver outros tipos de lasers na região do infravermelho para se obter uma melhor ressonância entre a absorção molecular e a emissão destes (21, 22, 25) . Um dos exemplos característicos desta procura de novas fontes de excitação se refere a lasers operando na região do infravermelho que podem excitar a molécula de UF_6 . Na *Tabela 1.2* estão alguns destes exemplos.

Observa-se desta forma que existe uma preocupação grande em se obter uma ressonância entre a emissão do laser e a absorção molecular. Isto é devido a grande diferença no rendimento da excitação entre a situação ressonante e a não ressonante, se os lasers são de fluência baixa.

TABELA 1.2 : Bandas de absorção do UF_6 na região do infravermelho passíveis de serem excitadas ressonantemente por lasers.

Banda de absorção	tipos de lasers disponíveis
$\nu_3 (\text{F}_{\text{lu}})$	laser de HF emitindo na região de $16 \mu\text{m}$ (17).
$\nu_3 (\text{F}_{\text{lu}})$	laser de CF_4 emitindo na região de $16 \mu\text{m}$ (15,16).
$\nu_2 + \nu_3$	laser $\text{SHCO}_2\text{-CO}_2$ com misturador de frequências emitindo na região de $8,62 \mu\text{m}$ (20).
ν_3	laser de CO-CO_2 com misturador de frequências (25,27).

Uma das maneiras de se mostrar este efeito consiste em se supor que uma dada banda de absorção tem a forma lorentiziana e deste modo sua intensidade de absorção em um campo eletromagnético ϵ é dada pela equação:

$$I(\epsilon) = \frac{\tau}{1 + (\epsilon - \epsilon_m)^2 \tau^2} \quad (1.1)$$

onde: τ = parâmetro da largura da linha e é uma função dos tempos de relaxação dos diversos tipos de transições envolvidas. Este parâmetro controla a largura da banda, dada pelo princípio de incerteza de Heizenberg.

ϵ = intensidade do campo eletromagnético.

ϵ_m = intensidade do campo eletromagnético no máximo de absorção.

Desta equação pode-se observar que o máximo de intensidade de absorção molecular ocorre quando a intensidade do campo eletromagnético se iguala ao valor do campo no máximo de absorção. O valor desta intensidade no máximo de absorção depende do momento de transição entre os dois níveis envolvidos e da diferença de energia entre estes, impondo como condi

ção que no máximo de absorção é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente, corresponda em energia, a diferença entre os dois níveis envolvidos na transição.

Destes comentários conclui-se que quando se procura realizar reações fotoquímicas induzidas por laser, que tem como condição essencial a ressonância entre as espécies moleculares e a fonte de excitação, deve-se dispor de um grande número destes para que os processos possam ser desenvolvidos sem esta limitação. Isto resulta, além do custo proibitivo deste tipo de pesquisa, na perda de eficiência dos processos de excitação devido ao fato que muitos dos lasers operando na região do infravermelho tem problemas de estabilidade de emissão e o fazem com fluência baixa. Deseja-se, portanto, que se trabalhe com moléculas que, de preferência, absorvam na região de emissão do laser de CO_2 , que é bastante estável e pode operar em condições de fluência alta. Deseja-se também que se utilize moléculas cujas propriedades químicas e espectroscópicas não difiram muito dos MF_6 , de modo que do ponto de vista químico se possa pensar em fotoquímica com os mesmos radicais ou íons envolvidos. Uma classe molecular que parece ser interessante é a dos MF_5X , onde X é um halogênio, que apresenta características espectroscópicas de moléculas tipo pião simétrico prolato. Estas moléculas terão um número maior de frequências de vibração na região do infravermelho do que os MF_6 correspondentes, aumentando a probabilidade de ressonância entre estas e a emissão do laser. Devem também fornecer, após a dissociação multifotônica, radicais MF_x e halogênios, do mesmo modo que os MF_6 , diferindo apenas na presença do X, e portanto devem apresentar comportamentos químicos semelhantes. O outro objetivo deste trabalho será o de mostrar do ponto de vista espectroscópico, se existem ou não, vantagens em se utilizar a molécula MF_5X em relação aos MF_6 correspondentes. Estas vantagens devem se referir a presença de frequências de absorção na região de emissão do laser de CO_2 , deslocamento de frequências com a troca isotópica, contorno das bandas ro-vibracionais envolvidas e intensidades das bandas fundamentais ativas na região do infravermelho.

O outro aspecto que será abordado neste trabalho se refere a reatividade química dos radicais formados na dissociação multifotônica do SF_6 . A finalidade deste estudo consiste em se verificar se existe uma rota termodinâmica, - que retire os radicais formados de modo eficiente, impedindo com isto que as espécies dissociadas se recombinaem rapidamente e regenerem a molécula original. As informações obtidas neste item fornecerão evidências da importância do comportamento químico dos radicais formados na eficiência do processo de enriquecimento isotópico.

Para finalizar, o trabalho nós vamos comparar os resultados obtidos no enriquecimento isotópico do enxofre-34 em relação a amostra com abundância natural em sistemas contendo SF_6 e SF_5X , $\text{X} = \text{Cl}$, SF_5 , NF_2 , procurando nesta comparação - abordar os aspectos de separação de frequências dos isótopos, contorno de bandas e reatividade química.

R E F E R E N C I A S

- (1) - N. Bloembergen and E. Yablonovitch - Physics Today, May 1978, 23.
- (2) - V. S. Letokhov and C.B. Moore - Soviet J. Quantum Electron, 3, 259 (1976).
- (3) - J.L. Lyman and S. D. Rockwood - J. Appl. Phys. 47, 595 (1975).
- (4) - R. V. Ambartsumyan, Yu. A. Gorokhov, V. S. Letokhov - and G. N. Makarov - JETP Lett. 21, 171 (1975) e 22, 43 - (1975).
- (5) - R. V. Ambartsumyan, Yu. A. Gorokhov, V. S. Letokhov - and A. A. Puretskii - JETP Lett. 22, 177 (1975).
- (6) - S. M. Freund and J. J. Ritter - Chem. Phys. Lett. 32, 255 (1975).
- (7) - G. Hancock, J. D. Campbell and K. H. Welge - Opt. Commun. 16, 166 (1976).
- (8) - J. D. Campbell, G. Hancock and K. H. Welge - Chem Phys. Lett. 43, 581 (1976).
- (9) - F. Brunner, T. P. Cotter, K. L. Kompa and D. Proch - J. Chem. Phys. 67, 1547 (1977).
- (10) - M. J. Coggiola, P. A. Schulz, Y. T. Lee e Y. R. Shen Phys. Rev. Lett. 38, 17 (1977).
- (11) - D. M. Cox - Opt. Commun. 24, 336 (1978).
- (12) - G. P. Quigley - Opt. Lett. 3, 106 (1978).
- (13) - S. D. Rockwood - " Tunable Lasers and Applications " - Springer Series in Optical Sciences , Edited by A. Mooradian, T. Jaeger , and P. Stokseth , pg. 140 (1976).
- (14) - D. M. Cox and J. Elliott - Spectrosc. Lett. 12(4), 275 (1979).
- (15) - J. T. Tsee and C. Wittig - Opt. Commun. 27(3), 377 (1978)
- (16) - P. Babinowitz , A. Stein and A. Kaldor - Opt. Commun. 27(3), 381 (1978).
- (17) - R. A. Lucht , J. S. Beardall, R. C. Kennedy, G. W. Sullivan and J. P. Rink - Opt. Lett. 4(7), 216 (1979).
- (18) - J. T. Tsee and C. Wittig - Appl. Phys. Lett. 32(4), 236 (1978).
- (19) - S. M. Freund and J. L. Lyman - Chem. Phys. Lett. 55(3)

- 435 (1978).
- (20)- R. L. Aggarwal, N. Lee and B. Lax - " Tunable Lasers - and Applications "- Springer Series in Optical Sciences Edited by A. Mooradian, T. Jaeger and P. Stokseth, pg. 96 (1976).
 - (21)- J. J. Tsee and C. Wittig - J. Appl. Phys. 49(1),61 - (1978).
 - (22)- R. G. Wenzel and G. P. Arnold - Appl. Opt. 15,1322 - (1976); G.P. Arnold and R. G. Wenzel - Appl. Opt. 16, 809 (1977)
 - (23)- R. V. Letokhov, Yu. A gorokhov and A. A. Puretskii , - JETP Lett. 22(7) 177 (1975).
 - (24)- E. Bar-Zev and O. Kafri - Chem. Phys. Lett. 56(1), 47 (1978).
 - (25)- A. Mooradian - Rep. Prog. Phys. 42 , 1533-64 (1979).
 - (26)- Laser Focus 14 n° 3 (1978); 14 n° 4 (1978) , 36; 14 n° 5 (1979) 34.
 - (27)- J. Cahen, M. Clerc and P. Rigny - Opt. Commun. 21 (3), 387 (1977).
 - (28)- S. Rockwood - " Tunable Lasers and Applications " - Springer Series in Optical Sciences, Edited by A.Mooradian, T. Jaeger and P. Stokseth, pg. 140 (1976).

C A P I T U L O I I

A MOLÉCULA DO SF_6 : RESUMO DE SUAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E ESPECTROSCÓPICAS.

2.1 - Reatividade Química do SF_6

O grande interesse químico nesta molécula surgiu quando se descobriu sua capacidade de agir como agente fluorante de metais e óxidos metálicos (1-9,67) e de hidrocarbonetos (10,11). Este processo exige aquecimento a temperaturas da ordem de 730-1800 K dependendo da espécie a ser fluo-da.

Existe também um interesse grande em se estudar - seu comportamento químico sob descarga elétrica, já que ela é muito usada como isolante, devido a sua constante dielétrica alta e sua inércia química. Seus produtos de decomposição quando submetida a descargas elétricas que resultam em sua quebra dielétrica são basicamente SOF_2 , SO_2F_2 , SOF_4 , SO_2 , SF_4 , S_2F_2 , S_2F_{10} , S_2F e outras espécies resultantes de processos de ataque do fluor aos recipientes de reação - (12-38).

Outro tipo de estudo que tem realçado a utilidade das propriedades desta molécula, se refere a sua capacidade de reagir com doadores de hidrogênio, fornecendo como um dos produtos de reação o HF excitado vibracionalmente. Esta molécula emite laser na região espectral do infravermelho durante o seu decaimento radiativo. Os doadores de hidrogênio podem ser o próprio hidrogênio molecular (39,41,42,44-63 66) ou hidrocarbonetos de diversos tipos (CH_4 , gasolina, etano, etc.) (40,43,50,64). A reação química pode ser induzida por diversas fontes de excitação, entre elas descarga elétrica, pulsos do laser de CO_2 ou feixes de elétrons de baixa energia.

O SF_6 também está sendo usado hoje como uma fonte de fluor atômico para marcar (etching) semicondutores em circuitos integrados (68-76). Este processo pode ser induzido

por descarga elétrica em frequência alta ou pela excitação - com o laser de CO_2 .

Com o desenvolvimento do laser de CO_2 de fluência alta, esta molécula se tornou um modelo para os processos de absorção multifotônica na região espectral do infravermelho, devido a coincidência entre as linhas de emissão mais fortes do laser e as bandas rovibracionais de coeficientes de absorção maiores desta molécula. Vários resultados experimentais contribuíram para isto, entre eles, o enriquecimento do enxofre-34 numa mistura desta molécula com abundância natural de isótopos, sua inércia química a temperatura ambiente, o fato de ser um hexafluoreto como o UF_6 e suas propriedades espectroscópicas mais fáceis de serem interpretadas como em geral ocorre nas moléculas tipo pião esférico.

Existe na literatura um grande número de trabalhos que se dedicam ao estudo do comportamento fotofísico do SF_6 sob o efeito da excitação com o laser de CO_2 . Estes trabalhos estão em geral voltados a determinar os fatores que influenciam os processos de dissociação multifotônica não colisional do SF_6 , fatores estes que são: comprimento de onda da emissão do laser (77), a fluência do pulso do laser (78-83), características do pulso do laser (tempo de duração e largura) (82), temperatura da amostra (76,84-86), pressão total e parcial da amostra (81,87) , presença de outros reagentes, entre eles o hidrogênio (81,89) , nitrogênio e oxigênio (89) e efeitos geométricos das celas de reação (82,89).

Estes trabalhos mostram basicamente que existe um limite mínimo de fluência em torno de $\sim 1 \text{ J/cm}^2$ abaixo do qual o rendimento da dissociação molecular multifotônica não colisional ocorre em pequena extensão e existe um limite superior - de fluência acima do qual a reação se dá através da quebra dielétrica da molécula. Este último limite não está bem definido pois é uma função também da pressão da amostra e foi identificado para pressões altas (79,80). O efeito da fluência também revela que quando esta é alta pode ocorrer absorção multifotônica fora de ressonância que se dá com um número de fótons maior , mostrando desta forma o efeito da intensidade do campo na compensação da anarmonicidade (77).

O efeito da pressão nos processos da absorção e -

dissociação multifotônicos foi estudado em condições estacionárias e mostrou que este processo será sem colisões somente na faixa de pressão de até 0,5 mm Hg . Esta pressão depende ainda da forma e da duração do pulso do laser. A adição de outros gases além do SF_6 não interfere nesta primeira etapa do processo (81), mas a adição de hidrogênio ao meio reacional facilita a retirada dos radicais fluor formados e impede a regeneração do SF_6 dissociado (79,80).

A identificação dos radicais formados neste processo de dissociação não colisional do SF_6 se faz hoje, de modo confiável, através da técnica de feixes moleculares. Esta técnica permite também que se tenha informações sobre o conteúdo de energia cinética e de energia interna dos radicais formados, através da distribuição angular dos produtos de dissociação. Estes estudos mostraram que para fluências do laser menores que 8 J/cm^2 a fragmentação principal do SF_6 se dá em SF_5 e F. Para fluências entre este valor e 15 J/cm^2 ocorre também a formação do SF_4 , atribuída a absorção multifotônica do SF_5 formado (91). Pode-se concluir ainda que a velocidade com que esta última etapa do processo ocorre é da ordem de 60 ns.

A identificação do radical SF_5 nos processos de dissociação do SF_6 não ocorre apenas quando a fonte de excitação é o laser de CO_2 . A sua fotólise com radiação na região do ultra-violeta vácuo em matrizes a 8 K (92), suas reações com elétrons de baixa energia (93), suas reações em câmaras de ionização de espectrometros de massa (94) e seus processos de radiólise (95,96) também ocorrem com a formação deste radical ou seu íon.

Pode-se concluir então, que independente do tipo de fonte de excitação, se a energia desta estiver abaixo do limite necessário à quebra dielétrica, o produto primário da reação de dissociação do SF_6 será o radical SF_5 ou o seu íon SF_5^- . Devido a pouca estabilidade destes, ocorre uma decomposição rápida resultando em SF_4 , que é um dos produtos de reação que aparece em todos os experimentos realizados, independente da fonte de excitação ser descarga elétrica (65) aquecimento (97,98), ou o laser de CO_2 (79-81).

Quando a reação de dissociação do SF_6 for feita em

um tubo de quartzo, vidro ou em presença de sílica, o SF_4 formado pode sofrer reação de hidrólise resultando em SOF_2 . Ele pode reagir também com oxigênio resultando em SOF_4 , que por sua vez sofre hidrólise resultando em SO_2F_2 . O outro produto de reação que aparece é o SiF_4 , resultante da fluoreção da sílica. Na *Tabela 2.1* estão listados resumidamente os produtos de reação identificados na reação do SF_6 induzida por técnicas de excitação diferentes, mostrando desta forma que a maneira como se prepara o estado da espécie reagente interfere no tipo e proporção dos produtos de reação.

TABELA 2.1 : Resumo dos resultados obtidos na literatura para as reações do SF_6 induzidas por diversas fontes de excitação.

técnica de excitação	produtos obtidos	referência
aquecimento térmico do SF_6 em presença de SiO_2 a 773 K e 4000 atm.	SO_2F_2 e SiF_4	(3)
Decomposição térmica em tubo de quartzo do SF_6 a temperaturas entre 973 a 1173 K.	SOF_2 , SiF_4 , SF_4 , OF_2	(97)
Descarga elétrica com frequência retificada a pressões faixas, ~ 20 mmHg.	SO_2F_2 , SOF_4 , SOF_2 , SiF_4 e F_2	(65)
Laser de CO_2 a pressões baixas em presença de H_2	SF_4 , SOF_2 , SiF_4	(81)
Laser de CO_2 a pressões baixas e em presença de O_2 .	SF_4 , SO_2F_2 , SiF_4	(81)

Tabela 2.1 - continuação

Laser de CO_2 a pressões altas e na ausência de H_2	SOF_2 , SOF_4 , SF_4 SiF_4 , CF_4 , $(\text{SO}_2\text{F}_2$ e $\text{COF}_2)$ *	(79)
Laser de CO_2 a pressões altas e presença de H_2	SOF_2^{**} , $\text{SO}_2\text{F}_2^{**}$, HCl CF_4 , SiF_4	(79)

* acima de 80 mmHg estes e SiF_4 são os únicos produtos.

** acima de 80 mmHg estes são os únicos produtos.

Apesar da literatura não conter comparações entre estas reações com fontes de excitação diferentes e de não haver um estudo sistemático neste sentido, algumas informações podem ser obtidas destes resultados. Pode-se notar deste modo que sempre aparece uma espécie fluorada, que no caso de existir SiO_2 no meio reacional, esta espécie é o SiF_4 . A presença do SOF_2 se deve a reação de SF_4 e esta espécie pode ser oxidada posteriormente resultando em SO_2F_2 , apesar deste não ser o caminho de eficiência maior. A presença do SOF_4 pode ser devida a reação do SF_4 excitado vibracionalmente com o oxigênio atômico na superfície do vidro. Esta espécie pode sofrer hidrólise ou oxidação resultando em SO_2F_2 , devendo a presença deste último ocorrer preferencialmente quando existir vazamento na cela de reação. Estas reações explicam o por que do SF_4 não ser identificado em muitos experimentos.

Deste resumo pode-se concluir que a etapa dependente da fonte de excitação é importante na preparação do estado energético do reagente, enquanto que a segunda etapa irá obedecer um caminho controlado termodinamicamente que depende portanto dos outros reagentes envolvidos. Esta etapa depende também das velocidades de reação serem mais rápidas do que os processos de recombinação dos radicais regenerando o SF_6 e desativação dos radicais formados. Existe portanto também um controle cinético da eficiência da reação.

Este foi um dos aspectos experimentais abordados -

neste trabalho, procurando evidenciar que o controle cinético da reação pode interferir destrutivamente na eficiência - do processo da reação fotoquímica induzida pelo laser de CO_2 do SF_6 com o H_2 . Para isto nós procuramos trabalhar em uma condição fixa de pressão total e de pressão parcial da mistura e irradiamos a amostra sempre com o mesmo comprimento de onda. Estudamos de modo qualitativo como o rendimento da reação muda com a fluência do laser e também qual é o efeito de um sólido em pó, que pode ser fluorado através de uma rota termodinâmica, na eficiência da reação fotoquímica.

2.2 - O Contorno Da Banda Ro-Vibracional E A Eficiência DO Processo De Excitação Seletiva

Outro efeito que vem sendo estudado nos experimentos de dissociação multifotônica do SF_6 induzidos pelo laser de CO_2 é o efeito da temperatura, já que esta determina a população nos níveis de energia e consequentemente o contorno das bandas ro-vibracionais de cada espécie molecular. Apenas para exemplificar, pode-se calcular que à temperatura de 300 K, 30% das moléculas do SF_6 estão no estado rovibracional fundamental e 50% destas tem energia maior que 500 cm^{-1} . Nesta mesma temperatura apenas 1% das moléculas de UF_6 estão no estado vibracional fundamental e 50% das moléculas - desta espécie tem energias maiores do que 1500 cm^{-1} (100). Se a temperatura do SF_6 for de 135 K a porcentagem de moléculas no estado fundamental se eleva para 91% (101), mostrando desta forma uma eliminação das bandas quentes. Quando se pretende realizar experimentos com excitação e dissociação seletivas usando-se laser como fonte de excitação, deve-se levar em consideração estes efeitos e procurar-se eliminar estas bandas.

Existem diversos métodos experimentais capazes de eliminarem bandas quentes de uma banda ro-vibracional. Entre estes métodos estão os de : expansão adiabática de gases que permite o resfriamento de gases sem condensá-los; manufatura de matrizes sólidas a baixas temperaturas que isolam as moléculas ; obtenção de monocristais a temperaturas baixas; e

dissolução em líquidos criogênicos.

Os processos de expansão adiabática eliminando as bandas quentes do SF_6 (101) e outros hexafluoretos (102) mostraram que para o caso do SF_6 , pode-se resfriar o gás até -135 K, temperatura em que 91% das moléculas estão no estado fundamental. Usando-se um laser de diodo semiconductor pode-se obter um espectro na região do infravermelho com uma resolução de 10^{-4} cm^{-1} . Pode-se selecionar através deste processo, linhas de absorção rotacionais da banda ro-vibracional do SF_6 que podem ser excitadas seletivamente pelo laser de CO_2 (103). Vários experimentos realizados em feixes moleculares, onde a temperatura do gás é de aproximadamente de 150 K, mostraram que a probabilidade de dissociação é uma função da fluência do laser e do comprimento de onda de excitação. Nestas condições a linha de emissão do laser que torna o processo de dissociação multifotônica mais eficiente é a P(20) ($944,2 \text{ cm}^{-1}$) (67) que é ressonante com a linha rotacional P(69) de absorção do SF_6 (103). Estes processos em feixes moleculares se mostraram muito eficientes em termos de manutenção da seletividade da excitação já que em geral minimizam o número de colisões. Mostrou-se ainda que a participação das bandas quentes favorece a relaxação molecular e portanto diminui o rendimento da dissociação quando se aumenta a temperatura (86,104).

Quando se dissolve o SF_6 em líquidos criogênicos como o argônio, nitrogênio, oxigênio ou monóxido de carbono também se observa uma diminuição de bandas quentes. No experimento de dissolução do SF_6 em oxigênio líquido a temperatura de 77 K, observou-se que o desaparecimento das bandas quentes provoca um estreitamento do ramo rotacional Q do modo normal de vibração resultando numa meia largura de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ (106), enquanto que na fase gasosa esta é de $2,0 \text{ cm}^{-1}$. Além disso observa-se também uma identificação melhor das bandas ro-vibracionais devidas aos outros isótopos do enxofre. A irradiação do SF_6 dissolvido em argônio, oxigênio, e nitrogênio com o laser de CO_2 operando com fluências acima daquelas usadas na fase gasosa não mostraram dissociação multifotônica evidenciando que nestas condições a relaxação é mais rápida que o processo de absorção, levando a desati-

vação molecular.

Os espectros moleculares do SF_6 em matrizes a temperaturas baixas (8-10 K) na região do infravermelho mostraram que existe uma eliminação das bandas quentes e que as bandas ro-vibracionais devidas aos isótopos mais abundantes do enxofre são bem resolvidas (88). Os processos de excitação do SF_6 em matrizes a temperaturas baixas apresentaram resultados contraditórios em relação a seletividade da dissociação. Enquanto Ambartsumyan e colaboradores (107) concluíram que existe enriquecimento isotópico devido a troca na relação entre os coeficientes de absorção do $^{32}\text{SF}_6$ e $^{34}\text{SF}_6$

outros autores mostraram que isto não ocorre (88,108). Estes autores (88) explicam que este processo não é seletivo devido a transferência rápida de energia intermolecular através da interação com os fonons do retículo.

Dos experimentos a temperaturas baixas em fases condensadas se pode concluir que, apesar de serem úteis na eliminação das bandas quentes e de possibilitarem uma sobreposição menor entre as bandas dos isótopos diferentes, estes facilitam a relaxação molecular e a transferência de energia intermolecular resultando em técnicas ineficientes para os processos de enriquecimento induzidos por laser. Os experimentos na fase gasosa de resfriamento por expansão adiabática se mostraram eficientes na eliminação das bandas quentes e no processo de dissociação seletiva, mas esta técnica é bastante complicada, já que existe um limite muito estrito entre o resfriamento do gás a temperaturas suficientes para a eliminação das bandas quentes e a condensação do gás. O controle das condições experimentais é difícil e depende das constantes críticas e das propriedades termodinâmicas do ponto triplo, além da massa molecular. Além disso, para moléculas mais pesadas, casos em que a pressão de vapor a uma dada temperatura não é alta, o resfriamento através de expansão irá diminuí-la ainda mais e portanto irá diminuir o coeficiente de absorção da radiação laser, comprometendo desta forma a economia do processo. Além disto, estes experimentos estão ainda hoje em um estágio onde apenas é possível se estudar os processos não colisionais, o que impede o estudo dos processos fotoquímicos.

Os estudos a temperatura ambiente mostraram que - existe a presença das bandas quentes que impedem a identificação das frequências de vibração de cada banda ro-vibracional, impossibilitando uma seleção apropriada de frequências de emissão do laser que excitem com maior seletividade os - isotopos mais leves ou mais pesados de uma dada espécie molecular . Estes processo entretando são os que apresentam , no momento, um interêsse químico maior , no sentido de permitirem o estudo de reações químicas induzidas por laser , - que apresentam, dependendo da pressão utilizada, um interesse adicional que é a seletividade isotópica.

Do ponto de vista teórico existe um método aproximado que possibilita a determinação de frequências de vibração dos modos normais fundamentais, conhecendo-se uma função para a energia potencial molecular dentro da aproximação harmônica. Este método é o de análise de coordenadas normais e será discutido no Capítulo III. Neste trabalho ele foi - utilizado para prever as frequências de vibração das diversas espécies moleculares MF_6 ($M = S, Se, Te, Mo, W, e U$) e - deste modo identificar, numa banda ro-vibracional , quais as posições dos ramos Q das moléculas contendo isótopos diferentes. Os resultados obtidos nestes calculos estão no Capítulo V , juntamente com a largura de cada banda ro-vibracional estimada para cada caso.

2.3 - A Geometria Molecular e a Dissociação Multifotônica Induzida Pelo Laser de CO_2

Um outro aspecto que nós nos propuzemos a discutir do ponto de vista teórico se refere ao efeito que trocas - químicas em um dos radicais fluor na molécula SF_6 ,por um outro radical (Cl, SF_5, NF_2) pode ter nos processos de dissociação multifotônica. O processo de dissociação multifotônica induzida pelo laser de CO_2 destas moléculas já foi estudado experimentalmente . Seus resultados revelaram que in - dependente do modo normal excitado, a ligação que se quebra é a mais fraca. Outro resultado obtido foi que a fluência necessária para produzir a mesma porcentagem de reação química

numa dada temperatura e pressão, obedece a seguinte ordem : $\text{SF}_6 > \text{SF}_5\text{Cl} > \text{SF}_5\text{NF}_2 > \text{S}_2\text{F}_{10}$ tendo valores respectivamente - de 3,0 , 0,6 , 0,05 , e 0,013 J/cm² . Observou-se ainda que a seletividade isotópica a 0,2 mmHg irradiada com a li nha a 910 cm⁻¹ e fluência de 0,38 J/cm² obedece a seguinte - ordem: SF_6 (82) > SF_5Cl (109,110) ~ S_2F_{10} (111) > SF_5NF_2 - (112). Estes resultados experimentais são atribuídos a maior densidade de estados nas moléculas mais pesadas e onde a simetria é menor, diminuindo desta forma o limite da dissociação multifotônica, o que exige uma fluência menor. O fator de enriquecimento isotópico menor foi atribuído a menor separação entre as frequências de vibração que são excitadas pelo laser.

Os espectros Raman e na região do infravermelho de destas moléculas, bem como de outras espécies desta série - (SF_5Br , SeF_5Cl , TeF_5Cl , WF_5Cl e ReF_5Cl) são de resolução baixa, não permitindo a identificação das bandas ro-vibacionais devidas a cada espécie isotópica. Vários outros fatores também contribuem para isto, entre eles a existência de isótopos dos ligantes X (X= Cl, Br, N e S) além dos isótopos do átomo central e a diferença de contorno de algumas bandas que não apresentam estrutura rotacional devido a efeitos de simetria. Devido a isto, não se pode atribuir de modo inequívoco a responsabilidade pela perda de seletividade apenas a diferença entre as frequências de vibração das espécies - contendo isótopos do átomo central. Para mostrar se este - efeito predomina ou não sobre os outros, nós fizemos a análise de coordenadas normais para as moléculas desta série - que se comportam como pião semétrico e a análise de contorno de bandas, procurando determinar as frequências de vibração das espécies com isótopos diferentes e também a estrutura rotacional destas bandas. Estes resultados foram comparados com os obtidos para as moléculas MF_6 equivalentes.

Uma outra explicação para a eficiência menor do - processo com estas moléculas diz respeito ao coeficiente de absorção menor nos MF_5X do que nos MF_6 correspondentes. Este um método aproximado de se estimar as intensidades dos modos normais de vibração ativos no infravermelho, método este que está baseado na transferência de tensores polares atô

micos de uma molécula a outra (99). Nós utilizamos este método para estimar , de modo qualitativo, as intensidades das bandas dos MF_6 e MF_5X e fizemos uma comparação entre elas. Este método entretanto deve ser encarado com reserva devido a série de aproximações realizadas, mas pode fornecer evidências sobre a participação das intensidades na eficiência dos processos de dissociação seletiva.

Os detalhes sobre os procedimentos usados em cada um dos métodos citados neste capítulo como proposta de trabalho estão no capítulo III.

R E F E R E N C I A S

- (1) - A. A. Opalovskii, E. U. Lobkov, and B. G. Erenburg-
Chem. Abstr. 78,37298 q (1972).
- (2) - A. A. Opalovskii, and E. U. Lobkov - J. Fluorine Chem.
2(4), 349-59, (1973).
- (3) - A. P. Hagen, D. J. Jones and S. R. ruttman - J. Inorg.
Nucl. Chem. 36(6), 12=7-=9 (1974).
- (4) - A. A. Opalovskii, E. U. Lobkov, B. G. Erenburg and V.
G. Shingarev - Chem. Abstr. 82, 67603 k (1975).
- (5) - A. A. Opalovskii, E. U. Lobkov and Yu. V. Zakhar'ev -
Chem. Abstr. 82, 67611 m (1975).
- (6) - A. A. Opalovskii, E. U. Lobkov, V. N. Lyubimov, Yu. V.
Zakhar'ev and V. N. Grankin - Chem. Abstr. 83, 107552
x (1976).
- (7) - A. A. Opalovskii, E. U. Lobkov, and V. N. Lyubinov -
Chem Abstr. 83 212046 h (1976).
- (8) - A. A. Opalovskii, E. U. Lobkov, Yu. V. Zakhar'ev and
L. Ya. Kuchumova - Chem. Abstr. 87,15226 y (1977).
- (9) - S. Rosenwaks - Chem Phys. Lett. 64(2), 352-6 (1979).
- (10) - W. Dmowski and R. A. Kolinski - Pol. J. Chem. 52(3) ,
547-59 (1978).
- (11) - R. V, Grigorash ; V. V. Lyalin, L. A. Alekseeva and L.
M. Yagupol'skii _ Chem. Abstr. 89, 42951 d (1978).
- (12) - B. Bartakova, A. Jungwirt and J. Zajic - Chem. Abstr.
76,146402 y (1972).
- (13) - S. Tokuyama, Y, Yoshioka, F. Nakazima and Y. Arikawa-
Chem Abstr. 79, 109315 p (1973).
- (14) - J. Musil, F. Zacek - Z. Naturforsch A, 30A (8), 947-5
(1975).
- (15) - B. H. Crichton and D. J. Tedford - J. Phys. D, 9(7) ,
1079-83 (1976).
- (16) - S. Berger - IEEE Trans. Power Appar. Syst. , 1976 PAS
95(4), 1073-9.
- (17) - O. Farish, O. E. Ibrahim and B. H. Crichton _ Proc. -
Inst. Electr. Eng. 1976, 123(10), 1047-50.
- (18) - A. Yamamoto, A. Maki, Y. Msniwa and A. Kusumegi - JPN.
J. Appl. Phys. 1977, 16(2), 343-54.

- (19) - R. D. Garzon - IEEE Trans Power Appar. Syst. 1976 , 95(5), 1681-8.
- (20) - E. Gockenbach - Chem. Abstr. 87, 77044 w (1977).
- (21) - B. H. Crichton, O. E. Ibrahim and O. Farish - Chem. Abstr. 87, 77045 x , 1977
- (22) - L. C. Campbell, J. F. Perkins and J. L. Dallachy - Chem. Abstr. 87, 77080 e (1977).
- (23) - G. Spence and H. M. Ryan - Chem. Abstr. 87, 77047 y, (1977).
- (24) - J. Kopainsky and E. Schade - Chem. Abstr. 87, 94095 f (1977).
- (25) - W. L. Watson and H. M. Ryan - Chem. Abstr. 87, 94101e (1977).
- (26) - W. Pfeiffer - Chem. Abstr. 87, 94100 d (19-7).
- (27) - D. R. Airey, P. H. Richards and J. D. Swift - Chem. - Abstr. 87, 110173 n, (1977).
- (28) - M. Buyle-Bodin - Rev. Gen. Electr. 1977, 86(10), 773.
- (29) - S. Trajmar and A. Chutjian - J. Phys. B 1977, 10(4) , 2943-9.
- (30) - N. H. Malik and A. H. Qureshi - IEEE Trans Electr. - Insul. 1978, EI13(3), 135-45.
- (31) - B. Eliasson and E. Schade - Proc. Int. Conf. Phenom. Ioniz. Gases 13 th 1977, 1, 409-10.
- (32) - B. Bartakova, J. Krump adn V. Vosahlik - Chem. Abstr. 89, 121514 s (1978).
- (33) - H. Blaesig - Chem. Abstr. 89, 207787 v (1978).
- (34) - H. Matzuzawa, T. Akiyama and S. Suganomata- Jpn. J. Appl. Phys. 1978, 17(10), 1901-2.
- (35) - B. Bartakova and V. Vosahlik - Chem. Abstr. 90,8058 d (1979).
- (36) - W. Becher and J. Massonne - Chem. Abstr. 91, 167046 k (1979).
- (37)- A. K. shuailov and V. S. Shevera - Chem. Abstr. 91 , 165924 w (1979).
- (38) - M. Dolezal and F. Posmura - Chem. Abstr. 91, 169321 v (1979).
- (39) - R. G. Wenzel and G. P. Arnold - IEEE J. Quantum Elec- tron 1972, 8(1), 26-7.
- (40) - S. M. King , M. A. Kwok, D. Taylor and S. N. Mayer -

- Chem. Abstr. 77, 171060 p (1972).
- (41) - H. Pummer and K. L. Kompa - Appl. Phys. Lett. 1972, 20(9), 356-7.
 - (42) - T. Nakano and C. Yamanaka - Chem. Abstr. 79, 85390 f (1973).
 - (43) - C. P. Robinson, R. J. Jensen, A. Kobb - IEEE J. Quantum Electron. 9773, 9(9), 963.
 - (44) - M. J. Berry - Chem. Phys. Lett. 1973, 22(3), 507-10.
 - (45) - J. L. Lyman - Diss. Abstr. Int. B 1973, 34(2), 61 .
 - (46) - R. A. Gerber and E. L. Patterson - IEEE J. Quantum Electron 1974 , 10(3), 333-7.
 - (47) - R. Hofland , M. L. Lundquist , A. Ching and J. S. Whittier - J. Appl. Phys. 1974, 45(5), 2207.
 - (48) - M. Obara and T. Fujioka - Jpn. J. Appl. Phys. 1974, - 13(4), 675-83.
 - (49) - R. F. Paulson - Chem. Abstr. 81, 113425 h (1974).
 - (50) - M. Obara and T. Fujioka - Jpn. J. Appl. Phys. 14(3) , 384-90 (1975).
 - (51) - A. G. Ponomarenko, R. I. Soloukhin and Yu. I. Khapov Dokl. Akad. Nauk. SSSR 1975, 221(4), 821-4.
 - (52) - R. L. Getzinger, K. D. Ware and J. P. Carpenter - Nucl. Sci. Abstr. 1976, 33(11), 257853.
 - (53) - R. J. Jensen - Chem. Abstr. 86, 197513 z (1977).
 - (54) - L. Bertrand, J. M. Gagne, B. Mongeau and B. Lapointe J. Appl. Phys. 1977, 48(1), 224-9.
 - (55) - C. R. Quick Jr., and C. Wittig - Chem. Phys. Lett. - 1977, 48(3), 420-4.
 - (56) - Yu. I. Khapov - Chem. Abstr. 87, 76127 p (1977).
 - (57) - G. R. Osche - Appl. Phys. Lett. 1977, 31(1), 29-31.
 - (58) - A. S. Bashkin, A. N. Oraevskii and V. N. Tomashov - Kvantovaya Elektron 1977, 4(1), 169-71.
 - (59) - A. F. Gilson, T. A. Hall and C. B. Hatch - IEEE J. - Quantum Electron 1977, QE13(10), 801-3.
 - (60) - J. E. Brandelik and R. F. Paulson - IEEE J. Quantum Electron. 1977, QE13(12), 933-5.
 - (61) - A. G. Ponomarenko, R. I. Soloukhin and Yu. I. Khapov - Chem. Abstr. 88, 161225 j (1978).
 - (62) - J. E. Brandelik, W. K. Schuebel and R. F. Paulson - IEEE J. Quantum Electron 1978, QE14(6), 411-13.

- (63) - K. Midorikawa, S. Sumida, Y. Sato, M. Obara and T. Fujioka - IEEE J. Quantum Electron 1979, QE15(3), 190.
- (64) - G. F. Nutt and B. J. Orr - Opt. Commun. 1979, 29(1), 57-61.
- (65) - G. Bruna, P. Capezzuto and F. Cramarossa - J. Fluorine Chem. 1979, 14(2), 115-29.
- (66) - J. M. Preses, R. E. Weston Jr. and G. W. Flynn - Chem. Phys. Lett. 48(3), 425 (1977).
- (67) - F. Brunner and D. Proch - J. Chem. Phys. 68(11), 4936 (1978).
- (68) - C. J. Mogab, A. C. Adams and D. L. Flamm - J. Appl. - Phys. 49(7), 3796 (1978).
- (69) - L. J. Stinson, J. A. Howard and R. C. Neville - J. - Electrochem. Soc. 1976, 123(4), 551-5.
- (70) - V. A. Gol'dfarb, Yu. I. Dikarev, A. I. Krasmozhon and V. F. Synorov - Chem. Abstr. 86,82378 s (1977).
- (71) - R. A. H. Heinecke and D.J. Moule - Chem. Abstr. 88, P98125 g (1978).
- (72) - D. I. Bilenko, Yu. N. Galishnikova and ... - Chem. - Abstr. 88, 161878 z (1978).
- (73) - C. E. Weitzel - IEEE Trans Electron Devices 178, ED - 25(8), 878-84.
- (74) - B. Bourdon - Chem. Abstr. 90, 191131 j (1979).
- (75) - J. Pola, P. Engst and M. Horak - Collect. Czech Chem. Commun. 1979, 44(7), 2092-5.
- (76) - A. V. Nowak and J. L. Lyman - J. Quantum Spectrosc. - Radist. Transfer 1975, 15(10), 945-61.
- (77) - H. Safast, W. E. Schmid and K. L. Kompa - Opt. Commun. 1977, 21(1), 121-6.
- (78) - M. C. Gower and K. W. Billman - Appl. Phys. Lett. 1977 30(10), 514-16.
- (79) - A. M. Ronn - Chem. Phys. Lett. 42(2), 202, 1976.
- (80) - S. T. Lin and A. M. Ronn - Chem. Phys. Lett. 56(3), 414 (1978).
- (81) - W. Fuss and T. P. Cotter - Appl. Phys. 1977, 12(3), 265
- (82) - J. L. Lyman, S. D. Rockwood and S. M. Freund - J. Chem Phys. 1977, 67(10), 4545.
- (83) - G. F. Nutt and B. J. Orr - Opt. Commun. 1979, 29(1), - 57.

- (84) - H. W. Galbraith and R. J. Ackerhalt - Opt. Lett. 1978
3(3), 109-11.
- (85) - J. L. Lyman, R. G. Anderson, R. A. Fisjer and B. J. -
Feld - Opt. Lett. 1978, 3(6), 238-40.
- (86) - R. Duperréx and H. Van den Bergh - J. Chem. Phys. 1979
70(12), 5672-5.
- (87) - P. Bado and H. Van den Bergh - J. Chem. Phys. 1978, -
68(9), 4188-91.
- (88) - L. H. Jones, S. Ekberg and L. B. Asphey - J. Chem. Phys
1979, 70(3), 1566-7.
- (89) - V. D. Klimov, V. A. Kuz'menko and V. A. Legasov - Zh.
Neorg. Khim. 1976, 21(8), 2100-5.
- (90) - P. Tettwis and M. Neve de Mevergnies - Appl. Phys. -
1977, 12(2), 219-20.
- (91) - P. A. Schulz, Aa. S. Subdo, E. R. Grant, Y. R. Shen -
and Y. T. Tee - J. Chem. Phys. 72(9), 4985 (1980).
- (92) - R. R. Smardzewski and W. B. Fox - J. Chem. Phys. 1979
67(5), 2309.
- (93) - C. L. Chen and P. J. Chantry - J. Chem. Phys. 71(10),
3897, (1979).
- (94) - J. G. Dillard and T. C. Rhyne - J. Am. Chem. Soc. 91,
6521, (1969).
- (95) - K. D. Asmus and J. H. Fendler - J. Phys. Chem. 72, -
4285, (1968).
- (96) - K. D. Asmus, W. Griinhein and J. H. Fendler - J. Am. -
Chem. Soc. 92, 2625 (1970).
- (97) - D. K. Padma and A. R. V. Murthy - J. Fluorine Chem. 5
(1975), 181.
- (98) - R. L. Wilkins - J. Chem. Phys. 51, 853 (1969).
- (99) - W. B. Person and J. Overend - J. Chem. Phys. 66(4),
1442 (1972).
- (100) - R. A. Lucht, J. S. Beardall, R. C. Kennedy, G. W. Sulli
van and J. E. Rink
- (101) - J. P. Aldridge, H. Felip, H. Flicker, R. F. Holland ,
R. S. McDowell, N. G. Nereson and K. Fox - J. Mol. Spec
trosc. 58, 165 (1965).
- (102) - D. N. Travis, J. C. McGurk, D. McKeown and R. G. Den
ning - Chem. Phys. Lett. 45(2), 287 (1977).
- (103) - P. L. Houston and J. J. Steinfeld - J. Mol. Spectrosc.

- 54, 335 (1975).
- (104)- N. Bloembergen and E. Yablonovitch - Phys. Today ,
May (1978), 23.
- (105)- S. R. J. Brueck, T. F. Deutsch and R. M. Osgood Jr. -
Chem. Phys. Lett. 60(2), 242 (1979).
- (106)- V. V. Bertsev, T. D. Kolomiitseva and N. M. Tsyganen-
ko - Opt. Spectroscopy -37(3), 263 (1974).
- (107) - R. V. Ambatsumyan, Y. A. Gorokhov, G. N. Makarov, A.
A. Puretski and N. P. Furzikov - JETP Lett. 24, 257 ,
(1976).
- (108)- B. Davies, M. Poliakoff, K. P. Smith and J. J. Turner
Chem. Phys. Lett. 58, 28 (1978).
- (109)- K. M. Leary, J. L. Lyman, L. B. Asprey and S. M.
Freund - J. Chem. Phys. 68(4), 1671 (1978).
- (110)- R. R. Karl Jr. and J. L. Lyman - J. Chem. Phys. 69(3),
1196 (1978).
- (111)- J. L. Lyman and K. M. Leary - J. Chem. Phys. 69(5) ,
1858 (1978).
- (112)- J. L. Lyman, W. C. Danen, A. C. Nilsson and A. V. No-
wak - J. Chem. Phys. 71(3), 1206 (1979).

C A P Í T U L O . I I I

E X P E R I M E N T A L

Será abordado neste capítulo tanto o procedimento experimental usado nas reações químicas induzidas pelo laser pulsado de CO_2 do SF_6 com o H_2 , quanto os procedimentos usados na análise de coordenadas normais, para o cálculo das frequências de vibração de moléculas substituídas isotópicamente, na determinação do contorno das bandas, para o cálculo do desdobramento rotacional de bandas ro-vibracionais, na previsão das intensidades das bandas fundamentais das vibrações ativas na região do infravermelho e na previsão das frequências de vibração de moléculas análogas ainda não sintetizadas. Nós consideramos estas últimas partes do trabalho - como experimentais porque não foi nosso objetivo, e nem o fizemos, desenvolver métodos e aspectos teóricos relativos as teorias já desenvolvidas, assim como não o foi de criticá-las, a não ser quando esta fazia parte da análise dos nossos resultados. Nosso único objetivo foi utilizar teorias e programas de computação já existentes que pudessem oferecer informações quantitativas, ou não, ao tipo de problema que nos propuzemos a discutir.

3.1 - Procedimento Experimental Usado na Reação Fotoquímica Induzida pelo Laser Pulsado de CO_2 do SF_6 com o H_2 em Presença de um Sólido (Titânio, Silício, Silica Gel e Lã de Vidro)

A base do procedimento experimental para a preparação das amostras utilizadas consistiu em se usar uma mistura gasosa de SF_6 e H_2 preparada em uma linha de vácuo, já descrita em outros trabalhos (1), que permitiu as medidas das pressões parciais e totais da mistura através de um manômetro de mercúrio e que na faixa de pressão utilizada (10-40 mmHg) resultou em um erro de ~5% na leitura. A linha de vácuo

serviu também para transferir a mistura gasosa para as celas de reação. O trabalho sempre foi feito com duas celas, uma das quais continha o sólido em seu interior, enquanto que a outra servia de controle para se verificar a sua influência na reação. Fêz-se o controle do vácuo na linha e na cela com um medidor termopar modelo TG-7 com escala de 1-3000 m mmHg da Veeco Instruments Inc. e se considerou que este era razoável, dentro do limite de eficiência de uma bomba mecânica, quando a pressão medida era menor que 20 m mmHg e o aumento de pressão, sem bombeamento, era da ordem de 10 m mmHg por hora.

Os gases usados foram o SF_6 da Union Carbide Corporation e o H_2 da Matheson Company e não foram purificados para estas reações. Este fato se deveu a que os gases não apresentaram nenhuma impureza cuja concentração provocasse o aparecimento de bandas de absorção na região do infravermelho, na faixa de comprimento de onda utilizada.

Os sólidos usados sofreram tratamentos de purificação específicos. O titânio (crushed sponge) da "The British Drug House Ltd" sofreu um aquecimento a 373 K em uma estufa por quatro horas e após isto foi colocado na cela de irradiação e mantido sob vácuo por mais quatro horas. O silício em pó da Riedek de Haenag, Seelze, e a lã de vidro foram apenas mantidos sob vácuo por oito horas antes de serem irradiados. A sílica gel-60 para cromatografia da Merk (tamanho - das partículas de 0.063-0,200) sofreu um aquecimento a 473K em uma estufa por oito horas e após isto foi submetida a vácuo por mais oito horas antes da irradiação. Estabeleceu-se o tempo ao qual se submeteu a vácuo a cela com o sólido - baseando-se no aumento de pressão dentro da cela, quando esta deixava de ser bombeada. Neste caso, este aumento deveria ser de no máximo 20 m mmHg por hora, o que resultava em um aumento de pressão de ~1 mmHg durante o tempo de duração do experimento, o que se considerou desprezível dentro do erro cometido na leitura da pressão. Este aumento de pressão poderia ser devido a desadsorção de gases da superfície do sólido ou mesmo devido a vazamento da própria cela de irradiação. Do ponto de vista da reação química isto não influenciou no processo obtido devido a inércia química do SF_6 a

temperatura ambiente. Os resultados experimentais a serem comentados no Capítulo IV confirmam isto.

As celas de irradiação foram feitas com um tubo de pirex de 2,5 cm de diâmetro interno por 10,0 cm de comprimento, nas extremidades do qual se soldou flanges de vidro que serviam para a adaptação das janelas transparentes ao infravermelho apoiadas em anéis de viton. Prendeu-se estas janelas às flanges de vidro com flanges externas de aço inoxidável seguras por parafusos. Soldada na região central da cela havia uma válvula de teflon de ajuste fino, na extremidade da qual se soldou uma flange de 0,8 cm de diâmetro interno que conectava a cela à linha de vácuo. Esta válvula permitia que a cela pudesse ser submetida a vácuo e recebesse a mistura gasosa. No centro das celas, do lado oposto a válvula, havia uma pequena concavidade cuja finalidade era armazenar o sólido e evitar que este se espalhasse e caísse sobre a janela durante a manuseio.

Neste trabalho se utilizou janelas de irtran IV que apresentam uma solubilidade em água muito pequena. Esta propriedade foi importante porque eliminou um dos caminhos possíveis da reação de hidrólise que os produtos de reação sofreram, que seria através da superfície hidratada das janelas.

A limpeza das celas de irradiação terminava com um banho de acetona para espectrofotometria (Carlo Erba, título mínimo 99,8%), que também foi usada na limpeza das janelas. Neste caso ela era gotejada sobre papel para limpar lentes, sendo que este era deslocado em direção oposta à janela até que o filme do solvente sobre ela fosse retirado. Este procedimento garantiu a limpeza e evitou riscos sobre a superfície, já que este tipo de janela não pode sofrer polimentos convencionais.

Para a análise das amostras por espectroscopia na região do infravermelho usou-se o espectrometro Perkin Elmer 180, operando em condições de resolução suficientes para a análise de bandas de intensidades médias. A faixa de frequências usada foi de 4000-600 cm^{-1} porque este é o limite inferior de transmitância das janelas de irtran IV. O espectrometro foi calibrado com o padrão de poliestireno apre-

sentando no painel digital um erro médio menor que 1 cm^{-1} . Como o papel não estava calibrado em relação ao painel digital, apresentando desvios de até 5 cm^{-1} , fiz a leitura dos comprimentos de onda neste último. Esta técnica de análise teve como objetivo a determinação da existência ou não de reação química e a identificação qualitativa dos produtos - desta reação.

Em um dos experimentos se pode fazer a análise por espectrometria de massa da amostra irradiada com o laser de CO_2 . Este espectro de massa foi feito no espectrômetro Finigan modelo 1015 S/L que operou com energia eletrônica de 70 eV. Introduziu-se a amostra neste espectrômetro através de uma sonda constituída por um tubo de aço inoxidável-316 que era introduzida na entrada da câmara de ionização do espectrometro. Na outra extremidade desta sonda conectou-se uma válvula de agulha de ajuste fino da Edwards modelo LBIB que por sua vez se conectava com uma flange, também de aço inoxidável-316, que fixava a flange da cela de reação. O ruído de fundo do espectrômetro foi subtraído dos espectros com o uso do computador, mas isto não evitou que a introdução do gás na câmara arrastasse impurezas já contidas nesta e deste modo estas fossem registradas. Este efeito apareceu mais no primeiro espectro obtido.

Usou-se nestes experimentos o laser pulsado de CO_2 modelo TEA 801 da Lumonics Research Ltd. que apresentava como características básicas em sistema de pré-ionização que garante uma descarga uniforme, com pulsos de emissão de meia largura de 50 ns e energia média por pulso de 2,5 J operando na frequência de repetição de 25 Hz e em condições não sintonizável. Esta energia é transmitida para o exterior através de um espelho de germânio com transmissão de 10%. Como nos nossos experimentos utilizamos o laser com sintonização de comprimentos de onda, foi necessário se estender a cavidade ótica adaptando-se um tubo de extensão na extremidade do qual havia uma grade de difração rotatória movimentada por meio de um micrômetro. A finalidade deste tubo de extensão foi de separar as linhas de emissão do laser de CO_2 cujo espaçamento varia entre 50-200 Å. Na Figura 3.1 estão as linhas de emissão identificadas através de um analisador

de espectros da Optical Engeneering modelo 16-A, bem como suas intensidades relativas, medidas com um medidor de potência da Molelectron Corporation. Utilizamos nos nossos experimentos a linha P(16) da banda $00^0_1-10^0_0$ que é ressonante com a banda de absorção ν_3 (F_{1u}) do SF_6 , conforme mostrado no capítulo IV. Selecionamos ainda a frequência de repetição de pulsos em 2,2 Hz e irradiamos as amostras, em geral durante 10 minutos.

O feixe do laser foi focalizado dentro da cela de irradiação com uma lente de fluoreto de bário de distância focal de 10 cm e 5,0 cm de diâmetro. Na focalização se tomou o cuidado para que o feixe não incidisse nem sobre o vidro da cela, já que se isto ocorre se observa um brilho branco muito intenso provocado, provavelmente por quebra dielétrica na superfície do vidro, e nem próxima as janelas, já que nestes casos estas poderiam se quebrar. Quando o sólido estava presente procurou-se focalizar o feixe do laser na região onde havia uma quantidade maior deste, de tal modo que o foco ficasse próximo a sua superfície, porém sem incidir diretamente sobre ele. O objetivo disto foi fazer com que se pudesse estudar sua participação na região da cela onde a concentração de radicais - formados fosse grande.

Os resultados e as discussões de cada um dos experimentos realizados estão no capítulo IV, onde inclusive iremos justificar a escolha dos sólidos propostos.

3.2 - Procedimento Usado na Determinação das Frequências de Vibração dos Modos Normais Fundamentais das Moléculas MF_6 ($M = S, Se, Te, Mo, W$ e U), MF_5Cl ($M = S, Se, Te$ e W) e SF_5Br Substituídas Isotopicamente

Sabe-se que o método de análise de coordenadas normais (3) permite que se calcule frequências de vibração moleculares com precisão razoável em relação aos valores experimentais, se um campo de força apropriado puder ser obtido dentro da aproximação harmônica. A base deste cálculo consiste em se resolver a equação de Lagrange para o movimento de vibração molecular, escrevendo-se a energia cinética e a energia

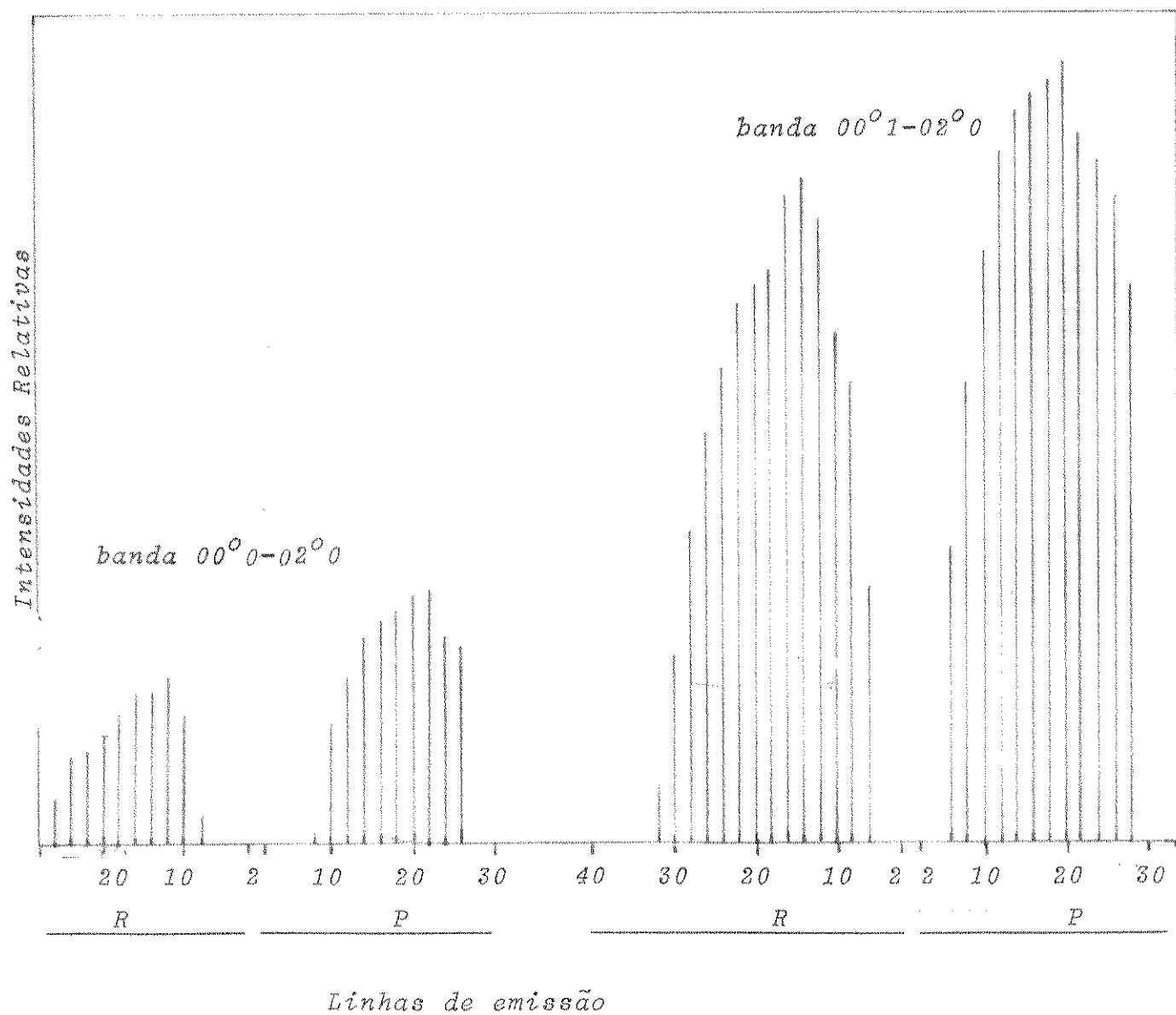


FIGURA 3.1 - Linhas de emissão e suas intensidades relativas obtidas para o laser pulsado de CO_2 usado neste trabalho.

potencial como uma função das coordenadas normais. Neste sistema de coordenadas a equação de Lagrange se transforma na equação secular 3.1.

$$(\underline{F} \underline{G} - \underline{E} \underline{\Lambda}) = \underline{0} \quad (3.1)$$

onde : $\sim$ indica a notação matricial

$\underline{F}$ = matriz para a energia potencial

$\underline{G}$ = matriz para a energia cinética

$\underline{E}$ = matriz identidade

$\underline{\Lambda}$ = matriz diagonal cujos elementos são os autovalores

$\lambda_k = 4 \pi^2 \nu_k^2$ sendo ν_k a frequência de vibração molecular para o modo normal k, em cm^{-1} .

pode-se determinar as frequências de vibração se forem conhecidas as matrizes para a energia cinética e para a energia potencial. Conhece-se este método por método F e G de Wilson para o cálculo das coordenadas normais e existem diversos programas de computador que permitem resolver a equação secular acima. Nós usamos o programa escrito e adaptado ao computador PDP 10 da Unicamp por Hase (3).

Para a construção da matriz para a energia cinética necessita-se como dados das massas atômicas (no nosso caso usamos as massas atômicas exatas, já que nosso objetivo é a determinação de frequências de vibração de moléculas contendo isótopos), da geometria molecular e das propriedades de simetria molecular. Cada um dos elementos desta matriz é dado pela equação (3.2).

$$G_{ij} = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \vec{s}_{i\alpha} \cdot \vec{s}_{j\alpha} \quad (3.2)$$

onde : α indica o número de átomos.

μ_{α} inverso da massa do átomo de

$\vec{s}_{i\alpha}$ e $\vec{s}_{j\alpha}$ são os vetores de Wilson (1) para as coordenadas internas do átomo

Para a construção da matriz para a energia potencial são necessários os dados para a geometria molecular, propriedades de simetria e os valores das constantes de força cujos elementos na aproximação harmônica são definidos por:

$$k_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial S_i \cdot \partial S_j} \Big|_0 \quad (3.2)$$

onde: V = energia potencial

S_i e S_j as coordenadas internas de simetria.

Pode-se determinar as constantes de força para moléculas no estado eletrônico fundamental a partir das frequências experimentais dos modos normais de vibração, das trocas de frequências com a variação isotópica, das constantes de Coriolis, etc. (4-6). Determinando-se as constantes de força de uma molécula, estas podem ser utilizadas para o cálculo das frequências de vibração de moléculas substituídas isotopicamente, já que a aproximação de Bohr-Oppenheimer estabelece que com a separação dos movimentos eletrônicos e nucleares, a configuração eletrônica e a geometria molecular independem das massas dos isótopos. Neste trabalho se fez uso desta aproximação para se transferir um campo de força obtido a partir das frequências experimentais de uma molécula contendo isótopos específicos e quando este campo estava ajustado reproduzindo as frequências experimentais, foi transferido para as outras contendo isótopos diferentes.

Para se verificar se esta análise de coordenadas normais pode realmente prever as frequências de moléculas substituídas isotopicamente se fez, inicialmente, o cálculo para a obtenção de um campo de força ajustado que reproduziu as frequências experimentais para a molécula BCl_3 , contendo isótopos de boro 10 e cloro 35. As frequências experimentais de vibração para esta molécula são conhecidas (9-16) e as utilizadas neste trabalho foram: $\nu_1 = 474,55 \text{ cm}^{-1}$ (12), $\nu_2 = 474,3 \text{ cm}^{-1}$ (10), $\nu_3 = 993,7 \text{ cm}^{-1}$ (10) e $\nu_4 = 244,0 \text{ cm}^{-1}$ (13). Como existem várias definições para os campos de força quadráticos, utilizou-se duas definições para se verificar qual delas reproduziria melhor as frequências de vibração experimentais. Estes campos foram os de valência e de Urey-Bradley (2), sendo que para o campo de força de valência, além do cálculo com as constantes de força que nós ajustamos, usamos também os valores das constantes obtidas por meio das funções de Green (17-20). Para os dois campos citados usamos um conjunto ini-

cial de constantes de força que foi ajustado pelo método dos quadrados mínimos.

As definições dos elementos da matriz da energia potencial (sucintamente chamada a partir de agora de matriz F simetrizada) para cada definição do campo de força e de acordo com as espécies de simetria dos modos normais, estão na *Tabela 3.1*. As espécies de simetria desta tabela aparecem devido a simetria diferente das moléculas contendo os isótopos diferentes de cloro, podendo-se classificar as espécies $^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_3$, $^{10}\text{B}^{37}\text{Cl}_3$, $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_3$, e $^{11}\text{B}^{37}\text{Cl}_3$ como pertencendo ao grupo pontual D_{3h} e as espécies $^{10,11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$ e $^{10,11}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$ como pertencendo ao grupo pontual C_{2v} .

Na *Tabela 3.2* estão os dois conjuntos iniciais e ajustados de constantes de força para os dois campos usados neste trabalho. Estão listados também as constantes de força obtidas por meio das funções de Green (16) e que são definidas para o campo de força de valência. Pode-se notar nesta tabela que enquanto o conjunto ajustado das constantes de força de valência difere do inicial em até 15% em algumas constantes, o desvio observado para o campo potencial de força de Urey-Bradley foi menor.

Usando-se estas constantes de força calculou-se os valores para as frequências de vibração de todas as espécies isotópicas de BCl_3 . Estes valores, bem como os valores experimentais disponíveis, estão na *Tabela 3.3*. Destes resultados se observa que a quebra de simetria, provocada pela presença dos isótopos de cloro, desdobra os modos normais degenerados ν_3 e ν_4 em vibrações não degeneradas. Como os valores estão dentro dos erros experimentais ($\pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$), independentemente dos campos de força utilizados, conclui-se que para estas moléculas a escolha do campo de força é indiferente.

Tendo-se as frequências calculadas pode-se determinar os deslocamentos de frequências com a mudança dos isótopos de boro e de cloro. Observa-se para o caso específico dos isótopos de boro um deslocamento médio de frequências para os diversos modos normais que é: $\Delta\nu_2 = 19,4 \text{ cm}^{-1}$ (observado) (10) e $20,4 \text{ cm}^{-1}$ (calculado); $\Delta\nu_3 = 39,5 \text{ cm}^{-1}$ (observado) (21) e $39,4 \text{ cm}^{-1}$ (calculado); e $\Delta\nu_4 = 1,0 \text{ cm}^{-1}$ (observado) (10) e $0,7 \text{ cm}^{-1}$ (calculado). Os valores para os deslocamentos devidos

TABELA 3.1 - Elementos da matriz F simetrizada para as espécies isotópicas do BCl_3 com simetria D_{3h} e C_{4v} . As constantes de força representam, respectivamente, para o campo de força de valência (VFF) k_r , k_{rr} , k_τ , k_{ra} , k_α e $k_{\alpha\alpha}$, as constantes de estiramento de ligação, interação entre estiramentos, deformação do ângulo diédrico, interação entre estiramentos e deformação de ângulos contendo e não a ligação, deformação de ângulo de valência e interação entre deformações de ângulo; e para o campo de força de Urey-Bradley (UBFF), K , F , e H as constantes de força para estiramento de ligação, repulsão entre átomos não ligados e deformação de ângulos de valência.

espécie de simetria	D_{3h}	espécie de simetria	C_{4v}
	VFF	VFF	UBFF
A_1'	$F_{11} = k_r + 2k_{rr}$	$F_{11} = k_r + 2k_{rr}$	$F_{11} = K + 3F$
		$F_{22} = k_r - k_{rr}$	$F_{22} = -0,675F$
		$F_{23} = k_{ra}, -k_{ra}$	$F_{23} = -0,390F$
		$F_{33} = k_\alpha - k_{\alpha\alpha}$	$F_{33} = H + 0,325F$
A_2''	$F_{22} = k_\tau$	$F_{22} = k_\tau$	$F_{44} = k_\tau$
E'	$F_{33} = k_r - k_{rr}$	$F_{33} = K + 0,675F$	
	$F_{43} = k_{ra}, -k_{ra}$	$F_{43} = -0,390F$	
	$F_{44} = k_\alpha - k_{\alpha\alpha}$	$F_{44} = H + 0,325F$	
		$F_{55} = k_r - k_{rr}$	$F_{55} = K + 0,675F$
		$F_{56} = k_{ra}, -k_{ra}$	$F_{56} = -0,390F$
		$F_{66} = k_\alpha - k_{\alpha\alpha}$	$F_{66} = H + 0,375F$

TABELA 3.2 - Constantes de força iniciais e ajustadas para o 10^{35}Cl_3 em unidades de $\text{mdyn}/\text{\AA}$.

Campo de força de valência			funções de Green		Campo de força de Urey-Bradley		
definição	conjunto inicial (9)	conjunto ajustado	conjunto sem refinamento (16)	definição	conjunto ajustado	conjunto inicial (10)	
k_r	3,6462	3,7882	3,7881	K	3,0236	3,0212	
k_α	0,1582	0,1510	0,1523	H	0,0519	0,0549	
k_{rr}	0,4928	0,4256	0,4193	F	0,5386	0,5370	
$k_{\alpha\alpha'}$	-0,0791	-0,0767	-0,0762				
$k_{r\alpha}$	0,0460	0,0669	0,0677				
$k_{r\alpha'}$	-0,0921	-0,1353	-0,1355				
k_T		0,1794		k_T	0,1794		

TABELA 3.3 - Frequências de vibração (cm^{-1}) para os modos normais das moléculas BCl_3 contendo isótopos de boro e de cloro. Indicou-se nesta tabela (E) = valor experimental; (a) = valores calculados com o campo de força de valência; (b) campo de força de Urey-Bradley e (c) constantes de força obtidas com as funções de Green.

	$^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_3$	$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_3$	$^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_2\text{ }^{37}\text{Cl}$	$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2\text{ }^{37}\text{Cl}$	$^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$	$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$	$^{10}\text{B}^{37}\text{Cl}_3$	$^{11}\text{B}^{37}\text{Cl}_3$
ν_1	(E) (16) (a) (b) (c)	474,55 474,55 474,5 473,9	474,55 474,55 474,5 473,9	470,3 470,25 470,25 469,6	470,3 470,25 470,25 469,6	466,05 465,92 465,92 465,3	461,8 461,6 461,5 460,9	461,8 461,6 461,5 460,9
ν_2	(E) (12) (a) (b) (c)	474,3 474,3 474,3 474,2	454,9 454,3 454,3 454,2	473,9 473,9 473,9 473,9	453,9 453,8 453,8 453,8	473,5 473,5 473,5 473,5	473,2 473,2 473,1 473,1	453,1 453,1 453,1 453,1
ν_3	(E) (12) (a) (b) (c)	993,7 993,7 993,7 994,5	954,2 954,4 954,4 955,1	991,2 991,2 991,2 991,9	951,8 951,7 951,7 952,5	989,9 989,9 989,9 990,7	953,1 950,4 950,4 951,1	950,4 950,4 951,1 951,1
ν_4	(E) (17) (a) (b) (c)	244,0 244,0 244,0 244,4	243,0 243,3 243,3 243,8	242,2 242,2 242,2 242,6	241,5 241,6 241,6 242,0	239,4 239,5 239,5 239,9	238,8 239,5 239,5 239,9	237,7 237,7 237,7 238,1

aos isótopos de cloro estão na *Tabela 3.4*, mostrando também um bom acordo entre os calculados e os obtidos experimentalmente por Comeford e colaboradores (21), em um trabalho onde medem o deslocamento de frequências do modo normal ν_3 do BCl_3 em matrizes a temperatura baixa (14-20 K).

Estes resultados mostraram que as frequências de vibração para estas moléculas substituídas isotopicamente, puderam ser calculadas razoavelmente a partir de um campo de força obtido neste trabalho. Baseado nesta conclusão nós - pretendemos estender este cálculo para a previsão de frequências das espécies isotópicas das moléculas do tipo MF_6 ($M = \text{S, Se, Te, Mo, W e U}$), que tem uma simetria octahédrica e apresentam apenas isótopos do átomo central e as moléculas do tipo MF_5Cl ($M = \text{S, Se, Te e W}$) e SF_5Br , que tem uma simetria C_{4v} e apresentam isótopos tanto do átomo central, quanto do ligante cloro ou bromo.

Como estas moléculas são maiores, espera-se que a determinação do campo potencial seja mais imprecisa devido a ao número maior de incógnitas do que de equações para a solução da equação secular. Isto irá resultar em que o campo de força obtido não será único, a não ser que sejam impostas outras restrições a solução do problema. (45). No nosso trabalho nós não impuzemos restrições e o efeito disto será analisado no capítulo V. Outro problema que irá aparecer se refere a que para as moléculas maiores e com simetria menor ocorre uma mistura maior das coordenadas normais, que se tornam portanto apenas uma aproximação para a descrição das vibrações moleculares (41). Apesar destas observações nos pareceu útil tentar verificar qual é o grau de precisão que nos permite prever as frequências de vibração e com isto obter informações úteis ao estudo da probabilidade da excitação seletiva destas moléculas.

3.3 - Procedimento Usado na Análise do Contorno das Bandas Ro-Vibracionais Ativas na Região do Infravermelho.

O problema das energias ro-vibracionais de moléculas

TABELA 3.4 - Separação média de Frequências entre as moléculas de $B^{35}Cl_3$ com substituição isotópica do cloro. Nesta tabela indicou-se por (E) = experimental; (a) valores calculados com o campo de força de valência; (b)= calculados com o campo de força de Urey-Bradley; (c)= calculados com o campo de força obtido com as funções de Green.

	$B^{35}Cl_3$	$- B^{35}Cl_2^{37}Cl$	$B^{35}Cl_2^{37}Cl$	$- B^{35}Cl^{37}Cl_2$	$B^{35}Cl^{37}Cl_2$	$- B^{37}Cl_3$
$\Delta\nu_1$	(E)	4,25	4,25			4,25
	(a)	4,30	4,34			4,36
	(b)	4,29	4,33			4,37
	(c)	4,29	4,33			4,36
$\Delta\nu_2$	(E)					
	(a)	0,38	0,44			0,31
	(b)	0,38	0,44			0,31
	(c)	0,38	0,38			0,38
$\Delta\nu_3$	(E)	0,0	0,8	1,4	3,9	
	(a)	0,0	2,6	-1,3	3,9	0,0
	(b)	0,0	2,6	-1,3	3,8	0,0
	(c)	0,0	2,6	-1,3	3,8	0,0
$\Delta\nu_4$	(E)					
	(a)	1,8	2,4	2,8	1,5	2,4
	(b)	1,8	2,4	2,8	1,5	2,4
	(c)	1,8	2,4	2,8	1,5	2,4

las foi estudado usando a teoria de perturbações pela primeira vez por Nielsen (22). Foram, porém, Meal e Polo (23), - que fizeram um tratamento analítico geral que possibilitou - que se determinasse a constante de Coriolis para o acoplamento entre as vibrações e a rotação moleculares. Neste trabalho mostraram que as constantes de Coriolis podem ser calculadas a partir das coordenadas normais. Para isto mostraram que se pode definir uma matriz para as constantes de Coriolis cujos elementos são calculados pela equação (3.4).

$$\tilde{\zeta}^\beta = - \tilde{L}^{-1} \tilde{C}^\beta \tilde{L}^{+-1} \quad (3.4)$$

onde : β define a direção x, y, ou z, do acoplamento

$\tilde{L}^{-1}$ = matriz inversa das coordenadas normais e + indica transposta.

$\tilde{C}^\beta$ = matriz cujos elementos são dados por :

$c_{ij} = \sum \mu_\alpha (\vec{s}_{i\alpha} \times \vec{s}_{j\alpha}) \cdot \vec{e}_\alpha$, onde i indica o número de átomos, μ_α o inverso da massa do átomo α , o produto vetorial se refere aos vetores de Wilson e $\vec{e}_\alpha$ é o vetor unitário para o deslocamento atômico.

A equação 3.4 pode ser combinada com a equação secular 3.1 resultando numa relação entre as constantes de Coriolis e o campo potencial (25).

$$\tilde{L}^+ \tilde{F} \tilde{C} \tilde{L}^{+-1} = \tilde{\Lambda} \tilde{\zeta}^\beta \quad (3.5)$$

O uso da equação (3.4) u (3.5) é indiferente e ambas exigem que se conheça as coordenadas normais.

Expandindo-se a equação (3.5) para o caso específico dos modos degenerados do BCl_3 obteve-se (24) a equação:

$$\lambda_3 \zeta_3 + \lambda_4 \zeta_4 = \lambda_3 + \lambda_4 - \mu_{\text{Cl}} (F_{33} + 3 F_{44} - \sqrt{12} F_{34}) \quad (3.6)$$

onde : $\lambda_i = 4 \cdot 10^{-5} \pi^2 c^2 u v_i^2$, sendo u a unidade de massa atômica e v_i a frequência de vibração em cm^{-1} .

μ_{Cl} = inverso da massa do átomo de cloro.

F_{ij} = elementos da matriz F simetrizada em unidades de $\text{mdyn}/\text{\AA}$.

A equação (3.6) não tem muita utilidade se não pudermos dispor de mais uma restrição que permita relacionar ζ_3 e ζ_4 , já que apresenta estas duas incógnitas. Em 1965 McDowell (25) deduziu uma formulação geral para a regra da soma de zeta, sendo que esta regra foi obtida em função das propriedades de simetria molecular. Esta regra é independente do campo potencial. Para o caso particular do BCl_3 , esta regra já havia sido determinada (16 e 24) como sendo $\zeta_3 = -\zeta_4$, e usando-se esta condição na equação acima se obtém:

$$\zeta_3 = \frac{v_3^2 + v_4^2 - (F_{33} + 3F_{44} - \sqrt{12} F_{34}) / 4 \cdot 10^{-5} \pi^2 c^2 u m_{\text{Cl}}}{v_3^2 - v_4^2} \quad (3.7)$$

Usando-se os elementos da matriz F simetrizadas calculados no meu trabalho e as frequências de vibração do $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_3$ na equação (3.7) pude obter $\zeta_3 = -\zeta_4 = 0.8669$ para o campo de força de valência e $\zeta_3 = -\zeta_4 = 0,8661$ para o campo de força de Urey-Bradley. Kristiansen (24) obteve $\zeta_3 = -\zeta_4 = 0,77$ e Levin (16) obteve $\zeta_3 = 0,78$ e $\zeta_4 = -0,73$, mostrando um acordo razoável com os resultados obtidos aqui.

Conhece-se ainda que os acoplamentos entre os momentos angulares vibracionais e rotacionais, resultando na força de Coriolis, modificam o espaçamento das bandas rotacionais que aparecem durante uma transição vibracional. Observou-se (25,26) também que para moléculas tipo pião esférico a separação entre os máximos dos ramos rotacionais P e R é proporcional a $(1 - \zeta)$, o que permitia que se calculasse as constantes de Coriolis a partir dos valores experimentais do desdobramento rotacional. Esta dependência foi mostrada por McDowell (25), sendo dada por:

$$\Delta v_{i,PR} = 4 (1 - \zeta_i) \left| \left(\frac{k_B T}{hc} \right)^{1/2} - \frac{B}{2} \right| \quad (3.8)$$

onde: k = constante de Boltzmann

T = temperatura em K
 h = constante de Planck
 c = velocidade da luz no vácuo.

Conhecendo-se, por outro lado, as constantes de Coriolis, pode-se obter este espaçamento rotacional. As constantes de Coriolis podem ser calculadas a partir das coordenadas normais, como foi o caso do BCl_3 . Para as moléculas MF_6 expandiu-se a equação (3.5) obtendo-se uma relação entre as constantes de Coriolis e os elementos da matriz simetrizada, para os modos normais triplamente degenerados. Fazendo-se uso da regra da soma de zeta para esta classe molecular se obteve a equação 3.9 (25).

$$\zeta_3 = \frac{v_3^2 + v_4^2 - (F_{33} + F_{44} + 2F_{34})/4 \cdot 10^{-5} \cdot \pi^2 \cdot c^2 \cdot u \cdot m_F}{v_3^2 - v_4^2} \quad (3.9)$$

e $\zeta_3 + \zeta_4 = 1/2$

Para as moléculas tipo pião simétrico o contorno da banda ro-vibracional tem um perfil e uma dependência com as constantes de Coriolis muito mais complexo (27,28,42). Este contorno depende ainda dos momentos de inércia e da geometria molecular. Nesta situação se encaixa o BCl_3 e os MF_5Cl e SF_5Br .

O contorno das bandas ro-vibracionais é bastante importante nas reações fotoquímicas induzidas pelo laser de CO_2 e apenas como exemplo, pode-se mostrar sua influência no caso da reação fotoquímica do BCl_3 induzida por este laser visando a obtenção do enriquecimento isotópico do boro (29-33). O laser de CO_2 pode excitar seletivamente o modo normal v_3 do BCl_3 contendo boro-10 (linha R(30) da banda $00^0_1 10^0_0$) ou contendo boro-11 (linha P(16) da mesma banda). Isto se deve ao fato de que as bandas dos dois isótopos são bem separadas e permitem esta excitação seletiva. Cada uma destas bandas é formada pela sobreposição das bandas devidas aos isótopos de cloro e estas só podem ser separadas em matrizes, de modo que na fase gasosa não podem ser identificadas. Esta separação em matrizes se deve a eliminação das bandas -

quentes. Um outro efeito que também contribui para que esta sobreposição ocorra, é que a transição corresponde a um momento de transição perpendicular ao eixo principal de inércia de modo que não existe uma separação rotacional destas bandas. Estes efeitos determinam a impossibilidade da excitação seletiva de uma espécie contendo isótopos específicos de cloro. Na *Figura 3.2* nós mostramos uma parte do espectro expandido para a banda ν_3 do BCl_3 , identificando as posições de cada uma das espécies isotópicas do BCl_3 . Mostramos ainda as linhas do laser de CO_2 que, em princípio, poderiam excitar seletivamente estas espécies.

O contorno das bandas mostra, portanto, que é bastante importante na excitação seletiva e deve ser um fator a ser considerado em qualquer trabalho nesta área, além da separação das frequências devida aos isótopos.

No capítulo V nós mostramos a extensão destas conclusões às moléculas dos MF_6 e MF_5X , respeitando a limitação que as moléculas pião simétrico (como são os MF_5X) apresentam problemas maiores na determinação do contorno, problemas estes resultantes das regras de seleção que controlam as transições ro-vibracionais presentes (42).

3.4 - Procedimento Usado na Previsão das Intensidades das Bandas Fundamentais Ativas na Região do Infravermelho

Do ponto de vista teórico pode-se relacionar a intensidade da i -ésima banda fundamental de um oscilador harmônico com o quadrado do momento de transição dipolar entre o estado vibracional fundamental e o primeiro estado excitado. Dentro da aproximação harmônica, o quadrado deste momento de transição é proporcional ao quadrado da derivada do momento de dipolo em relação a coordenada normal da i -ésima banda fundamental. Deste modo pode-se escrever que:

$$A_i = \frac{N \pi}{3c} d_i \left| \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \right|^2 \quad (3.10)$$

onde : d_i = degenerescência da i -ésima banda.

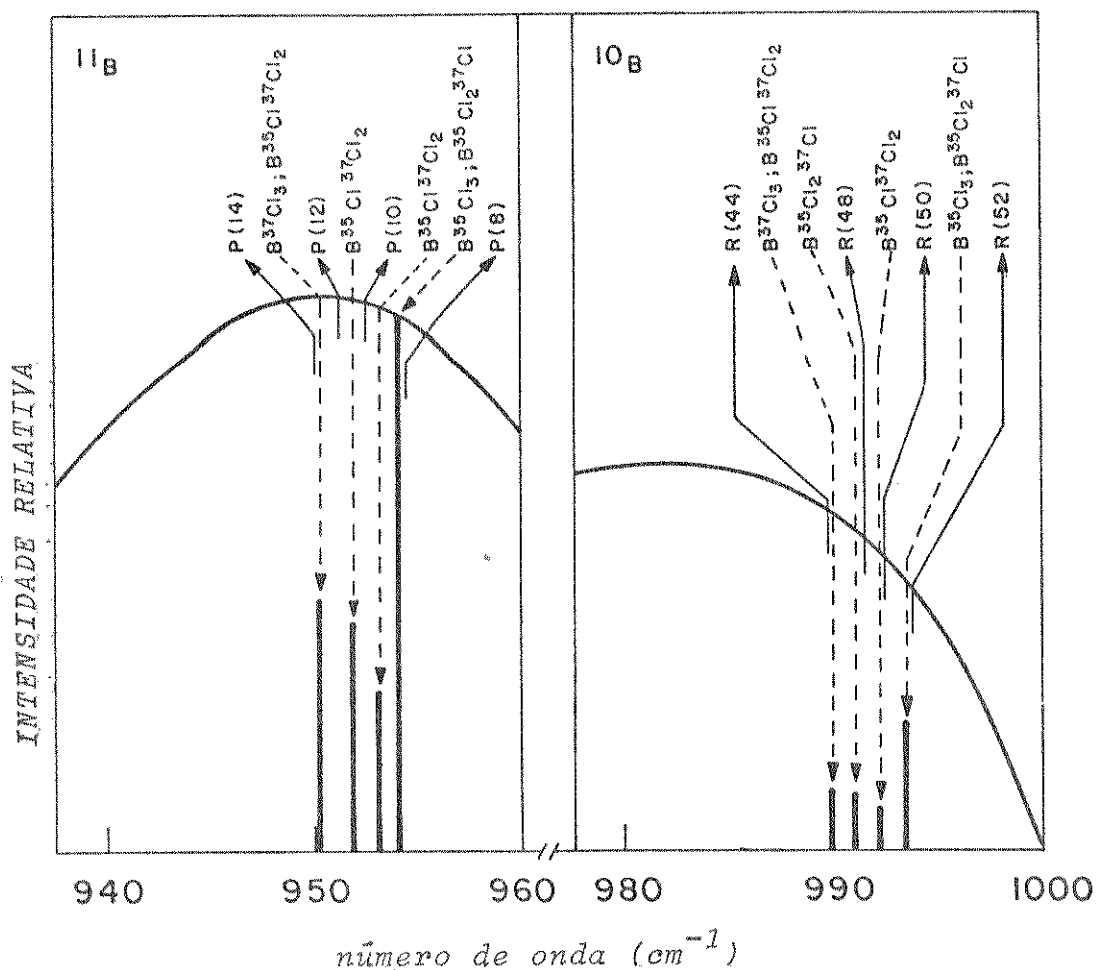


FIGURA 3.2 - Espectro de absorção do modo normal ν_3 do BCl_3 contendo boro-11 (a esquerda) e boro-10 (a direita). As barras em negrito representam as posições do ramo Q de absorção das espécies - contendo isótopos de cloro, cujas frequências foram calculadas usando-se o campo de força de valência. Suas intensidades relativas foram calculadas assumindo-se as espécies com abundâncias naturais de boro e cloro e estão - normalizadas em relação a

$$I_{11\text{B}^{35}\text{Cl}_3} + I_{11\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}} = 100$$

Q_i = coordenada normal da i -ésima banda

$$\left| \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \right| = \text{módulo do tensor polar atômico em coordenadas nor-} \\ \text{mais (36)}$$

Necessita-se, portanto, conhecer o tensor polar atômico em coordenadas normais para o cálculo das intensidades das bandas fundamentais ativas na região do infravermelho.

Person e Overend (37) propuseram um modelo para o cálculo das intensidades das bandas ativas na região do infravermelho (suscintamente chamadas a partir de agora de bandas) que se baseia na transferência do tensor polar atômico, em coordenadas cartesianas, de uma molécula na qual ele está bem determinado, para uma outra na qual se pretende determinar as intensidades. O tensor polar atômico em coordenadas cartesianas pode ser transformado no tensor polar em coordenadas normais, desde que estas sejam conhecidas. A relação entre os dois é dada por (35) :

$$\underline{P}_Q = \underline{P}_X \underline{M}^{-1} (\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})^+ \quad (3.11)$$

Este método de transferência do tensor polar atômico foi testado na previsão das intensidades das bandas ν_3 e ν_4 do SF_6 e UF_6 usando-se o tensor polar atômico do fluor obtido para a molécula CH_3F (34). O tensor polar do átomo central (S e U) foi obtido a partir da propriedade do tensor polar em coordenadas fixas no espaço dada pela equação (3.12).

$$\sum_{\alpha} \underline{P}_X^{\alpha} = 0 \quad (3.12)$$

onde α = número de átomos.

Os resultados obtidos neste trabalho se mostraram qualitativamente razoáveis com os valores experimentais.

Este estudo foi estendido à predição do espectro infravermelho do UF_5 (38) mostrando-se útil na proposição da sua estrutura geométrica mais condizente com o espectro experimental.

Estudou-se também a previsão das intensidades das bandas das moléculas ClF_5 , BrF_5 e IF_5 (35) mas a comparação entre esta previsão e os valores experimentais não foi útil devi-

do a grande imprecisão destes últimos.

Golden e colaboradores (40) calcularam as intensidades das bandas do CClF_3 usando os tensores polares atômicos para o fluor e cloro obtidos por Newton e Person (34). Observaram, novamente, pouco acordo entre os dados experimentais e os calculados e atribuíram esta discrepância a dois fatores básicos: o primeiro deles é que nunca se pode determinar univocamente as coordenadas normais e o outro são os efeitos de polarização da ligação C-Cl em relação as ligações C-F, que é diferente da polarização nas moléculas onde o tensor polar foi determinado. Os autores propõe como linha de estudo a modificação do modelo de transferência dos tensores polares introduzindo elementos fora da diagonal que representariam que a direção do momento de transição dipolar durante a vibração não estaria alinhado ao vetor dos deslocamentos atômicos.

Nós nos propuzemos a utilizar o mesmo procedimento proposto por Person (37) para a previsão das intensidades das bandas dos MF_6 ($M = \text{S, Se, Te, Mo, W e U}$), MF_5Cl ($M = \text{S, Se, Te, e W}$) e SF_5Br , levando em consideração que este cálculo deve ser analisado apenas de modo qualitativo, já que suas aproximações são muito grandes e não se dispõe de dados experimentais quantitativos para se estimar o erro. Ele foi usado entretanto, como parte de um estudo que será completado com a utilização dos tensores polares atômicos para o fluor e cloro obtidos de outras moléculas ainda em estudo pelo grupo de pesquisa do Dr. R. Bruns. Esta classe molecular deverá fornecer informações destes efeitos de polarização citados.

Novamente aqui quero reforçar a posição do trabalho realizado de não pretender criticar métodos, mas mostrar que apesar de qualitativos estes podem ser úteis para fornecer informações adicionais aos nossos estudos. Os resultados dos cálculos realizados estão no capítulo V.

O programa de computador usado neste trabalho foi escrito por Bassi (43) para o computador PDP 10 da Unicamp.

3.5 - Previsão de Frequências dos Modos Normais de Vibração Fundamentais de Moléculas Correlacionadas Isotopicamente ou Pela Presença de um Ligante

Neste tópico nós vamos discutir os procedimentos usados na previsão das frequências de vibração dos modos normais das moléculas contendo isótopos, das moléculas ReF_6 e OsF_6 que são hexafluoretos análogos aos MF_6 e das moléculas UF_5Cl e SF_5I , análogas respectivamente aos MF_5Cl e SF_5X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ e I). O objetivo desta previsão está em se obter um método para cada caso específico, estimando com isto as frequências de vibração de moléculas desconhecidas, no sentido de se verificar suas possibilidades de absorção da emissão do laser de CO_2 .

Sabe-se que para moléculas relacionadas isotopicamente existem relações de frequências conhecidas como a regra do produto de Teller-Redlich (44) válida para aproximações harmônicas. Esta regra poderia ser usada na previsão das frequências das moléculas contendo isótopos. Entretanto, nós não a usamos nestes casos pois achamos mais simples usar o mesmo procedimento usado para o caso do BCl_3 , onde apenas se transferiu o campo de força ajustado para a espécie contendo isótopos específicos e trocando-se apenas a matriz para a energia cinética, obtendo-se com isto os novos autovalores.

Para a previsão das frequências de vibração de moléculas diferentes, como é o caso do ReF_6 e OsF_6 , procuramos estudar um método que relacionasse suas frequências com as dos outros hexafluoretos. O objetivo disto era obter um método que pudesse ser aplicado aos MF_5X desconhecidos. Escolhemos estas duas moléculas, para teste do método, já que suas frequências de vibração são conhecidas e deste modo os resultados podem ser comparados. O método proposto está baseado na relação linear que existe entre a frequência de vibração e o elemento da matriz F simetrizada correspondente a esta vibração, se os elementos fora da diagonal desta matriz forem pequenos ou tiverem pouca contribuição porcentual na distribuição da energia potencial. Isto representa que, se em um bloco de simetria da equação secular de Wilson, existe mais do que um modo normal cujas coordenadas correspondentes se misturam pouco, pode-se escrever aproxi-

madamente que

$$\nu_i \propto \sqrt{F_{ii} G_{ii}} \quad (3.13)$$

o que caracteriza uma relação linear entre ν_i e $\sqrt{F_{ii}}$ cujo coeficiente angular é proporcional a $\sqrt{G_{ii}}$. Se o elemento G_{ii} independe da massa do átomo central e isto ocorre para diversos modos normais dos MF_6 (ν_1 , ν_2 , ν_5 e ν_6), o coeficiente angular será constante nesta série e portanto ocorre uma linearidade na curva $\nu_i \times \sqrt{F_{ii}}$, sendo a dispersão dos pontos uma medida da contribuição dos elementos fora da diagonal da matriz F simetrizada, se estes existirem. Se pudermos estimar o elemento diagonal da matriz F , podemos, para estes casos, estimar a frequência de vibração do modo normal correspondente. Outros modos normais (ν_3 e ν_4) tem um comportamento diferente, ou seja, o valor do elemento G_{ii} depende da massa do átomo central e portanto o coeficiente angular da curva $\nu_i \times \sqrt{F_{ii}}$ não é constante na série dos MF_6 . Neste caso então a previsão da frequência do modo normal i irá depender também do conhecimento do elemento G_{ii} . A dispersão dos pontos, neste caso, também é uma função da importância relativa dos elementos fora da diagonal na matriz F .

No capítulo V nós mostramos estes resultados para as moléculas MF_6 , estimando com este método as frequências de vibração das moléculas ReF_6 e OsF_6 , calculando também os erros porcentuais cometidos nesta estimativa.

Este método perde sua eficiência quando existe uma mistura grande entre as coordenadas normais e isto ocorre quando a simetria molecular diminui aparecendo com isto muitos elementos fora da diagonal na matriz F simetrizada. Este é o caso das moléculas MF_5X e para prever suas frequências de vibração nós precisamos usar outro procedimento. O procedimento proposto consiste em se obter relações entre as frequência dos modos normais das moléculas MF_6 e MF_5X que estão correlacionados por simetria (Figura 5.2). Estas relações de frequências são proporcionais as relações correspondentes dos produtos $\sqrt{F_{ii} G_{ii}}$, se usarmos novamente a aproximação de que os elementos fora da diagonal são desprezíveis. Como para a discussão deste método exige um número maior de informa-

ções de simetria que estão no capítulo V, tranferi para lá a discussão detalhada do método, mas vou adiantar que êle foi usado para a previsão das frequências dos modos normais de vibração do ReF_5Cl . A escolha desta molécula se deve ao fato do conhecimento experimental de suas frequências de vibração em um experimento de resolução baixa, e permite portanto uma análise comparativa entre os resultados. Devido a boa concordância entre estes dados, nós estendemos o método às moléculas UF_5Cl , para verificar se ela apresenta bandas de absorção na região de emissão do laser de CO_2 e SF_5I , visando uma comparação do comportamento das frequências na série SF_5X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ e I).

É importante que se frize aqui que estes métodos são qualitativos, mas podem fornecer informações sobre a vantagem, ou não, da quebra de simetria nos processos de absorção multifotônica. Este aspecto será discutido no capítulo V, juntamente com os resultados obtidos.

R E F E R Ê N C I A S

- (1) - T.D. Z. Atvars - Tese de Mestrado ,Unicamp 1977.
- (2) - E. B. Wilson Jr., J. C. Decius and D. C. Cross - "Molecular Vibrations - The teory of Infrared and Raman Spectra", McGraw-Hill Book Company, 1955.
- (3) - Y. Hase - Programa para a análise de coordenadas normais Unicamp, 1977.
- (4) - T. Shimanouchi and I. Nakagawa - Ann. Rev. Phys. Chem. 22, 217 (1972).
- (5) - S. Reichman and J. Overend - J. Chem. Phys. 48,3095 , (1968).
- (6) - C. T. Lin and D. C. Moule - J. Mol. Spectrosc. 38, 136, (1971).
- (7) - G. Herzberg - "Electronis Spectra of Polyatomic Molecules " Van Nostrand, Princenton , New Jessey, 1966
- (8) - C. T. Lin and T. D. Z. Atvars - Spectroscopy Lett. 13, 167 (1980).
- (9) - S. Konaka, Y. Murata, K. Kuchitsu and Y. Morino - Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1134 (1966).
- (10) - P. Lindeman and M. K. Wilson - J. Chem. Phys. 24, 242, (1956).
- (11) - E. Meisengseth - Acta Chem. Scand. 16,1601 (1962).
- (12) - A. Loewenschuss - Spectrochim. Acta- 31A, 679 (1975).
- (13) - T. Wentink Jr. and V. H. Tiensu - J. Chem. Phys. 28,827, (1958).
- (14) - L. H. Jones- "Inorganic Vibrational Spectroscopy"- VI , Marcel Dekker Inc. , New York, 1971, pg. 91-4.
- (15) - C. W. F. T. Pistorius - J. Chem. Phys. 29,1175 (1958).
- (16) - I. W. Levin and S. Abramowitz - J. Chem. Phys. 43, 4213, (1965).
- (17) - T. Wolfram, C. D. Bass, R. E. DeWames and L. Lynds - Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 201 (1966).
- (18) - R. E. DeWames and T. Wolfram J. Chem. Phys. 40 , 853 (1964).
- (19) - C. D. Bass, L. Lynds and T. Wolfram - J. Chem. Phys. 40 3611 (1964).
- (20) - T. Wolfram and R. E. DeWames - Bull. Chem. Soc. Japan,

- 39, 207 (1966).
- (21) - J. J. Comeford, S. Abramowitz and I. W. Levin - J. Chem Phys. 43, 4536 (1965)
 - (22) - H. H. Melsen - Rev. Modern Phys. 23(2), 90 (1951).
 - (23) - J. H. Meal and S. R. Polo - J. Chem. Phys. 24(6), 1119 (1956); idem 24(6), 1126 (1956); S. R. Polo - J. Chem. Phys. 24(6), 1133 (1956).
 - (24) - L. Kristiansen and S. J. Cyin - J. Mol. Spectrosc. 11, 185 (1963).
 - (25) - R. S. McDowell - J. Chem. Phys. 43(2), 319 (1965).
 - (26) - W. F. Edgell and R. E. Moynihan - J. Chem. Phys. 27, 155 (1957)
 - (27) - idem , J. Chem. Phys. 45(4), 1205 (1966).
 - (28) - S. L. Gerhard and D. M. Dennison - Phys. Rev. 43, 197, (1963).
 - (29) - C. T. Lin , T. D. Z. Atvars and F. B. T. Pessine, J. Appl. Phys. 48, 1720 (1977).
 - (30) - C. T. Lin and T. D. Z. Atvars - J. Chem. Phys. 68, 4233 (1978).
 - (31) - R. V. Ambartsumyan, N. V. Chekalin , V. S. Doljnikov, V. S. Letokhov and E. A. Ryabov, Chem. Phys. Lett. 25, 515 (1974).
 - (32) - S. M. Freund and J. J. Ritter - Chem. Phys. Lett. 32, 255 (1975).
 - (33) - J. L. Lynd and S. D. Rockwood - J, Appl. Phys. 47, 595, (1 976).
 - (34) - J. H. Newton and W. B. Person - J. Chem. Phys. 64 7) , 3036 (1976).
 - (35) - B. B. Neto - Tese de Doutorado, Unicamp 1980 e referências contidas ali.
 - (36) - W. B. Person and J. H. Newton - J. Chem. Phys. 61, 1040, (1974).
 - (37) - W. B. Person and J. Overend - J. Chem. Phys. 66(4), 1442 (1977).
 - (38) - B. J. Krohn, W. B. Person and J. Overend - J. Chem. - Phys. 65(3), 969 (1976).
 - (39) - idem - J. Chem. Phys. 67(11), 5091 (1977).
 - (40) - W. G. Golden, D. A. Horner and J. Overend - J. Chem. - Phys. 68(3), 964 (1978).

- (41) - G. Zerbi - "Vibrational Spectroscopy - Modern Trends"
Edited by A. J. Barnes and W. J. Orville-Thomas, Elsevier Scientific Publishing Company, New York 1977, cap. 17.
- (42) - W. H. Fletcher- idem cap. 15.
- (43)- A. B. M. Bassi - Tese de Doutorado, Unicamp 1975.
- (44) - A. Muller and N. Mohan - idem (41), cap. 16.

C A P Í T U L O I V

RESULTADOS e DISCUSSÃO RELATIVOS ao ESTUDO EXPERIMENTAL da REAÇÃO FOTOQUÍMICA INDUZIDA PELO LASER de CO_2 da MISTURA GASOSA do SF_6 com H_2 a PRESSÃO ALTA e em PRESENÇA de UM SÓLIDO

Dentro do aspecto das reações fotoquímicas induzidas pelo laser de CO_2 , do SF_6 com o H_2 na fase gasosa e pressão alta, nós focalizamos como objetivos principais a identificação dos produtos de reação e a importância do sólido em pó no rendimento destes produtos. Para isto fizemos a opção de trabalhar com pressões altas, e deste modo sacrificamos a parte da seletividade isotópica da reação.

Para que possamos verificar a maneira de chegarmos aos objetivos propostos, vamos descrever cada um dos experimentos realizados, suas justificativas, bem como a análise qualitativa que permitiu a identificação dos produtos de reação. Na última parte deste capítulo iremos sumarizar os resultados das reações fotoquímicas realizadas e propor um mecanismo para esta reação, consistente com os produtos observados.

4.1 - Experimentos Realizados : Descrição e Identificação dos Produtos de Reação

Como em todos os experimentos usamos determinadas condições constantes, nós vamos sumariá-las para evitar repetições. Assim, a linha do laser utilizada em todos os experimentos foi a P(16) da banda $00^0_1-10^0_0$ do laser de CO_2 - que corresponde a frequência de $947,75 \text{ cm}^{-1}$ e que é ressonante com o modo normal ν_3 (F_{1u}) do SF_6 , que se refere ao estiramento assimétrico das ligações enxofre-fluor. O laser operou sempre com a frequência de repetição de pulsos de 2,2 Hz mas sua fluência variou e será especificada qualitativamente em cada experimento, já que em nenhum deles pode ser medida.

Experimento 1

Irradiou-se, por cinco minutos, uma mistura gasosa de SF_6 com H_2 , na proporção de 1:2,3 e com pressão total de 30 mmHg com o laser de CO_2 operando com fluência alta.

Observou-se neste experimento a formação de um depósito esbranquiçado e o aparecimento de uma luminescência amarela, na região central da cela de reação. Estas duas observações ocorriam logo após cada pulso do laser.

A amostra foi analisada antes e após a irradiação por espectroscopia na região do infravermelho e os espectros - estão na *Figura 4.1*. Na *Tabela 4.1* estão listadas as frequências de vibração observadas nos dois casos, bem como as atribuições feitas. A partir destes dados se pode concluir que os produtos de reação foram: SiF_4 (banda a 1028 cm^{-1}) (1), SOF_2 (bandas a $748,0$, $806,1$ e $1335,9\text{ cm}^{-1}$) (2) e SOF_4 ($1382,4\text{ cm}^{-1}$) (3). Caracterizou-se o SOF_4 apenas pela banda a $1382,4\text{ cm}^{-1}$ porém pode-se observar uma mudança de contorno da banda do SF_6 a $867,6\text{ cm}^{-1}$ (4) e também da banda a 748 cm^{-1} devida ao SOF_2 , que são bandas que ocorrem na sua região de absorção. O outro produto de reação, o enxofre sólido, foi identificado apenas pela sua cor amarelo-esbranquiçada, opaca e pela sua solubilidade em solventes apolares como o tetracloreto de carbono.

As duas espécies moleculares, SOF_2 e SOF_4 aparecem devido as reações de hidrólise e oxidação do SF_4 , respectivamente, enquanto que o SiF_4 se forma provavelmente pela reação do HF com o vidro da cela de irradiação, conforme mostraremos depois com mais detalhe. Este último produto demonstra que o vidro da cela de reação participa desta como um agente supressor de radicais fluor do meio reacional. Visando verificar quais outros reagentes podem aumentar o rendimento desta reação, nós adicionamos algumas substâncias sólidas, passíveis de serem fluoradas, ao meio reacional. Entre elas estão o titânio em pó, silício em pó, sílica gel e lã de vidro.

A escolha do titânio em pó como uma destas substâncias se deveu ao conhecimento que se tem do SF_6 como agente fluorante de metais e óxidos, conforme se mostrou no capítulo

TABELA 4.1 - Frequências de vibração na região do infravermelho obtidas para a mistura gasosa de SF_6 com H_2 na proporção de 1:2,3 e pressão total de 30 mmHg. A amostra foi irradiada com a linha P(16) do laser de CO_2 por cinco minutos.

Frequências ob- antes da irradiação após a irradiação servadas (cm^{-1})		
1820,0	-	$SiF_4 (v_1 + v_3)$
1714,3	$SF_6 (v_1 + v_3)$	$SF_6 (v_1 + v_3)$ $SOF_2 (v_1 + v_6)$
1580,0	$SF_6 (v_1 + v_2)$	$SF_6 (v_1 + v_2)$
1453,8	$SF_6 (v_2 + v_3)$	$SF_6 (v_2 + v_3)$
1382,4	$SF_6 (v_1 + v_4)$	$SOF_4 (v_1) e (v_2 + v_4)$
1335,9	-	$SOF_2 (v_1) e (v_1 + v_3)$
1251,2	$SF_6 (v_2 + v_4)$	$SF_6 (v_2 + v_4) e$
1180,0	-	$SiF_4 (v_1 + v_4)$
1140,0	$SF_6 (v_4 + v_5)$	$SF_6 (v_4 + v_5) e$ $SOF_2 (v_5 + v_6)$
1028,0	-	$SiF_4 (v_3) e (v_4 + v_5)$
990,0-982,4	$SF_6 (v_2 + v_6)$	$SF_6 (v_2 + v_6)$
947,4-927,0	$SF_6 (v_3)$	$SF_6 (v_3)$
867,6	$SF_6 (v_5 + v_6)$	$SF_6 (v_5 + v_6) e$ $SOF_4 (v_2)$
806,1	-	$SOF_2 (v_2)$
740,0	-	$SOF_2 (v_5)$
622,6	SF_6	SF_6
613,5	$SF_6 (v_4)$	$SF_6 (v_4)$

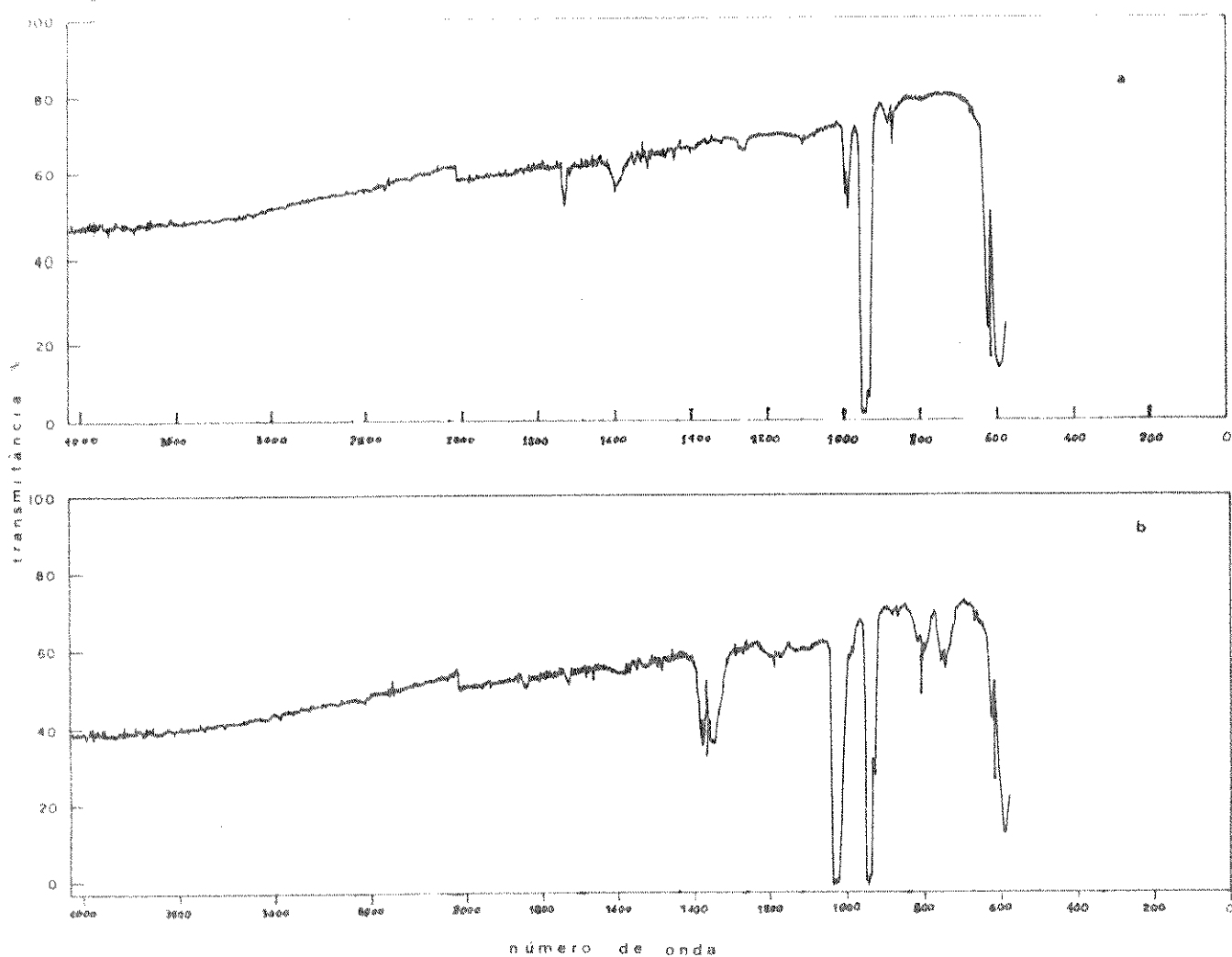


FIGURA 4.1 - Espectros infravermelhos obtidos antes (a) e após a irradiação (b) para a mistura de SF_6 e H_2 na proporção de 1:2,3 e pressão total de 30 mmHg. A amostra foi irradiada com a linha P(16), por cinco minutos, com o laser operando com fluência alta.

lo II e se pretendeu verificar se o mesmo ocorreria nestes experimentos. A escolha da lâ de vidro e da sílica gel visou verificar qual é a participação do tamanho das partículas nestes processos, bem como a contribuição do área superficial destas, já que esta propriedade é muito importante tanto nos processos catalíticos, quanto nos processos de controle cinético da reação. A explicação para a escolha do silício também é esta, com um adendo da sua importância nos processos de marcação em semicondutores. A descrição de cada uma dos experimentos realizados está dada a seguir.

Como se observou neste experimento, a reação se deu preferencialmente na região próxima da qual o feixe do laser foi focalizado, de modo que se procurou colocar os sólidos próximos a esta região.

Experimento 2

Irradiou-se duas amostras gasosa de SF_6 e H_2 , na proporção de 1:2 e pressão total de 10 mmHg, durante cinco minutos, com a linha P(16) do laser de CO_2 . Uma das amostras continha titânio em pó colocado na região próxima a qual incidu o foco do feixe do laser.

Obteve-se antes e após a irradiação espectros na região do infravermelho para as duas amostras e estes estão na *Figura 4.2* (sem titânio) e *Figura 4.3* (com titânio). As frequências observadas (cm^{-1}) e suas respectivas atribuições estão na *Tabela 4.2*.

Neste experimento, ao contrário do anterior, não se observou luminescência ou o aparecimento de enxofre sólido. Dois fatores podem ter contribuído para isto: a sintonização da linha do laser e o alinhamento ótico do espelho de reflexão parcial no ponto de fluência máxima e o efeito da pressão total da amostra, que neste caso foi menor. Os experimentos que serão discutidos a seguir mostram que a presença do enxofre sólido como um dos produtos da reação depende apenas da fluência do laser que modifica o mecanismo da reação. Pode-se concluir portanto, que a ausência do enxofre sólido nesta reação deveu ao problema de alinhamento ótico da cavidade do laser.

TABELA 4.2 - Frequências de vibração (em cm^{-1}) na região do infravermelho, obtidas para as amostras contendo SF_6 e H_2 e SF_6 , H_2 e Ti , preparadas com as substâncias gasosas formando uma mistura na proporção de 1:2 e pressão total de 10 mmHg. Os espectros foram obtidos para as amostras antes e após a irradiação, por 5 minutos, com o laser operando com fluência baixa.

frequências observadas	amostra sem titânio		amostra com titânio	
	antes da ir- radiação	após a irradiação	antes da irradiação	após a ir- radiação
1714,3	$\text{SF}_6(\nu_1 + \nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_1 + \nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_1 + \nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_1 + \nu_3)$
1580,0	$\text{SF}_6(\nu_1 + \nu_2)$	$\text{SF}_6(\nu_1 + \nu_2)$	$\text{SF}_6(\nu_1 + \nu_2)$	$\text{SF}_6(\nu_1 + \nu_2)$
1536,2	-	$\text{SOF}_2(\nu_2 + \nu_5)$	-	$\text{SOF}_2(\nu_2 + \nu_5)$
1382,4	-	$\text{SOF}_4(\nu_1 + \nu_4)$	-	-
1335,9	-	$\text{SOF}_2(\nu_1)$	-	$\text{SOF}_2(\nu_1)$
1251,2	$\text{SF}_6(\nu_2 + \nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_2 + \nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_2 + \nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_2 + \nu_4)$
1136,0	-	$\text{SOF}_2(\nu_2 + \nu_5)$	-	$\text{SO}_2\text{F}_2(\nu_1)$ $\text{SOF}_2(\nu_2 + \nu_5)$ SO_2F_2
1028,0	-	$\text{SiF}_4(\nu_3)$	-	$\text{SiF}_4(\nu_3)$
990,0-982,4	$\text{SF}_6(\nu_2 + \nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_2 + \nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_2 + \nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_2 + \nu_6)$
947,7-927,7	$\text{SF}_6(\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_3)$
867,6	$\text{SF}_6(\nu_5 + \nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_5 + \nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_5 + \nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_5 + \nu_6)$
806,1	-	$\text{SOF}_2(\nu_2)$	-	$\text{SOF}_2(\nu_2)$
760,0	-	$\text{SOF}_4(\nu_3)$	-	$\text{SO}_2\text{F}_2(2\nu_3)$
748,0	-	$\text{SOF}_2(\nu_5)$	-	$\text{SOF}_2(\nu_5)$
622,6	SF_6	SF_6	SF_6	SF_6
613,5	$\text{SF}_6'(\nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_4)$

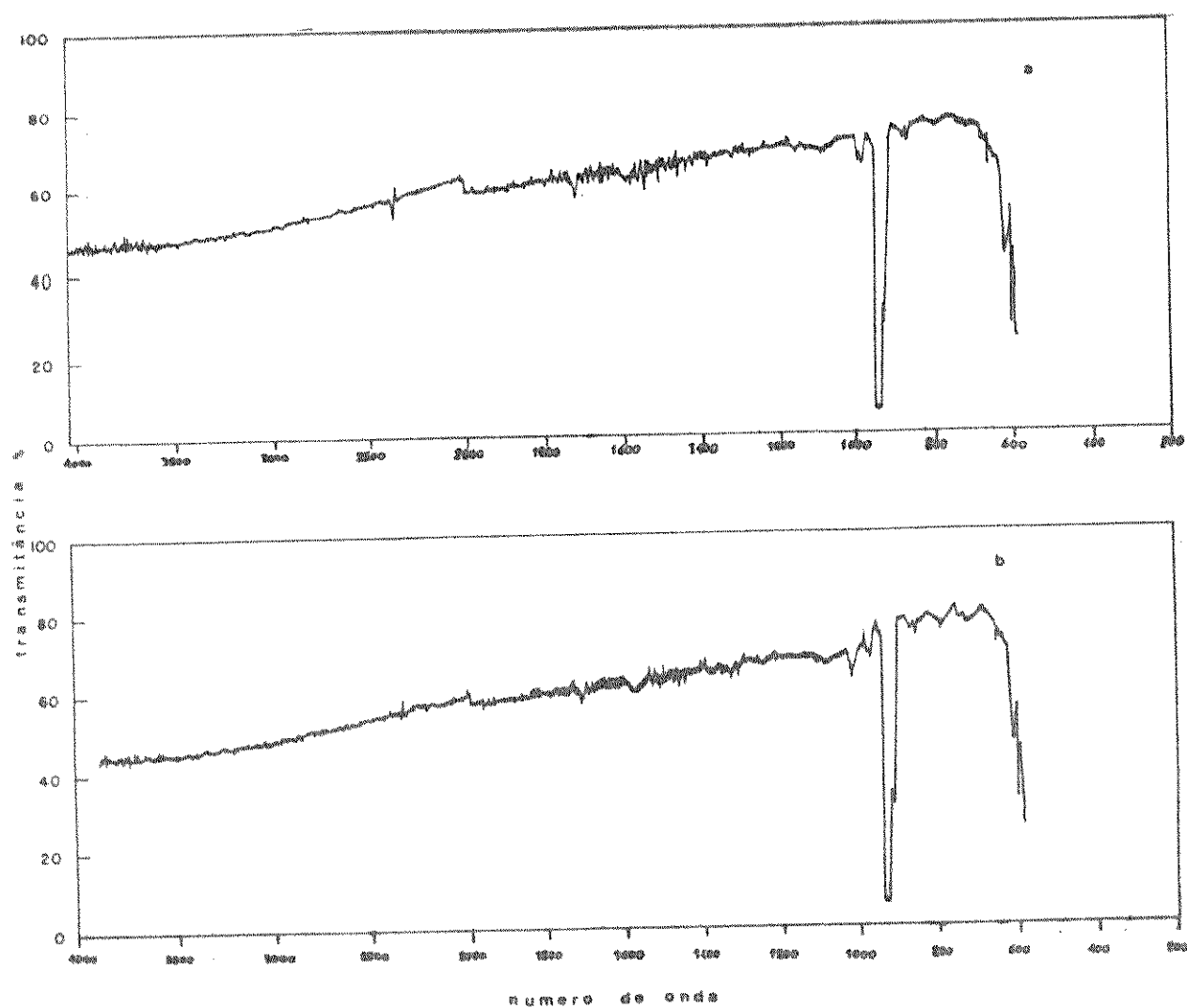


FIGURA 4.2 - Espectro infravermelho obtido para a amostra sem titânio, do SF_6 com H_2 , na proporção de 1:2 e pressão total de 10 mmHg, antes (a) e após a irradiação (b), por cinco minutos com a linha P(16) do laser de CO_2 , operando com fluência baixa.

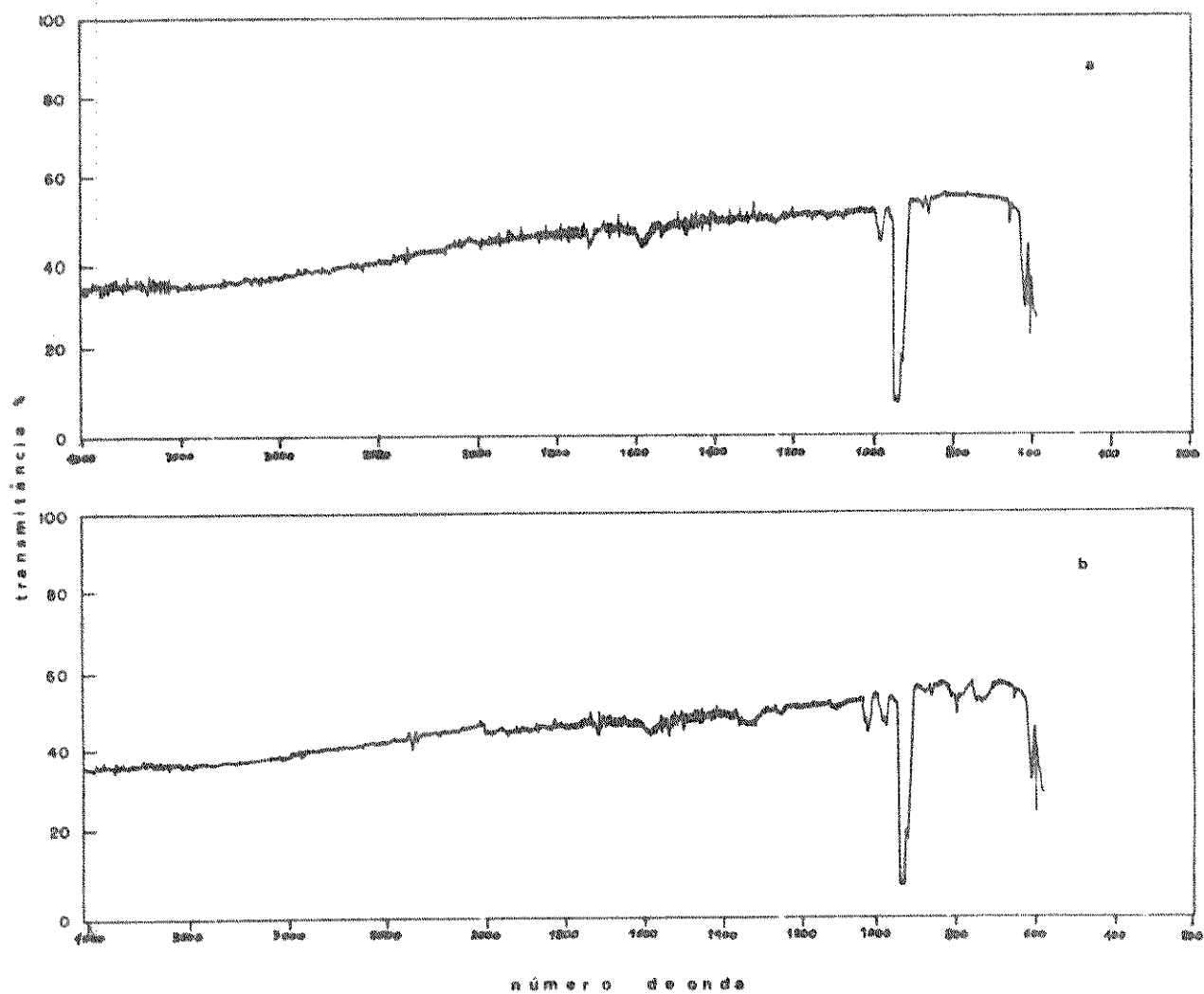


FIGURA 4.3 - Espectros infravermelhos obtidos para a amostra contendo titânio e formada pela mistura gasosa do SF_6 com H_2 , na proporção de 1:2 e pressão total de 10 mmHg, antes (a) e após a irradiação (b) com a linha P(16) do laser de CO_2 durante cinco minutos e operando com fluência baixa.

Analisando-se os espectros mostrados nas *Figuras 4.2 e 4.3* e os valores das frequências de vibração fornecidos na *Tabela 4.2*, observa-se que: 1- o rendimento da reação da amostra contendo titânio foi um pouco maior do que na outra amostra; 2- os produtos principais da reação foram identificados como sendo o SiF_4 pela absorção a 1028 cm^{-1} e o SOF_2 pelas absorções a $748,0$, $806,1$ e $1335,9\text{ cm}^{-1}$ (2) e o SOF_4 , em quantidade menor, caracterizado pelas bandas a $1382,4\text{ cm}^{-1}$ e pela troca de contorno da banda a $748,0\text{ cm}^{-1}$, do SOF_2 . Na amostra contendo titânio, ao invés do SOF_4 , observou-se o aparecimento do SO_2F_2 (5), caracterizado pelas bandas a $1251,2$ e $1136,0\text{ cm}^{-1}$, porém em pequena quantidade.

Não se pode detetar a presença de fluoretos de titânio, já que este está no estado sólido a temperatura ambiente. Devido a pouca quantidade deste produto, se é que ele se formou, concluiu-se que seria extremamente difícil analisá-lo por métodos de espectroscopia eletrônica, como por exemplo ESCA, ou mesmo por difração de raios-X. Devido a isto não se tentou analisar o sólido nestes experimentos, o mesmo se dando nos experimentos posteriores.

Experimento 3

Irradiou-se duas amostras formadas pela mistura gasosa do SF_6 com H_2 na proporção de 1:2 e pressão total de 20 mmHg, durante 10 minutos, com a linha P(16) do laser de CO_2 operando com fluência baixa. Uma das amostras continha titânio em pó colocado da mesma forma que anteriormente, na região da cela de irradiação onde se focalizou o feixe do laser.

Este experimento teve a finalidade de mostrar a influência da fluência na formação dos produtos de reação. Durante a irradiação das amostras, com o laser operando nas condições acima, não se observou a emissão de luminescência visível e nem a formação do enxofre sólido. Os espectros das amostras com e sem titânio estão nas *Figuras 4.4 e 4.5*, respectivamente. As atribuições e as frequências observadas nestes espectros estão na *Tabela 4.3*.

Pode-se observar, nos espectros obtidos, que na amostra contendo titânio não houve uma reação perceptível,

TABELA 4.3 - Frequências de vibração (cm^{-1}) na região do infravermelho obtidas para as amostras preparadas com SF_6 e H_2 na fase gasosa, na proporção de 1:2 e pressão total de 20 mmHg. Uma das amostras continha titânio em pó. As amostras foram irradiadas por dez minutos com a linha P(16) do laser de CO_2 operando com fluência baixa.

frequências observadas	amostra sem titânio		amostra com titânio	
	antes da ir-radiação	após a ir-radiação	antes da irradiação	após a ir-radiação
1714,3	$\text{SF}_6(\nu_1 + \nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_1 + \nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_1 + \nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_1 + \nu_3)$
1580,0	$\text{SF}_6(\nu_1 + \nu_2)$	$\text{SF}_6(\nu_1 + \nu_2)$	$\text{SF}_6(\nu_1 + \nu_2)$	$\text{SF}_6(\nu_1 + \nu_2)$
1502,0	-	$\text{SO}_2\text{F}_2(\nu_6)$	-	-
1251,2	$\text{SF}_6(\nu_2 + \nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_2 + \nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_2 + \nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_2 + \nu_4)$
	/	$\text{SO}_2\text{F}_2(\nu_1)$		
1100,0	-	$\text{SO}_2\text{F}_2(\nu_2 + \nu_4)$	-	-
990,0-982,4	$\text{SF}_6(\nu_2 + \nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_2 + \nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_2 + \nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_2 + \nu_6)$
947,7-927,7	$\text{SF}_6(\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_3)$
885,0	-	$\text{SO}_2\text{F}_2(\nu_3)$	-	-
867,6	$\text{SF}_6(\nu_5 + \nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_5 + \nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_5 + \nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_5 + \nu_6)$
830,0	-	$\text{SO}_2\text{F}_2(\nu_2)$	-	-
806,1	-	$\text{SOF}_2(\nu_2)$	-	-
740,0-710,0	-	$\text{SOF}_2(\nu_5)$	-	-
622,6	SF_6	SF_6	SF_6	SF_6
613,5	$\text{SF}_6(\nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_4)$

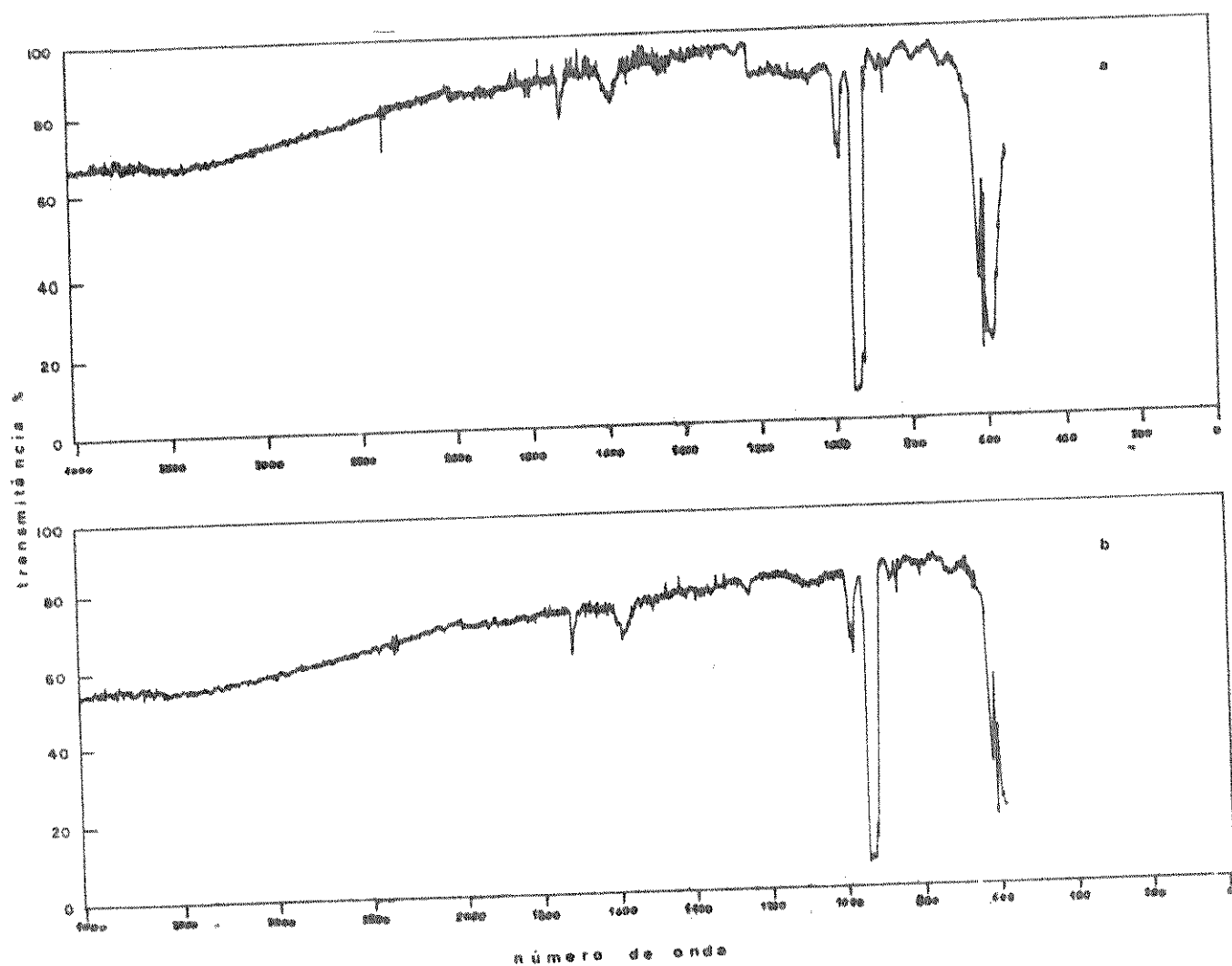


FIGURA 4.4 - Espectros infravermelho obtidos para a amostra sem titânio, preparada com SF_6 e H_2 , na proporção de 1:2 e pressão total de 20 mmHg, antes (a) e após a irradiação (b), por dez minutos, com a linha P(16) do laser de CO_2 , operando com fluência baixa.

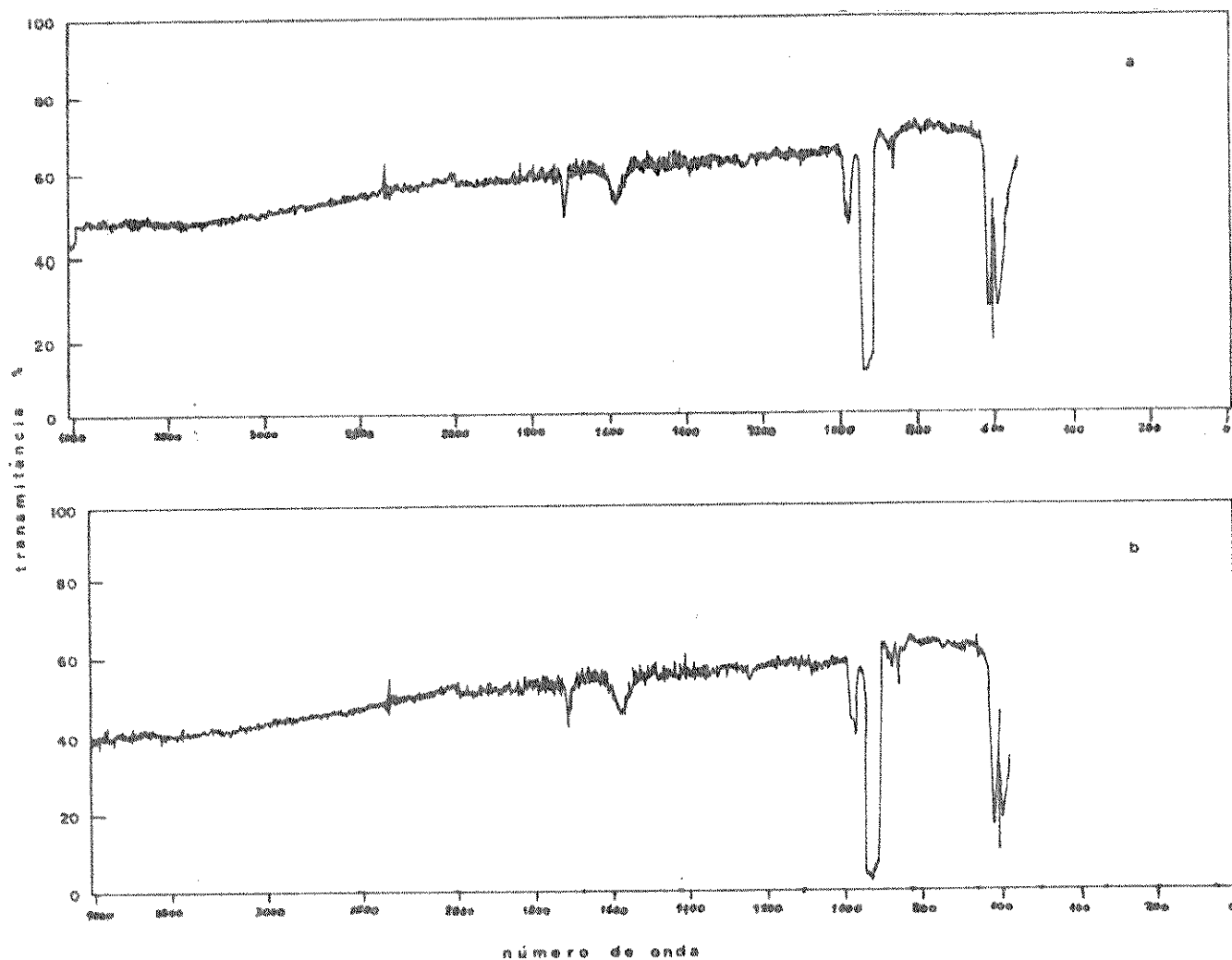


FIGURA 4.5 - Espectros infravermelho obtidos para a amostra com titânio, preparada com SF_6 e H_2 na proporção de - 1:2 e pressão total de 20 mmHg, antes (a) e após a irradiação (b), por dez minutos, com a linha P(16) do laser de CO_2 , operando com fluência baixa.

quer pela ausência de bandas de absorção novas, quer pela troca pequena nas intensidades das bandas de absorção atribuídas ao SF_6 . Na amostra sem titânio a reação ocorreu em uma extensão maior, mas não se pode identificar o SiF_4 , que é um dos produtos de reação, obtido nas reações anteriores. Os produtos formados parecem ser principalmente o SOF_2 (2), devido a hidrólise do SF_4 formado na dissociação e o SO_2F_2 (5), resultante da oxidação do SF_4 ou hidrólise do SOF_4 . Esta oxidação pode ser devida a presença de oxigênio devido a vazamento na cela de irradiação, conforme foi notado por outros autores (11).

Deste experimento pode-se concluir que a fluência do laser determina o aparecimento do enxofre sólido na reação e também controla a extensão desta, podendo-se afirmar que existe um limite mínimo abaixo do qual a velocidade da reação é muito lenta, como foi o caso deste último experimento. Existe também, um outro limite de fluência, que vou chamar de máxima, acima da qual ocorre o aparecimento do enxofre sólido, que é um dos produtos de decomposição do SF_6 em descargas elétricas de energia alta.

A inexistência da reação química na amostra contendo titânio nos leva a acreditar que este serviu para facilitar a recombinação dos radicais formados, impedindo desta forma que estes chegassem a superfície do vidro e reagissem. Isto deve representar ainda que a região onde a reação se efetiva é aquela próxima a região focal, significando que o ataque ao vidro se dá pelas espécies contendo uma certa quantidade mínima de energia interna (eletrônica ou vibracional), sendo uma destas espécies provavelmente o HF^+ (excitado vibracionalmente) e que já foi observado por outros autores. Esta proposição será comprovado em outros experimentos, que mostram que se a superfície do vidro próxima a região focal estiver recoberta, haverá uma inibição da reação e portanto uma diminuição do seu rendimento.

Experimento 4

Irradiou-se, durante cinco minutos, duas misturas de SF_6 com H_2 , uma delas contendo titânio em pó, preparadas na

proporção de 1:2,6 e pressão total de 28 mmHg, com a linha P(16) do laser de CO_2 operando com fluência alta.

Não se observou emissão de luminescência visível em nenhuma das amostras durante a irradiação e nem a formação de enxofre sólido. O espectro infravermelho da amostra sem titânio está na *Figura 4.6* e o da amostra contendo titânio está na *Figura 4.7*. As atribuições e os valores das frequências (em cm^{-1}) das bandas observadas estão na *Tabela 4.4*.

Pode-se notar nos espectros obtidos que a amostra contendo titânio apresentou um rendimento menor na reação do que a amostra que não o contém. Esta observação pode ser feita tanto pela diminuição menor das intensidades das bandas devidas ao SF_6 (4), quanto pelo aumento menor das bandas devidas aos produtos. A *Figura 4.8* mostra as bandas de absorção com expansão de ordenada na região entre $1600\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ das duas amostras irradiadas, evidenciando desta forma a diferença no rendimento da reação.

Pode-se notar em relação aos produtos de reação que na amostra sem o titânio os produtos formados em quantidade maior foram o SiF_4 (1) e o SOF_2 (2), além do SOF_4 (3) identificado pelas bandas a $1382,4$ e $754,0\text{ cm}^{-1}$. O produto de reação na amostra contendo titânio foi exclusivamente o SOF_2 , não podendo ser identificado o SOF_4 , SO_2F_2 ou o SiF_4 .

Dos experimentos contendo titânio se pode concluir que sua presença na região focal da cela de irradiação inibe o ataque do HF ao vidro, o que impede que os radicais fluor formados pela dissociação do SF_6 , sejam retirados do meio reacional através da formação de outra espécie fluorada (SiF_4) que não seja o próprio SF_6 , regenerado pela recombinação dos radicais formados.

Se nós pretendemos uma retirada rápida dos radicais formados, através da produção eficiente de espécies fluoradas, nos parece necessário evitar a presença de substâncias metálicas em pó no interior da cela de irradiação. Escolhemos então outros sólidos que podem, em princípio, serem fluorados, e que além disso apresentam outros interesses, como já discutimos.

TABELA 4.4 - Frequências de vibração (em cm^{-1}) na região do infravermelho e suas atribuições para as misturas de SF_6 com H_2 e SF_6 com H_2 e Ti preparadas na proporção de 1:2,6 e pressão total de 28 mmHg. As amostras foram irradiadas com a linha P(16) do laser De CO_2 , por cinco minutos, operando com fluência alta.

frequências observadas	amostra sem titânio		amostra com titânio	
	antes da ir- radiação	após a ir- radiação	antes da irradiação	após a ir- radiação
1714,3	$\text{SF}_6(\nu_1 + \nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_1 + \nu_3)$ $\text{SOF}_2(\nu_1 + \nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_1 + \nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_1 + \nu_3)$ $\text{SOF}_2(\nu_1 + \nu_6)$
1580,0	$\text{SF}_6(\nu_1 + \nu_2)$	$\text{SF}_6(\nu_1 + \nu_2)$	$\text{SF}_6(\nu_1 + \nu_2)$	$\text{SF}_6(\nu_1 + \nu_2)$
1550-1536,0	-	$\text{SOF}_2(\nu_2 + \nu_5)$	-	$\text{SOF}_2(\nu_2 + \nu_5)$
1382,4	$\text{SF}_6(\nu_1 + \nu_4)$	$\text{SOF}_4(\nu_2 + \nu_4)$ $e(\nu_1)$	-	-
1335,9	-	$\text{SOF}_2(\nu_1 + \nu_3)$ $e(\nu_1)$	-	$\text{SOF}_2(\nu_1)$ $e(\nu_1 + \nu_3)$
1251,2	$\text{SF}_6(\nu_2 + \nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_2 + \nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_2 + \nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_2 + \nu_4)$
1130,0	$\text{SF}_6(\nu_4 + \nu_5)$	$\text{SF}_6(\nu_4 + \nu_5)$ $\text{SOF}_2(\nu_5 + \nu_6)$ $e(\nu_4 + \nu_5)$	$\text{SF}_6(\nu_4 + \nu_5)$	$\text{SF}_6(\nu_4 + \nu_5)$ $\text{SOF}_2(\nu_5 + \nu_6)$ $e(\nu_4 + \nu_5)$
1028,0	-	$\text{SiF}_4(\nu_3)$	-	$\text{SiF}_4(\nu_3)$
990,0-982,4	$\text{SF}_6(\nu_2 + \nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_2 + \nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_2 + \nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_2 + \nu_6)$
947,7-927,7	$\text{SF}_6(\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_3)$
867,6	$\text{SF}_6(\nu_5 + \nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_5 + \nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_5 + \nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_5 + \nu_6)$
806,1	-	$\text{SOF}_2(\nu_2)$	-	$\text{SOF}_2(\nu_2)$
754,0	-	$\text{SOF}_4(\nu_3)$	-	-
748,0	-	$\text{SOF}_2(\nu_5)$	-	$\text{SOF}_2(\nu_5)$
622,6	SF_6	SF_6	SF_6	SF_6
613,5	$\text{SF}_6(\nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_4)$

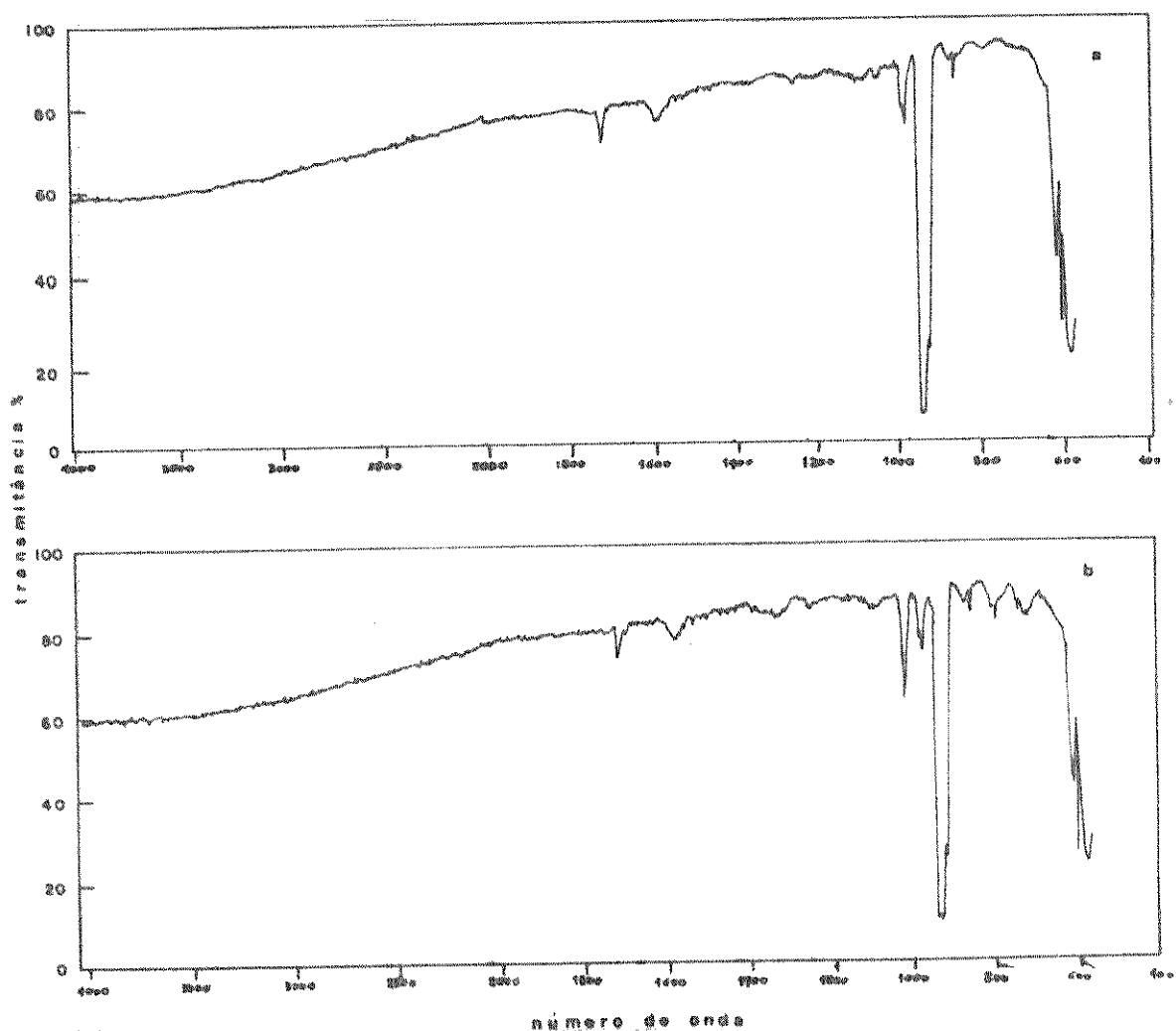


FIGURA 4.6 - Espectro infravermelho da amostra contendo SF_6 e H_2 na proporção de 1:2,6 e pressão total de 28 mmHg, antes (a) e após a irradiação (b) com a linha P(16) do laser de CO_2 , operando com fluência alta. O tempo de irradiação foi de cinco minutos.

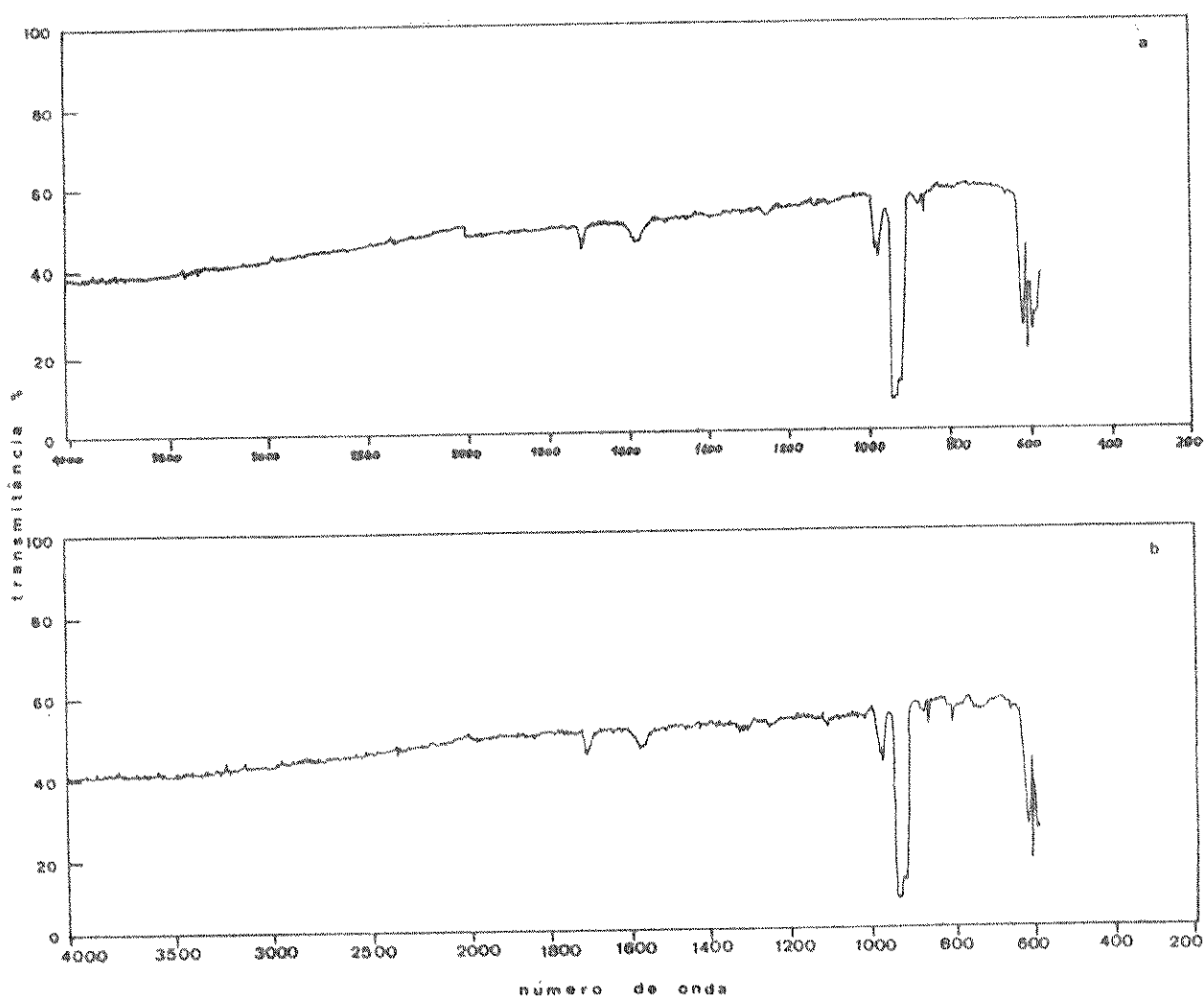


FIGURA 4.7 - Espectro infravermelho da amostra contendo SF_6 e H_2 na proporção de 1:2,6 e pressão de 28 mmHg, - contendo titânio em pó, antes (a) e após a irradiação (b) com a linha P(16) do laser de CO_2 , operando com fluência alta. O tempo de irradiação foi de cinco minutos.

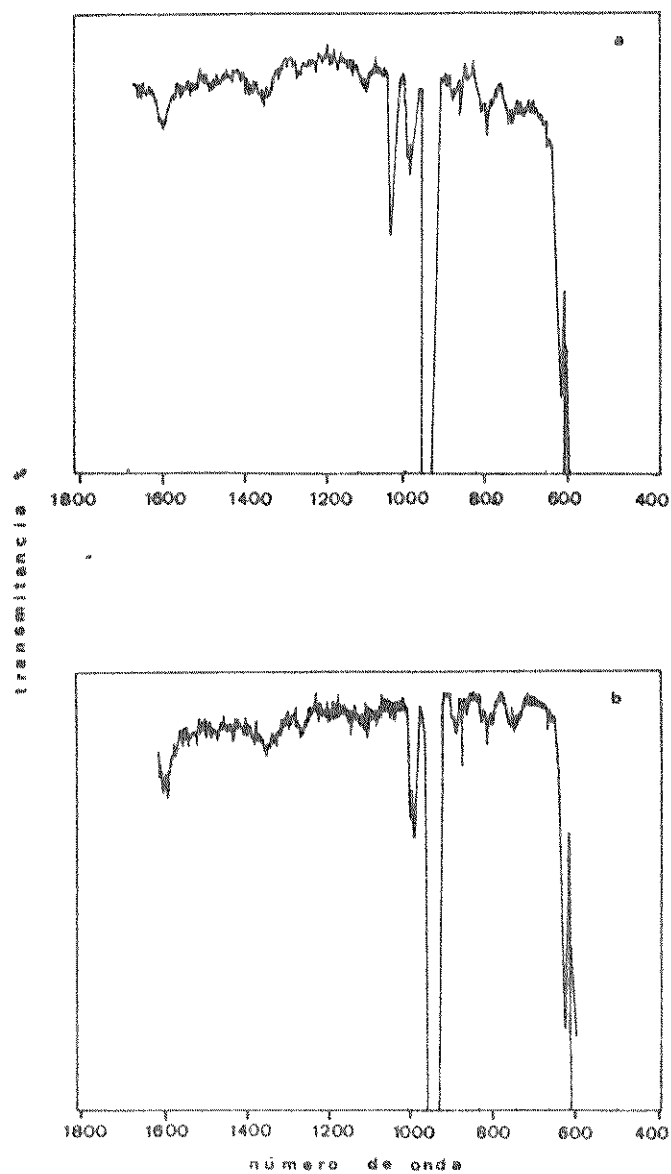


FIGURA 4.8 - Espectros infravermelhos das amostras irradiadas do SF_6 com H_2 na proporção de 1:2,6 e pressão total de 28 mmHg, sem (a) e contendo titânio (b).

Experimento 5

Irradiou-se duas amostras de SF_6 com H_2 , na proporção de 1:2,6 e pressão total de 28 mmHg, com a linha P(16) do laser de CO_2 . Uma das amostras continha silício em pó.

Observou-se durante a irradiação uma luminescência visível, violeta, na amostra contendo silício. Esta luminescência era muito intensa e ocupava uma região muito grande da cela, e era seguida por uma onda de choque que se espalhava por toda a cela levantando o pó de silício, que terminou por recobrir as janelas e impedir que a irradiação se realizasse pelo tempo de cinco minutos, como nos outros experimentos. O tempo máximo de irradiação conseguido nesta amostra foi de 3 minutos e meio e serviu como tempo base de irradiação da amostra sem silício. O fato das janelas terem se tornado opacas a irradiação obrigou a transferência da amostra irradiada para outra cela de mesma dimensão, mas selada com janelas de NaCl para que se pudesse realizar a análise por espectroscopia na região do infravermelho.

Os espectros da amostra sem silício antes e após a irradiação estão na *Figura 4.9* e na *Figura 4.10* estão os espectros da amostra contendo silício antes da irradiação, tirado com a cela contendo janelas de irtran IV e após a irradiação, tirado com a cela contendo janelas de NaCl. Como estes dois tipos de janelas tem coeficientes de transmissão diferentes da radiação infravermelha, não se pode comparar o rendimento da reação nesta amostra, baseado na troca de intensidades das bandas de absorção devidas ao SF_6 , de modo que a nossa análise irá se prender apenas ao aparecimento de bandas de absorção novas.

No espectro da amostra sem silício nós pudemos identificar as espécies SiF_4 (1), SOF_2 (2) e SOF_4 (3), conforme as atribuições de frequências dadas na *Tabela 4.5*.

Na amostra contendo silício, observa-se antes da irradiação, o aparecimento de algumas bandas que inexistem na amostra sem silício. Como estas bandas desaparecem pela transferência da amostra gasosa para a outra cela, após a irradiação - concluímos que estas não eram devidas a nenhuma espécie gasosa nova que aparecia no meio reacional. Estas bandas poderiam -

TABELA 4.5 - Frequências de vibração (em cm^{-1}) na região do infravermelho, e suas atribuições, obtidas para as amostras dos SF_6 e H_2 , sem e com silício, com a proporção de 1:2,6 e pressão total de 28 mmHg. As frequências foram obtidas para a amostra antes e após a irradiação com a linha P(16) do laser de CO_2 .

amostra sem silício		amostra com silício		
frequências observadas	antes da ir-radiação	após a ir-radiação	antes da irradiação	após a ir-radiação
1714,3	$SF_6(\nu_1 + \nu_3)$	$SF_6(\nu_1 + \nu_3)$ $SOF_2(\nu_1 + \nu_6)$	$SF_6(\nu_1 + \nu_3)$	$SF_6(\nu_1 + \nu_3)$
1580,0	$SF_6(\nu_1 + \nu_2)$	$SF_6(\nu_1 + \nu_2)$	$SF_6(\nu_1 + \nu_2)$	$SF_6(\nu_1 + \nu_2)$
1550,0	-	SOF_2	-	SOF_2
1536,2	-	$SOF_2(\nu_2 + \nu_5)$	-	$SOF_2(\nu_2 + \nu_5)$
1502,0	-	SOF_4	-	SOF_4
1480,0	-	$SOF_2(2\nu_5)$	-	$SOF_2(2\nu_5)$
1453,8	$SF_6(\nu_3 + \nu_5)$	$SF_6(\nu_3 + \nu_5)$	$SF_6(\nu_3 + \nu_5)$	$SF_6(\nu_3 + \nu_5)$
1382,4	-	$SOF_4(\nu_1)$ e $(\nu_2 + \nu_4)$	silício sólido.	$SOF_4(\nu_2 + \nu_4)$ (ν_1)
1335,9	-	$SOF_2(\nu_1)$ e $(\nu_1 + \nu_3)$	-	$SOF_2(\nu_1)$ e $(\nu_1 + \nu_3)$
1300,0	-	-	silício sólido	-
1251,2	$SF_6(\nu_2 + \nu_4)$	$SF_6(\nu_2 + \nu_4)$	$SF_6(\nu_2 + \nu_4)$	$SF_6(\nu_2 + \nu_4)$
1180,0	-	$SiF_4(\nu_1 + \nu_4)$	silício sólido	-
1100,0	-	$SOF_2(\nu_5 + \nu_6)$ e $(\nu_4 + \nu_5)$	silício sólido	$SOF_2(\nu_5 + \nu_6)$ e $(\nu_4 + \nu_5)$
1028,0	-	$SiF_4(\nu_3)$	-	-
990,0-982,4	$SF_6(\nu_2 + \nu_6)$	$SF_6(\nu_2 + \nu_6)$	$SF_6(\nu_2 + \nu_6)$	$SF_6(\nu_2 + \nu_6)$
947,7-927,7	$SF_6(\nu_3)$	$SF_6(\nu_3)$	$SF_6(\nu_3)$	$SF_6(\nu_3)$
867,6	$SF_6(\nu_5 + \nu_6)$	$SF_6(\nu_5 + \nu_6)$	$SF_6(\nu_5 + \nu_6)$	$SF_6(\nu_5 + \nu_6)$
840,0	-	-	silício sólido	-
806,1	-	$SOF_2(\nu_2)$	-	$SOF_2(\nu_2)$
740, --760,0	-	SOF_2 e SOF_4	-	SOF_2 e SOF_4
622,6-613,5	SF_6	SF_6	SF_6	SF_6

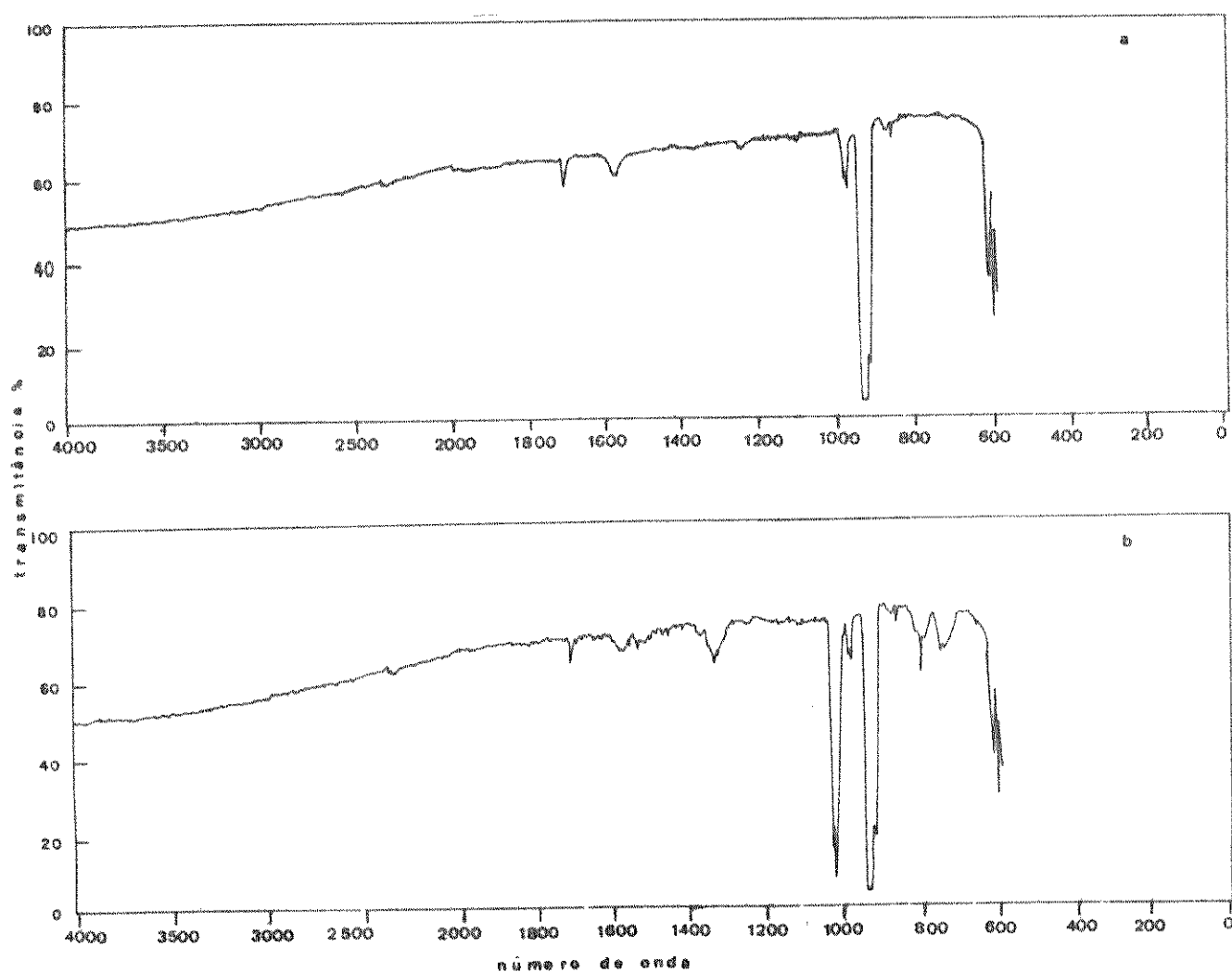


FIGURA 4.9 - Espectro infravermelho da mistura gasosa do SF_6 com H_2 na proporção de 1:2,6 e pressão total de 28 mmHg, antes (a) e após a irradiação (b), por três minutos e meio com a linha P(16) do laser de CO_2 .

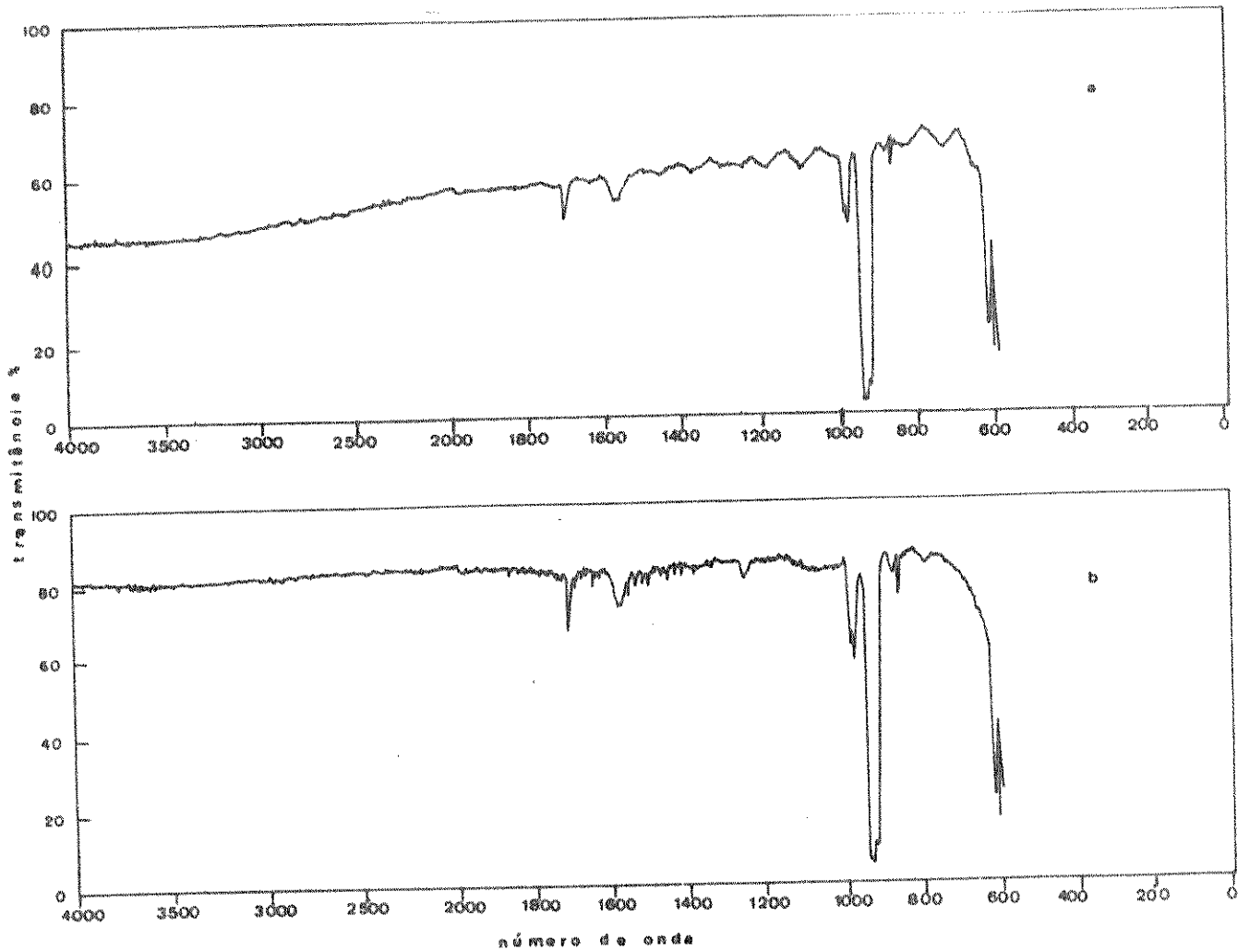


FIGURA 4.10 - Espectro infravermelho da mistura gasosa do SF_6 com H_2 na proporção de 1:2,6 e pressão total de 28 mmHg, contendo silício em pó, antes (a) e após a irradiação, por três minutos e meio, com a linha P(16) do laser de CO_2 .

ser devidas a dois fatores: espécies adsorvidas na superfície do sólido ou espalhamento da luz pela superfície. Para tentar verificar qual a causa mais provável destas, nós tiramos um espectro infravermelho da cela contendo silício sob vácuo, de modo que uma parte do pó interceptasse o caminho ótico da luz dentro da cela. Este espectro está na *Figura 4.11*, podendo-se observar na região de comprimentos de onda menores as mesmas bandas obtidas no espectro contendo o gás. Pode-se concluir portanto, que estas eram devidas ao espalhamento da luz na superfície do sólido.

Observou-se, como produto de reação da amostra contendo silício apenas o SOF_2 , não se notando a presença do SiF_4 . Estas observações permitem novamente a conclusão de que as espécies sólidas não são fluoradas neste tipo de experimento e que se nós recobrirmos a superfície do vidro na região próxima ao foco, o rendimento da reação diminui.

Experimento 6

Devido ao insucesso de se conseguir fluorar os sólidos usados através destas reações e devido a reação eficiente de ataque ao vidro formando SiF_4 , nas reações onde estes estavam ausentes, resolveu-se trabalhar com sílica gel para cromatografia, que se constitui em um óxido de silício analogamente ao vidro.

Irradiou-se, portanto, durante cinco minutos, duas misturas gasosas de SF_6 com H_2 preparadas na proporção de 1:2,6 e pressão total de 28 mmHg, com a linha P(16) do laser de CO_2 , operando com fluência baixa.

Não se observou durante a irradiação destas amostras nenhuma luninescência visível, porém na amostra contendo sílica gel ocorreu a formação de uma onda de choque que espalhou longitudinalmente a sílica. A característica fundamental deste espalhamento é que este não foi aleatório, mas apresentava máximos e mínimos separados por uma distância constante. A separação entre dois máximos sucessivos foi medida com uma régua e foi da ordem de 0,4 cm. Esta característica do espalhamento do sólido mostra que a onda de choque deve ter uma distância entre os seus máximos de amplitude desta ordem de gran-

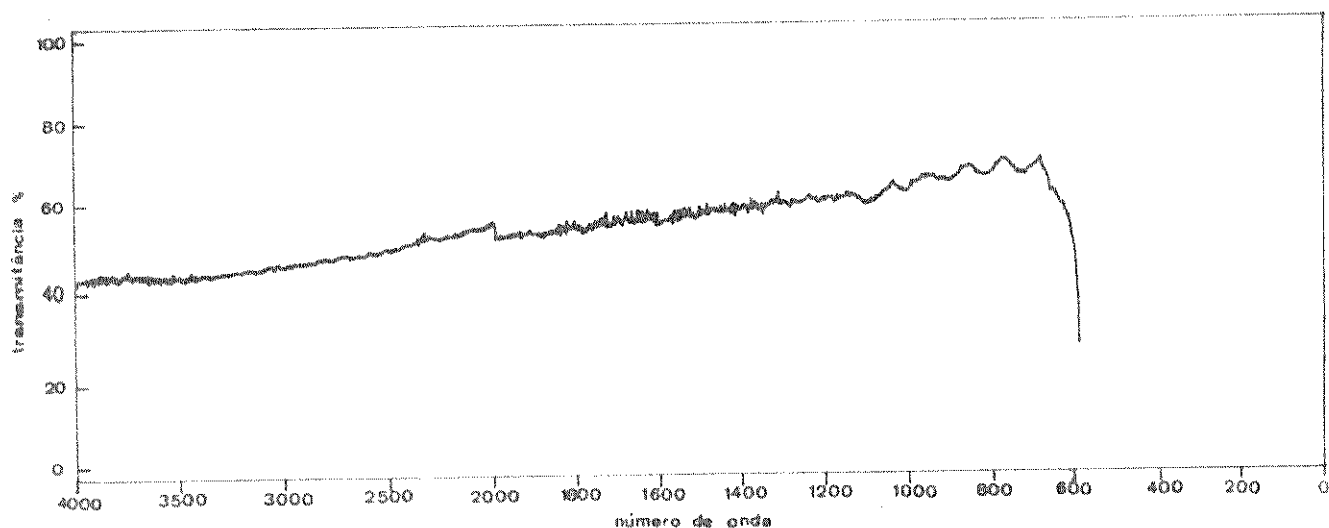


FIGURA 4.11 - Espectro infravermelho obtido na cela de irradiação contendo silício sob vácuo, evidenciando as bandas de absorção na região de números de onda menores.

deza.

A *Figura 4.12* mostra os espectros antes e após a irradiação da amostra sem sílica gel e a *Figura 4.13* mostra os mesmos para a amostra contendo este sólido. Na *Tabela 4.6* estão os comprimentos de onda (em cm^{-1}) das frequências observadas, bem como suas atribuições.

Através destas figuras pode-se observar que os produtos da reação da amostra sem sílica gel foram o SOF_4 (3) e o SOF_2 (2), porém esta reação ocorre numa extensão pequena.

Nos espectros da amostra contendo sílica gel pode-se observar que o mesmo antes da irradiação apresenta bandas de absorção que inexistem nos espectros sem o sólido. Da mesma maneira que no experimento com silício, restou a dúvida sobre a que se atribuir estas bandas de absorção. Para verificar se era devido a espalhamento da luz pelo sólido obtivemos um espectro, que está na *Figura 4.14*, para a cela de irradiação com o sólido sob vácuo, podendo-se concluir então que estas eram devidas a este espalhamento (6,7). Nota-se no espectro infravermelho da amostra irradiada que algumas destas bandas caem na mesma região das absorções de algumas das moléculas identificadas nos outros experimentos e com isto ficou difícil as nossas atribuições. Um fato, entretanto é claro, algumas destas bandas aumentam um pouco de intensidade e mudam seus contornos, representando com isto a participação dos produtos de reação nas absorções destas regiões. Ocorre ainda uma diminuição pequena nas intensidades das bandas devidas ao SF_6 .

A comparação entre o experimento com e sem a sílica gel fica difícil, então, devido a dificuldade em se determinar os produtos de reação da amostra contendo o sólido. Pode-se concluir, entretanto, que o rendimento das duas reações foi pequeno, o que pode ser atribuído a fluência baixa do laser.

Para se comparar melhor este experimento com os outros obtidos com fluência alta, este foi repetido nestas condições.

TABELA 4.6 - Frequências de vibração na região do infravermelho (em cm^{-1}) das misturas gasosas do SF_6 com H_2 e SF_6 com H_2 e sílica gel, preparadas na proporção de 1:2,6 e pressão total de 28 mmHg e obtidas antes e após a irradiação com a linha P(16) do laser de CO_2 , durante cinco minutos, operando com fluência baixa.

amostra com sílica		amostra com sílica gel		
gel				
frequências observadas	antes da ir-radiação	após a ir-radiação	antes da irradiação	após a ir-radiação
1714,3	$\text{SF}_6(\nu_1+\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_1+\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_1+\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_1+\nu_3)$
1583,2	$\text{SF}_6(\nu_1+\nu_2)$	$\text{SF}_6(\nu_1+\nu_2)$	$\text{SF}_6(\nu_1+\nu_2)$	$\text{SF}_6(\nu_1+\nu_2)$
1502,0	-	SOF_4	-	-
1382,4	-	$\text{SOF}_4(\nu_1)$ e $(\nu_2+\nu_4)$	sílica gel	sílica gel
1335,9	-	$\text{SOF}_2(\nu_1)$ e $(\nu_1+\nu_3)$	-	-
1251,2	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_4)$ e $\text{SOF}_4(2\nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_4)$
1180,0	-	-	sílica gel	sílica gel
1140,0	-	$\text{SOF}_2(\nu_5+\nu_6)$	sílica gel	sílica gel
1090,0	-	-	sílica gel	sílica gel
1018,7	-	-	sílica gel	sílica gel
990,0-982,4	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_6)$
947,7-927,7	$\text{SF}_6(\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_3)$
867,6	$\text{SF}_6(\nu_5+\nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_5+\nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_5+\nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_5+\nu_6)$
830,0	-	$\text{SOF}_4(\nu_2)$	sílica gel	sílica gel
806,1	-	$\text{SOF}_2(\nu_2)$	-	-
760,0-740,0	-	$\text{SOF}_4(\nu_3)$ e $\text{SOF}_2(\nu_5)$	sílica gel	sílica gel
622,6	SF_6	SF_6	SF_6	SF_6
613,5	$\text{SF}_6(\nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_4)$

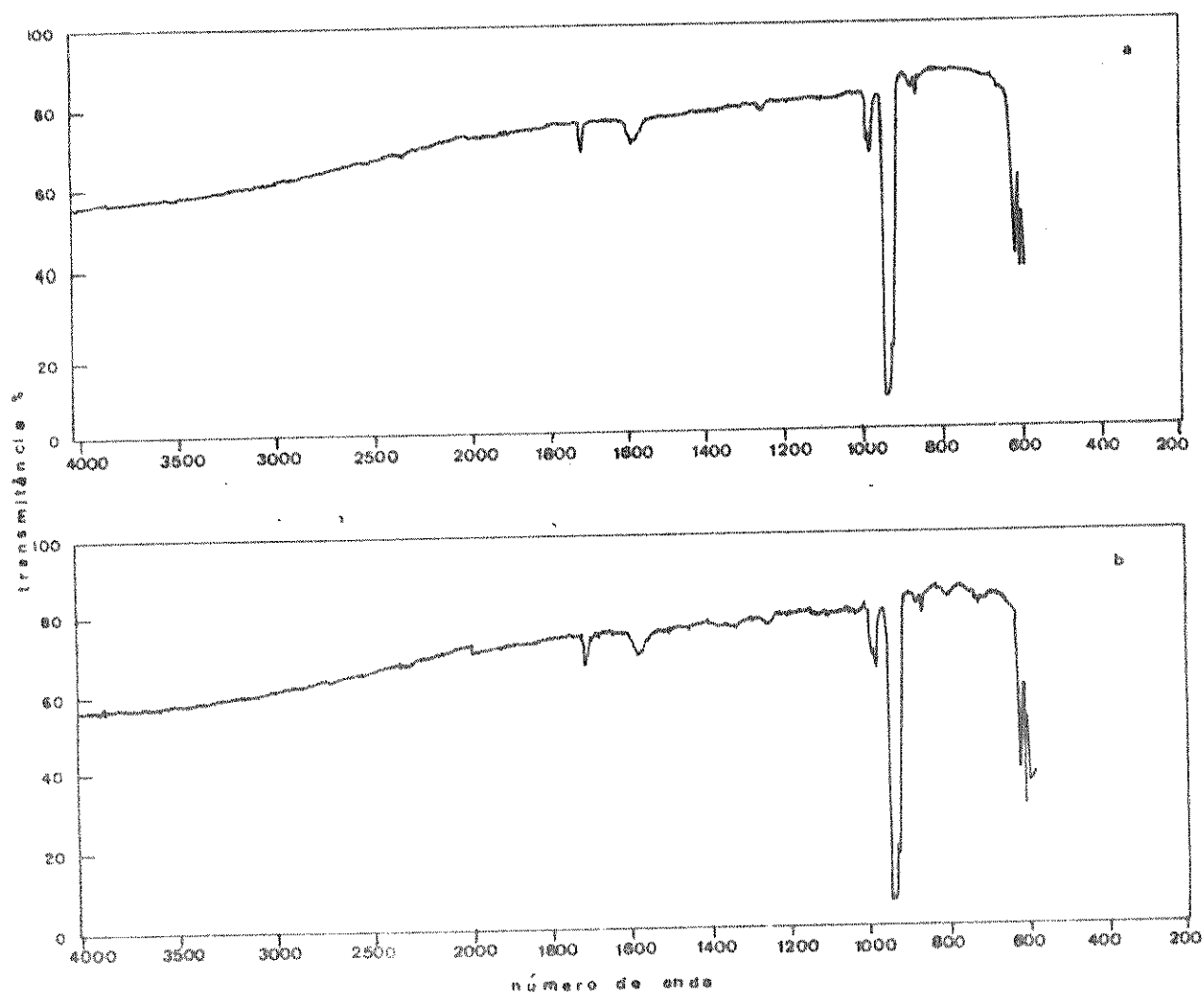


FIGURA 4.12 - Espectro de absorção na região do infravermelho da mistura gasosa de SF_6 com H_2 , na proporção de 1:2,6 e pressão total de 28 mmHg, antes (a) e após a irradiação (b), por cinco minutos, com a linha P(16) do laser de CO_2 operando com fluência baixa.

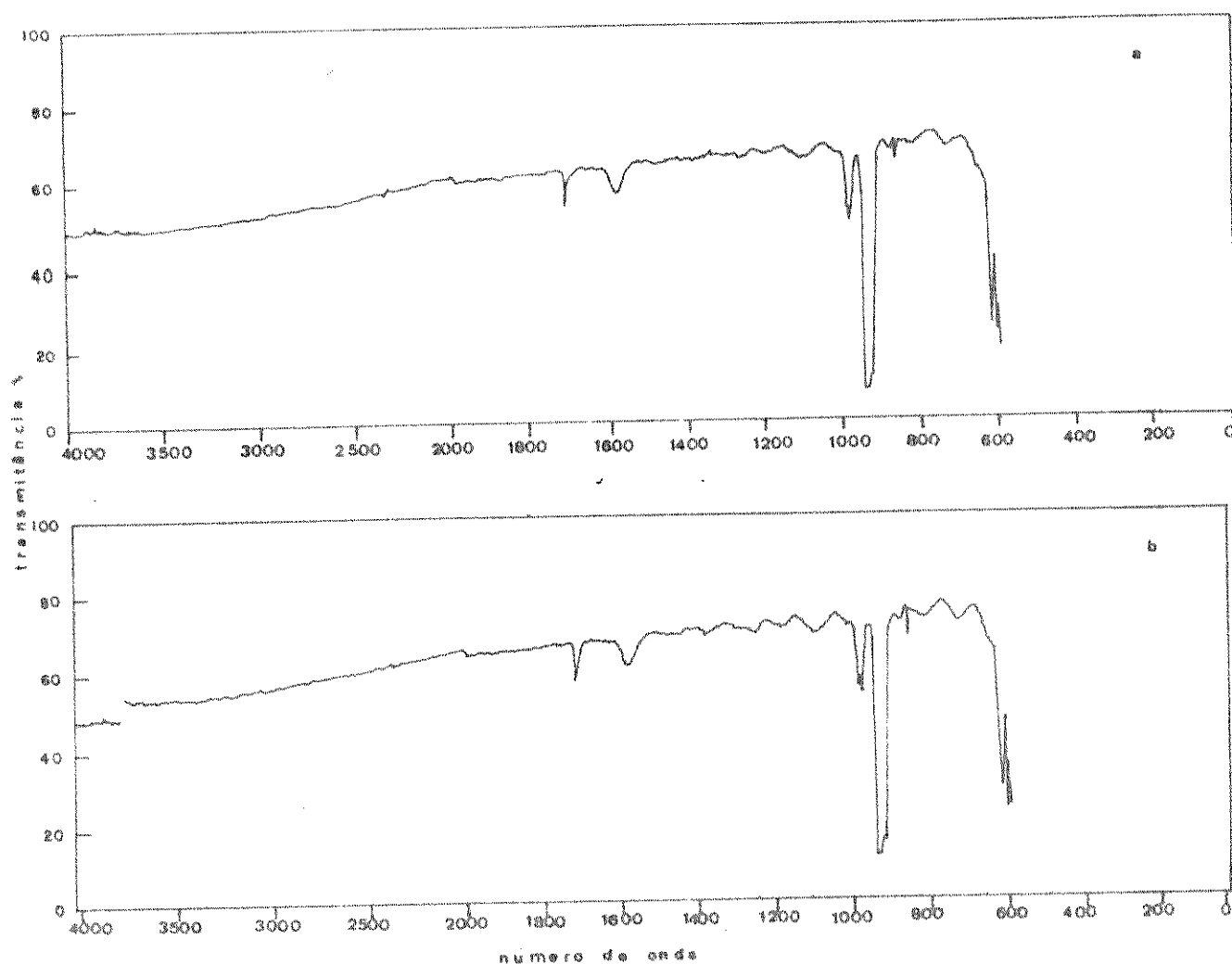


FIGURA 4.13 - Espectro de absorção na região do infravermelho da mistura gasosa do SF_6 com H_2 na proporção de 1:2,6 e pressão total de 28 mmHg, contendo sílica gel, antes (a) e após a irradiação (b) com a linha P(16) do laser de CO_2 , operando com fluência baixa.

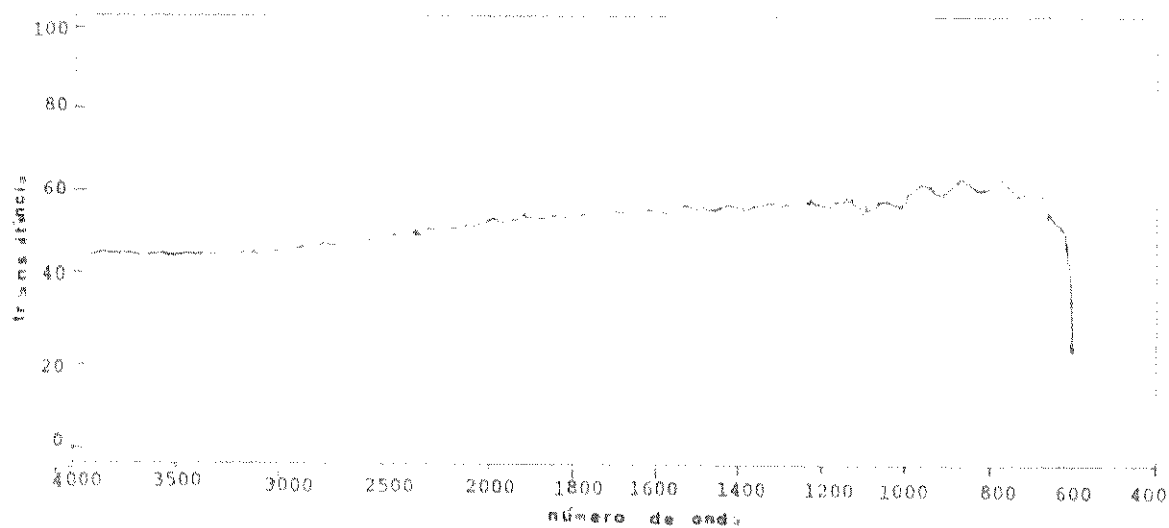


FIGURA 4.14 - Espectro de absorção na região do infravermelho da cela de irradiação contendo sílica gel sob vácuo.

Experimento 7

Irradiou-se, por cinco minutos, duas amostras preparadas com a mistura gasosa do SF_6 com o H_2 , mas mesmas condições do experimento 6. Uma das amostras continha sílica gel para cromatografia. As amostras foram irradiadas com a linha P(16) do laser de CO_2 operando com fluência alta.

Não se observou nestes experimentos nenhuma luminescência visível durante a irradiação, porém na amostra contendo sílica gel ocorreu o mesmo tipo de espalhamento desta que no experimento anterior.

A *Figura 4.15* mostra os espectros da amostra sem sílica gel e a *Figura 4.16* mostra os mesmos para a amostra contendo este sólido. Na *Tabela 4.7* estão os valores dos comprimentos de onda observados, bem como as atribuições feitas para estas frequências.

Neste experimento se observa que o espectro infravermelho da amostra contendo sílica gel apresenta, mesmo antes da irradiação, certas bandas de absorção análogas as da *figura 4.14*, que foram atribuídas a reflexão da luz pela superfície do sólido. As intensidades destas bandas de absorção, bem como os seus contornos, praticamente não mudaram com a irradiação, mostrando desta forma que, se a reação ocorreu, o fez com uma extensão muito pequena.

Na amostra sem sílica gel o rendimento da reação foi menor e pode-se identificar como produtos de reação o SiF_4 ($1028,0 \text{ cm}^{-1}$) (1), SOF_2 ($748,0$, $806,1$ e $1335,9 \text{ cm}^{-1}$) (2) e o SOF_4 ($1382,4 \text{ cm}^{-1}$) (3).

Usou-se, também, neste experimento, a espectrometria de massa, como técnica de análise dos produtos de reação. Os espectros das amostras irradiadas estão na *Figura 4.17* e os valores das relações m/e observadas e suas intensidades relativas estão na *Tabela 4.8*. Através destas se pode identificar na amostra sem sílica gel as espécies SiF_4 , SOF_2 e SF_6 , enquanto que na amostra contendo sílica gel identificou-se apenas os picos da fragmentação do SF_6 . Estes produtos de reação identificados estão de acordo com os obtidos por espectroscopia na região do infravermelho, com exceção da espécie SOF_4 , identificada anteriormente na amostra sem sílica gel.

TABELA 4.7 - Frequências de vibração na região do infravermelho (em cm^{-1}) das misturas gasosas do SF_6 com H_2 e SF_6 com H_2 e sílica gel, preparadas na proporção de - 1:2,6 e pressão total de 28 mmHg. As frequências foram obtidas para as amostras antes e após a irradiação, por cinco minutos, com a linha P(16) do laser de CO_2 , operando com fluência alta.

amostra sem sílica gel		amostra com sílica gel		
frequências observadas	antes da ir-radiação	após a ir-radiação	antes da irradiação	após a ir-radiação
1840,0	-	-	sílica gel	sílica gel
1714,3	$\text{SF}_6(\nu_1+\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_1+\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_1+\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_1+\nu_3)$
1632,3	-	$\text{SOF}_2(2\nu_2)$	-	-
1583,2	$\text{SF}_6(\nu_1+\nu_2)$	$\text{SF}_6(\nu_1+\nu_2)$	$\text{SF}_6(\nu_1+\nu_2)$	$\text{SF}_6(\nu_1+\nu_2)$
1536,2	-	$\text{SOF}_2(\nu_2+\nu_5)$	-	-
1480,0	-	$\text{SOF}_2(2\nu_5)$	sílica gel	sílica gel
1453,8	$\text{SF}_6(\nu_3+\nu_5)$	$\text{SF}_6(\nu_3+\nu_5)$	$\text{SF}_6(\nu_3+\nu_5)$	$\text{SF}_6(\nu_3+\nu_5)$
1382,4	-	$\text{SOF}_4(\nu_1)$ e	sílica gel	sílica gel
	-	$(\nu_2+\nu_4)$		
1335,9	-	$\text{SOF}_2(\nu_1)$ e	-	-
		$(\nu_2+\nu_3)$		
1286,7	-	-	sílica gel	sílica gel
1252,1	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_4)$
1190,0	-	-	sílica gel	sílica gel
1090,0	-	-	sílica gel	sílica gel
1028,0	-	$\text{SiF}_4(\nu_3)$	sílica gel	sílica gel
990,0-982,4	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_6)$
947,7-927,7	$\text{SF}_6(\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_3)$
867,7	$\text{SF}_6(\nu_5+\nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_5+\nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_5+\nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_5+\nu_6)$
820,0	-	-	sílica gel	sílica gel
806,1	-	$\text{SOF}_2(\nu_2)$	-	-
752,7-743,1	-	$\text{SOF}_2(\nu_5)$ e	sílica gel	sílica gel
		$\text{SOF}_4(\nu_3)$		
622,6	SF_6	SF_6	SF_6	SF_6
613,5	$\text{SF}_6(\nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_4)$

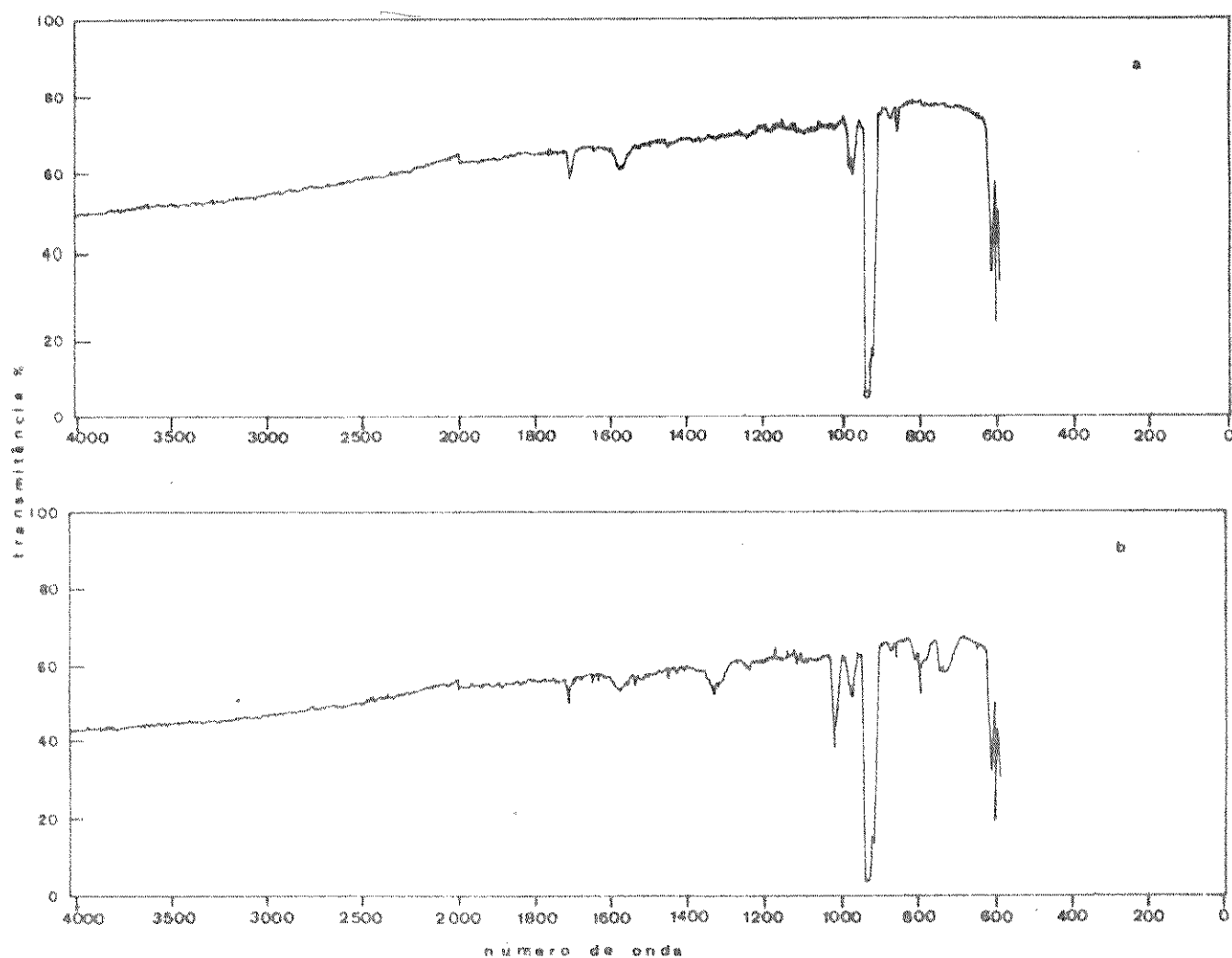


FIGURA 4.15 - Espectro de absorção na região do infravermelho da mistura gasosa do SF_6 com H_2 preparada na proporção de 1:2,6 e pressão total de 28 mmHg, antes (a) e após a irradiação (b) com a linha P(16) do laser de CO_2 , por cinco minutos, operando com fluência baixa.

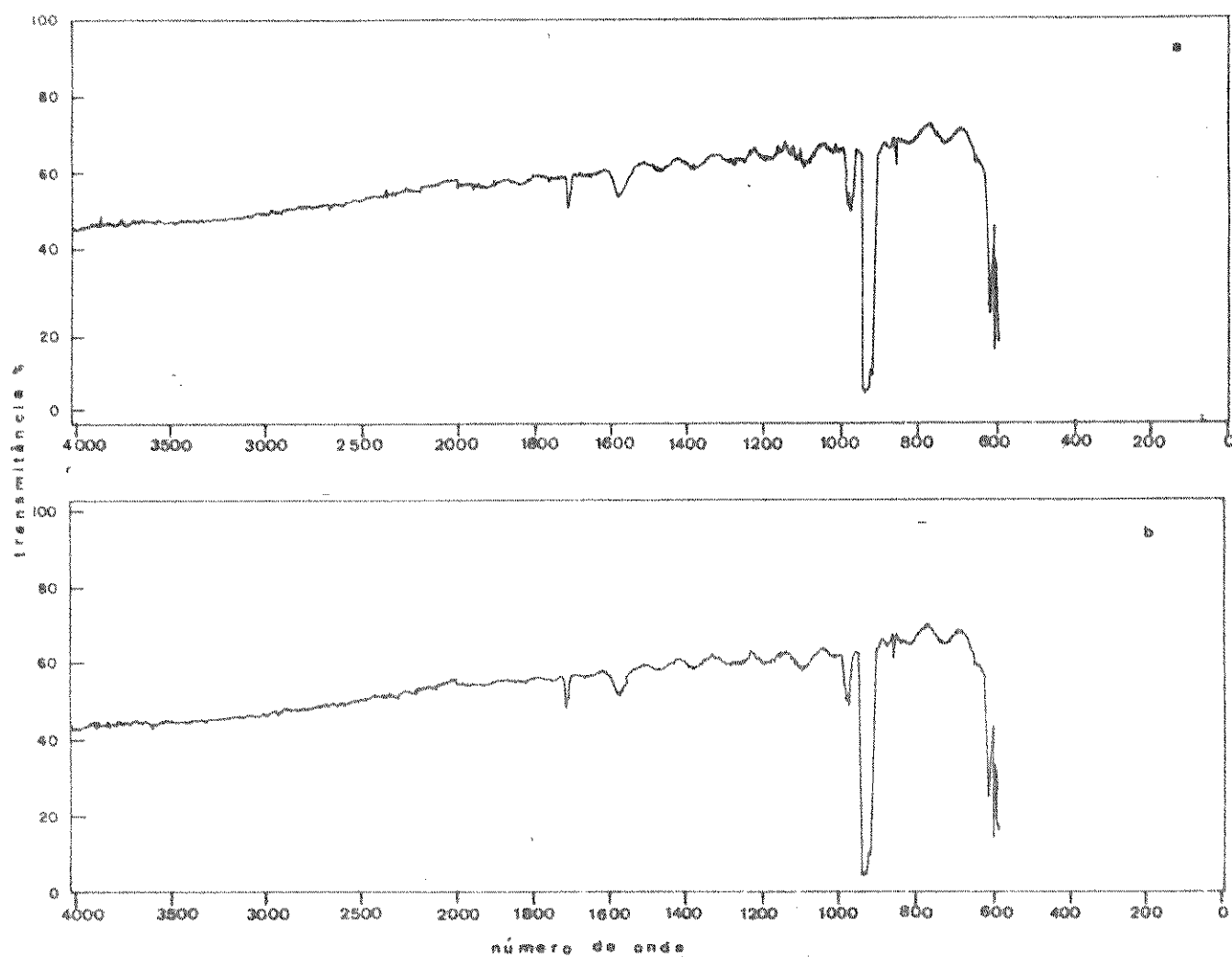


FIGURA 4.16 - Espectro de absorção na região do infravermelho da mistura gasosa de SF_6 com H_2 preparada na proporção de 1:2,6 e pressão total de 28 mmHg, contendo sílica gel, antes (a) e após a irradiação (b), com a linha P(16) do laser de CO_2 , por cinco minutos, operando com fluência baixa.

TABELA 4.8 - Picos de massa observados nas misturas de SF_6 e H_2 e SF_6 e H_2 e Sílica irradiadas com o laser de CO_2

m/e observada na atribuição amostra sem sílica		m/e observada na atribuição amostra com sílica	
14	N_2	1	H_2
16	O	2	H_2
17		3	
18	H_2O	17	H_2O
19	F	18	
27	-	19	F
28	N_2	32	S, O_2
29	N_2	41	
31		43	
43,5		44	CO_2
41		51	SF
44	CO_2	54	
50		55	
51	^{32}SF	57	
63		89	$^{32}SF_3$
65		91	$^{34}SF_3$
69		108	$^{32}SF_4$
70	SF_2	110	$^{34}SF_4$
74		126	
76		127	$^{32}SF_5$
89	$^{32}SF_3$	129	$^{34}SF_5$
91	$^{34}SF_3$		
105	SOF_3		
108	$^{32}SF_4$		
126			
127	$^{32}SF_5$		
129	$^{24}SF_5$		

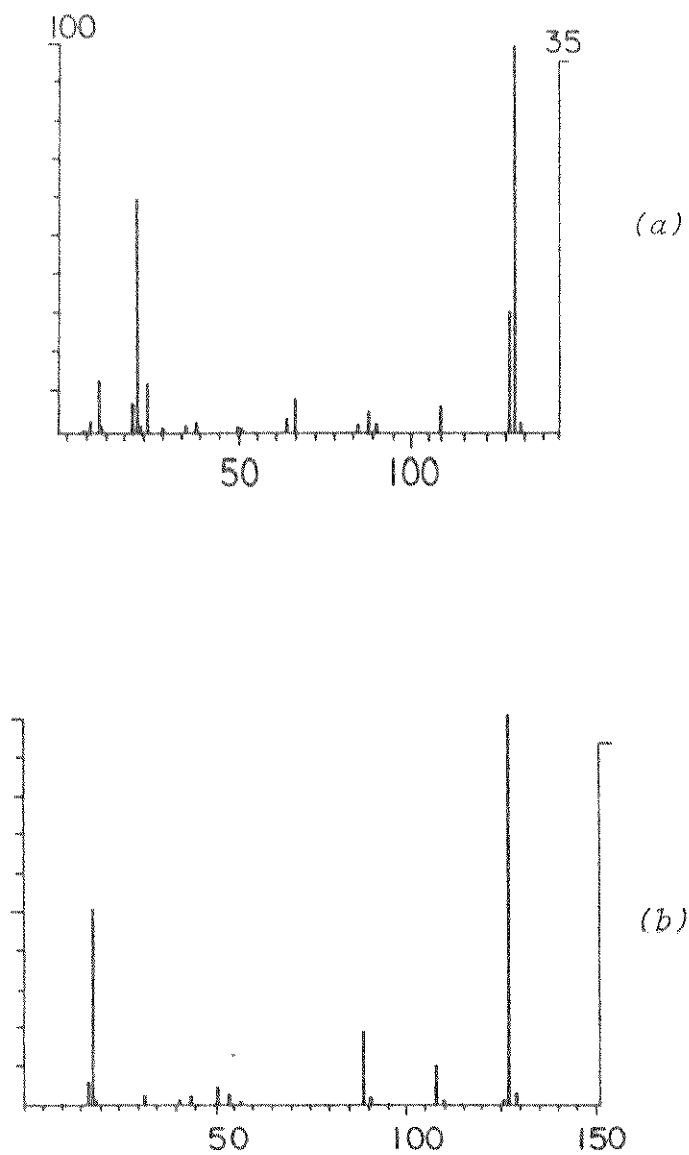


FIGURA 4.17 - Espectros de massa das misturas irradiadas do SF_6 com H_2 sem (a) e com sílica gel (b).

Quando este experimento é comparado com o anterior pode-se observar na amostra sem sílica gel que o rendimento da reação é controlado pela fluência do laser, sendo maior para fluências maiores. Das amostras contendo sílica gel se pode concluir novamente, que a presença do sílica, na região próxima a região focal, desativa os radicais formados e facilita a recombinação, impedindo desta forma que a reação apresente em bom rendimento. É importante que se frize a observação que mesmo óxidos não são fluorados nestes experimentos ao contrário das reações térmicas. Iremos discutir posteriormente, no capítulo , um modelo para estas reações, levando em consideração este efeito de desativação dos radicais formados pelos sólidos.

O último teste a ser feito nesta parte experimental do trabalho constituiu na substituição da sílica gel por lã de vidro. O objetivo deste teste foi o de se tentar aproximar as características do sólido colocado às características da superfície do vidro da cela de reação, visando a criação de um mecanismo de competição onde o efeito predominante fosse o do tipo de superfície. Estes experimentos com fluência baixa e alta estão na discussão a seguir.

Experimento 8

Irradiou-se, por cinco minutos, duas amostras de SF_6 com H_2 na proporção de 1:2,6 e pressão total de 28 mmHg, com a linha P(16) do laser de CO_2 operando com fluência baixa. Uma das amostras continha lã de vidro colocada na região da cela próxima da qual se focalizou o feixe do laser.

Observou-se durante a irradiação na amostra contendo lã de vidro uma luminescência amarela ao longo do eixo da cela, descontínua e parecendo ser provocada pela interação do feixe do laser com as partículas de lã de vidro que foram arrastadas pela onda de choque.

A *Figura 4.18* mostra os espectros antes e após a irradiação da amostra sem lã de vidro e a *Figura 4.19* mostra os mesmos para a amostra contendo este sólido. As frequências das bandas de absorção observadas e suas atribuições estão na *Tabela 4.9*.

TABELA 4.9 - *Frequências de vibração na região do infravermelho (em cm^{-1}) das misturas gasosas do SF_6 com H_2 e SF_6 com H_2 e lâ de vidro, preparadas na proporção de 1:2,6 e pressão total de 28 mmHg. A frequências foram obtidas para as amostras antes e após a irradiação, por cinco minutos, com a linha P(16) do laser de CO_2 , operando com fluência baixa.*

amostra sem lâ de vidro		amostra com lâ de vidro	
frequências antes da ir- observadas	após a ir- radiação	antes da ir- radiação	após a ir- radiação
1714,3	$\text{SF}_6(\nu_1+\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_1+\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_1+\nu_3)$
1640,0-30,0	-	-	lâ de vidro
1583,2	$\text{SF}_6(\nu_1+\nu_2)$	$\text{SF}_6(\nu_1+\nu_2)$	$\text{SF}_6(\nu_1+\nu_2)$
1453,8	$\text{SF}_6(\nu_3+\nu_5)$	$\text{SF}_6(\nu_3+\nu_5)$	$\text{SF}_6(\nu_3+\nu_5)$
1382,4	-	$\text{SOF}_4(\nu_1)$ e $(\nu_2+\nu_4)$	$\text{SOF}_4(\nu_1)$ $(\nu_2+\nu_4)$
1335,9	-	$\text{SOF}_2(\nu_1)$ e $(\nu_1+\nu_3)$	-
1251,1	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_4)$ e $\text{SOF}_4(2\nu_8)$	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_4)$ e $\text{SOF}_4(2\nu_8)$
1090,0	-	-	lâ de vidro
1030,0	-	$\text{SOF}_2(\nu_5+\nu_6)$	-
1010,0	-	-	lâ de vidro
990,0-982,4	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_6)$
947,7-927,7	$\text{SF}_6(\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_3)$
867,6	$\text{SF}_6(\nu_5+\nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_5+\nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_5+\nu_6)$
820,0-780,0	-	$\text{SOF}_2(\nu_2)$ e $\text{SOF}_4(\nu_2)$	lâ de vidro
740,0-720,0	-	$\text{SOF}_2(\nu_5)$ e $\text{SOF}_4(\nu_3)$	lâ de vidro
622,3	SF_6	SF_6	SF_6
613,5	$\text{SF}_6(\nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_4)$

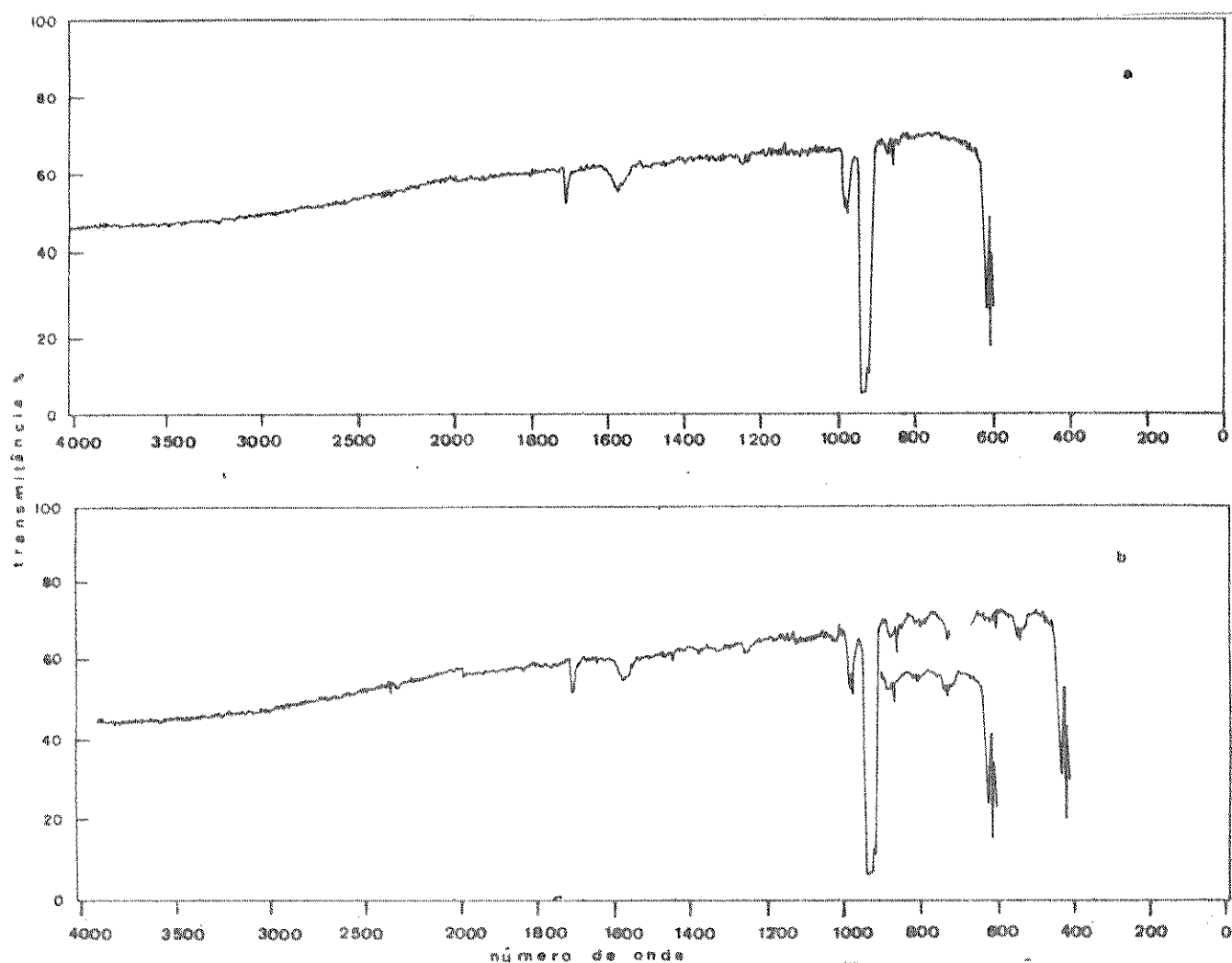


FIGURA 4.18 - Espectro de absorção na região do infravermelho da mistura gasosa do SF_6 com H_2 , preparada na proporção de 1:2,6 e pressão total de 28 mmHg, antes (a) e após a irradiação (b), com a linha P(16) do laser de CO_2 , durante cinco minutos, operando com fluência baixa.

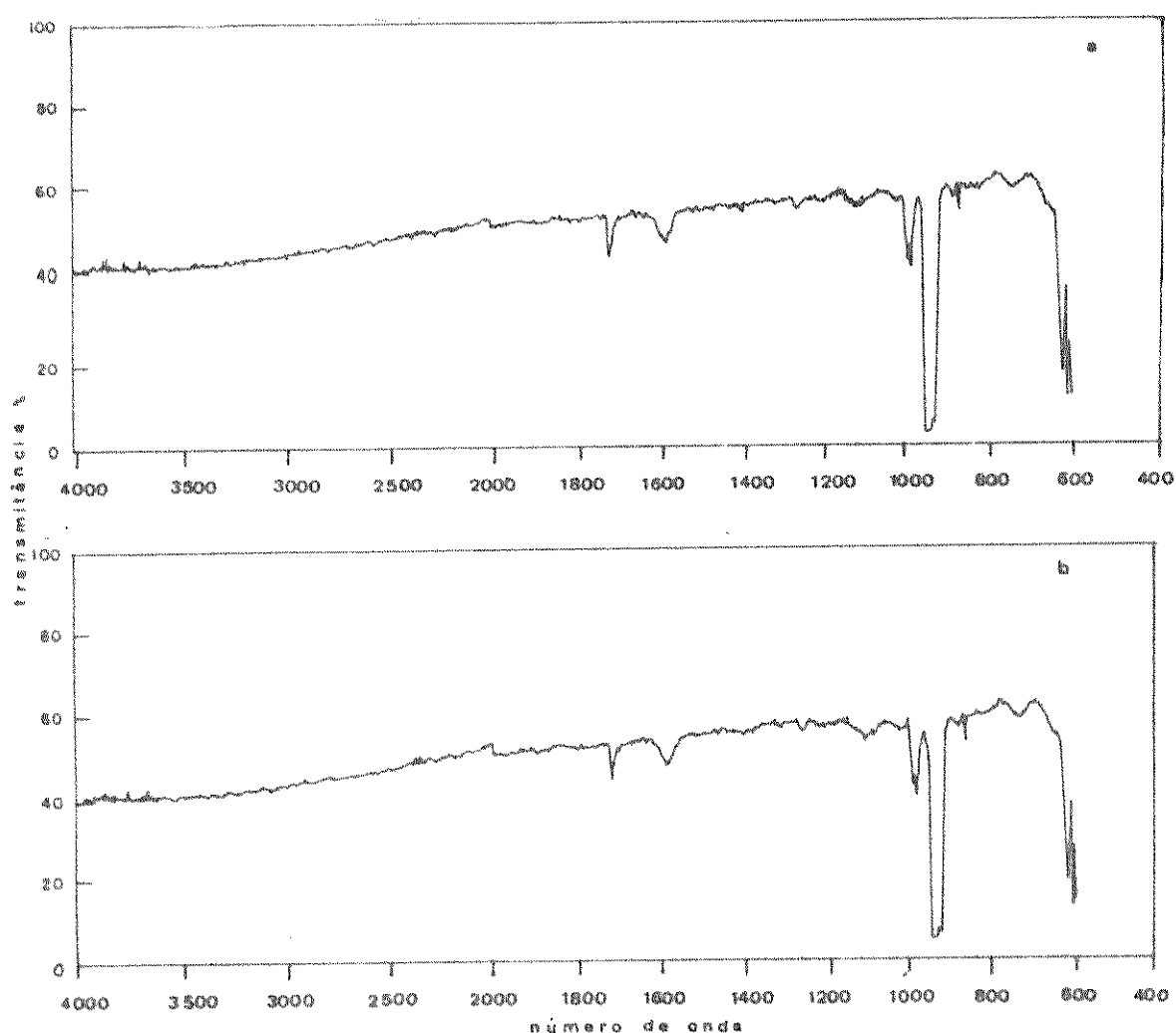


FIGURA 4.19 - Espectro de absorção na região do infravermelho da mistura gasosa do SF_6 com H_2 e lâ de vidro, preparada na proporção de 1:2,6 e pressão total de 28 mmHg, antes (a) e após a irradiação (b), por cinco minutos, com a linha P(16) do laser de CO_2 , operando com fluência baixa.

Observa-se nestes espectros que o rendimento da reação das duas amostras foi pequeno, o que indica que a extensão da reação foi limitada pela fluência do laser, como observado em outros experimentos.

Outra observação que pode ser feita da figura 4.18 é que a amostra sem lâ de vidro apresentou como produtos de reação o SOF_2 (748,0 , 806,0 e 1335,9 cm^{-1}) (2) e o SOF_4 (1382,4 cm^{-1}) (3).

No espectro da amostra contendo lâ de vidro, pode-se observar, mesmo antes da irradiação, bandas de absorção que foram atribuídas a absorção da superfície do sólido (8,9). A confirmação desta atribuição está na *Figura 4.20* que mostra um espectro da cela de irradiação contendo lâ de vidro sob vácuo, sendo que esta foi colocada no interior da cela de modo a interceptar uma parte do feixe da luz. Nesta reação não se pode detectar inequivocamente, um produto de reação devido as suas concentrações baixas, mas parece que ocorreu a formação do SOF_4 (1382,4 cm^{-1}) em quantidade pequena.

Este experimento foi repetido com o laser operando com fluência alta para se verificar comparativamente o efeito da lâ de vidro sobre a reação.

Experimento 9

Irradiou-se, por cinco minutos, duas misturas de SF_6 com H_2 preparadas na proporção de 1:2,6 e pressão total de 26 mmHg, com a linha P(16) do laser de CO_2 , operando alinhado de modo a fornecer uma fluência alta. Uma das amostras continha lâ de vidro colocada na região da cela onde se focalizou o feixe do laser.

Observou-se durante a irradiação da amostra contendo lâ de vidro, uma luminescência amarela, na região ao longo do eixo da cela, que era formada caracteristicamente por pontos, sendo que na região central onde havia uma quantidade maior desta, a luminescência se espalhava em sua direção. Ocorreu também o aparecimento de uma onda de choque que espalhou partículas de lâ de vidro pela cela toda, tendo sido forte suficiente para deslocá-la da região central impedindo que o feixe atravessasse a cela toda e que a amostra pudesse ser analisada pela es

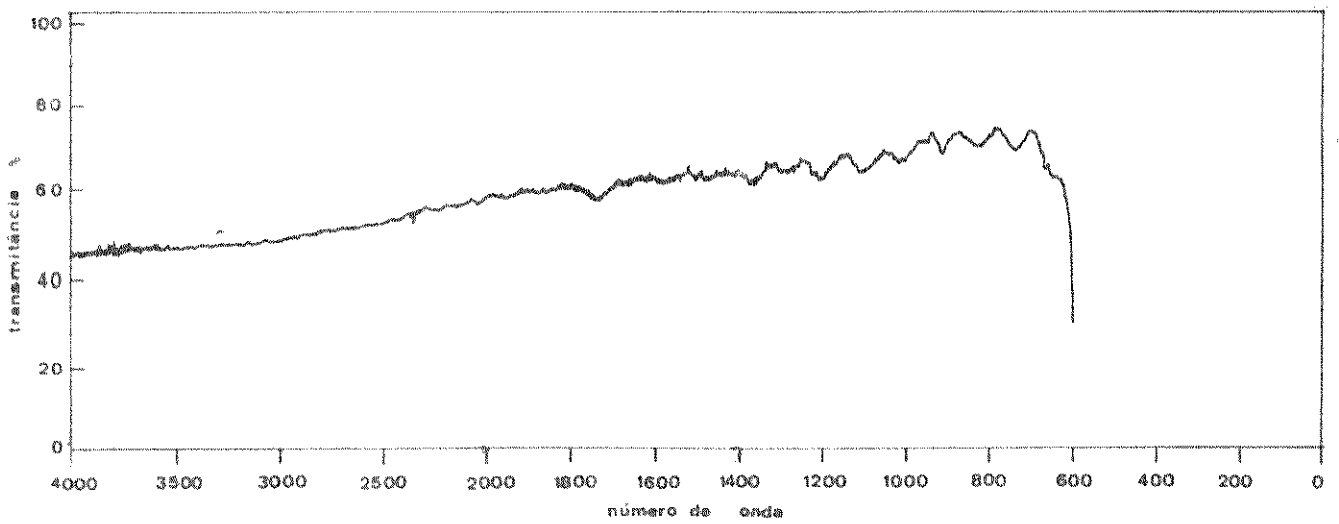


FIGURA 4.20 - Espectro infravermelho da cela de irradiação con-
tendo lã de vidro sob vácuo.

pectroscopia na região do infravermelho na mesma cela de irradiação. A amostra gasosa foi então transferida, após a irradiação, para outra cela contendo janelas de irtran IV, e podendo ser analisada desta forma.

Na amostra sem lâ de vidro não se observou nenhuma luminescência visível, mas ocorreu a deposição de enxofre sólido nas paredes da cela de irradiação, revelando com isto o efeito da fluência alta.

A *Figura 4.21* mostra os espectros de absorção da amostra sem lâ de vidro e a *Figura 4.22*, mostra os mesmos para a amostra contendo este sólido. Os valores observados das frequências, bem como suas atribuições estão na *Tabela 4.10*.

Pode-se observar na *figura 4.21* para a amostra sem lâ de vidro, a formação, com rendimento alto, do SiF_4 (1) e outros produtos como o SOF_2 (2) e o SOF_4 (3), além do enxofre sólido - na superfície do vidro.

Na amostra contendo lâ de vidro, correspondente a *figura 4.22*, observa-se que mesmo antes da irradiação, aparecem bandas de absorção que não são devidas ao SF_6 (1,(9)). Estas bandas são análogas aquelas da *figura 4.20*, para o espectro da cela contendo lâ de vidro sob vácuo, mostrando que são devidas a absorção pelo sólido. Em relação ao espectro da amostra irradiada, e que foi obtido em uma cela sem o sólido, pode-se observar o desaparecimento destas, revelando com isto que a atribuição foi correta. Neste espectro, entretanto, aparecem duas bandas novas a $\sim 1740,0$ e $\sim 1200,0 \text{ cm}^{-1}$ as quais não puderam ser identificadas. Neste experimento não se observou a presença do enxofre sólido e nem so SiF_4 , parecendo haver apenas uma pequena quantidade do SOF_4 e do SOF_2 .

Conclui-se, portanto, novamente, que a presença do sólido na região central da cela provocou uma diminuição do rendimento da reação, independente das suas propriedades químicas e mesmo que a reação de fluoração seja possível termodinamicamente.

Pode-se obter algumas conclusões gerais com respeito aos experimentos descritos anteriormente e que serão úteis para a discussão do mecanismo proposto para estas reações. Estas conclusões são qualitativas e estão limitadas pela crítica de que um dos principais fatores na elucidação dos mecanismos, que

TABELA 4.10 - Frequências de vibração na região do infravermelho (em cm^{-1}), das misturas gasosas do SF_6 com o H_2 e SF_6 com H_2 e lâ de vidro, preparadas na proporção de 1:2,6 e pressão total de 26 mmHg. As frequências foram obtidas para as amostras antes e após a irradiação, por cinco minutos, com a linha P(16) do laser de CO_2 , operando com fluência alta.

amostra sem lâ de vidro		amostra com lâ de vidro		
frequências observadas	antes da ir-radiação	após a ir-radiação	antes da ir-radiação	após a ir-radiação
1820,0	-	$\text{SiF}_4(\nu_1+\nu_3)$	lâ de vidro	-
1740,0	-	-	?	?
1714,3	$\text{SF}_6(\nu_1+\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_1+\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_1+\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_1+\nu_3)$
1640,0	-	-	lâ de vidro	-
1583,2	-	SOF_4	lâ de vidro	-
1556,6-36,2	-	$\text{SOF}_2(\nu_2+\nu_5)$	-	$\text{SOF}_2(\nu_2+\nu_5)$
1453,8	$\text{SF}_6(\nu_3+\nu_5)$	-	lâ de vidro	$\text{SF}_6(\nu_3+\nu_5)$
1382,4	-	$\text{SOF}_4(\nu_1)$ e $(\nu_2+\nu_4)$	lâ de vidro	$\text{SOF}_4(\nu_1)$ e $(\nu_2+\nu_4)$
1335,9	-	$\text{SOF}_2(\nu_1)$ e $(\nu_2+\nu_3)$	lâ de vidro	$\text{SOF}_2(\nu_1)$ e $(\nu_2+\nu_3)$
1268,0	-	$\text{SOF}_4(2\nu_8)$	lâ de vidro	-
1252,1	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_4)$	-	lâ de vidro	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_4)$
1217,6	-	-	lâ de vidro	?
1180,0	-	$\text{SiF}_4(\nu_1+\nu_4)$	lâ de vidro	-
1130,0	-	$\text{SOF}_2(\nu_5+\nu_6)$	-	-
1028,0	-	$\text{SiF}_4(\nu_3)$	-	-
990,0-982,4	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_2+\nu_6)$
947,7-927,7	$\text{SF}_6(\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_3)$	$\text{SF}_6(\nu_3)$
867,6	$\text{SF}_6(\nu_5+\nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_5+\nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_5+\nu_6)$	$\text{SF}_6(\nu_5+\nu_6)$
820,0	-	-	lâ de vidro	-
806,1	-	$\text{SOF}_2(\nu_2)$	-	$\text{SOF}_2(\nu_2)$
752,7-743,1	-	$\text{SOF}_2(\nu_5)$ e $\text{SOF}_4(\nu_3)$	lâ de vidro	$\text{SOF}_2(\nu_5)$ e $\text{SOF}_4(\nu_3)$
622,6	SF_6	SF_6	SF_6	SF_6
613,5	$\text{SF}_6(\nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_4)$	$\text{SF}_6(\nu_4)$

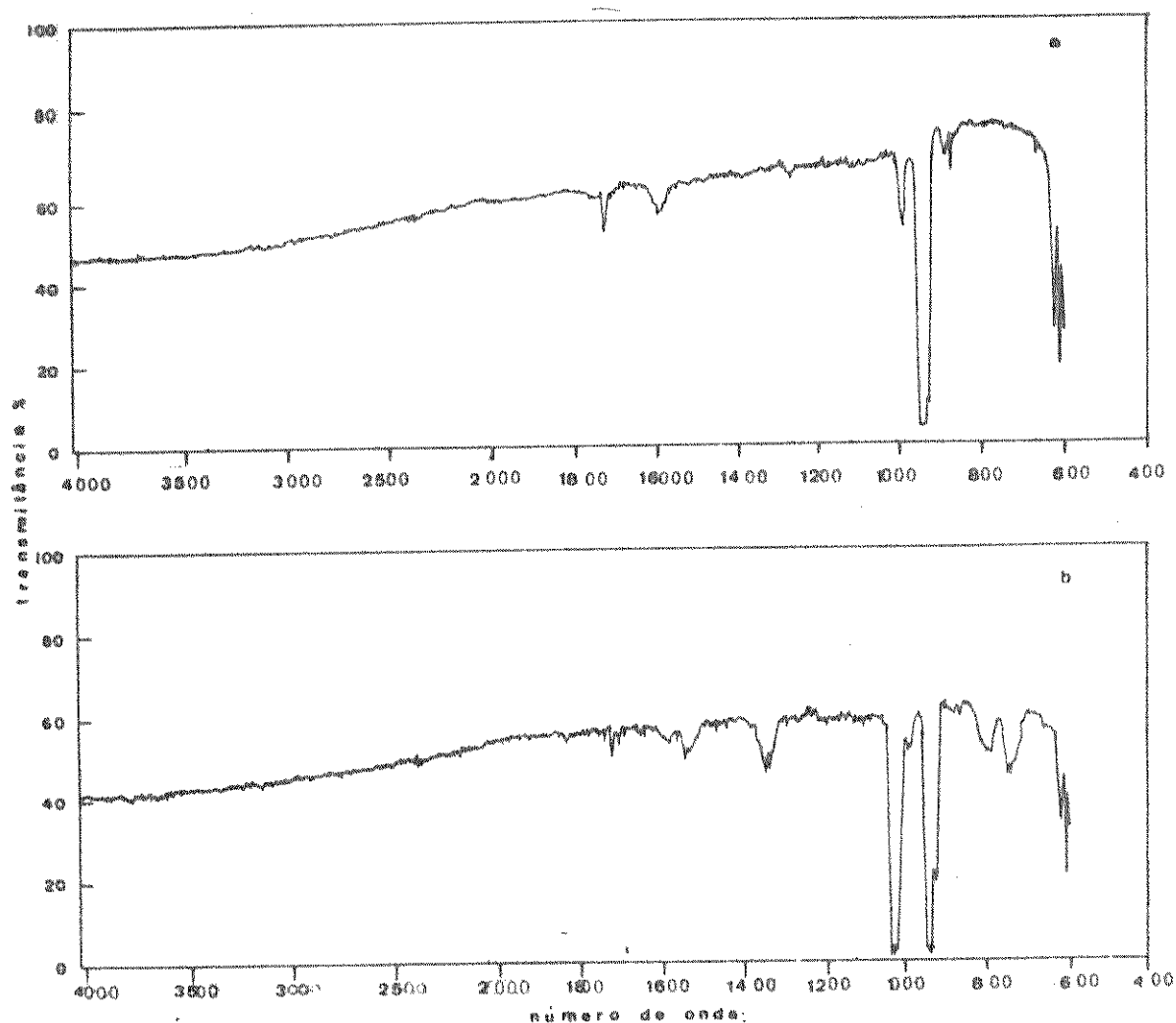


FIGURA 4.21 - Espectro de absorção na região do infravermelho da mistura gasosa do SF_6 com H_2 , preparada na proporção de 1:2,6 e pressão total de 26 mmHg, antes (a) e após a irradiação, (b), por cinco minutos, com a linha P(16) do laser de CO_2 , operando com fluência alta.

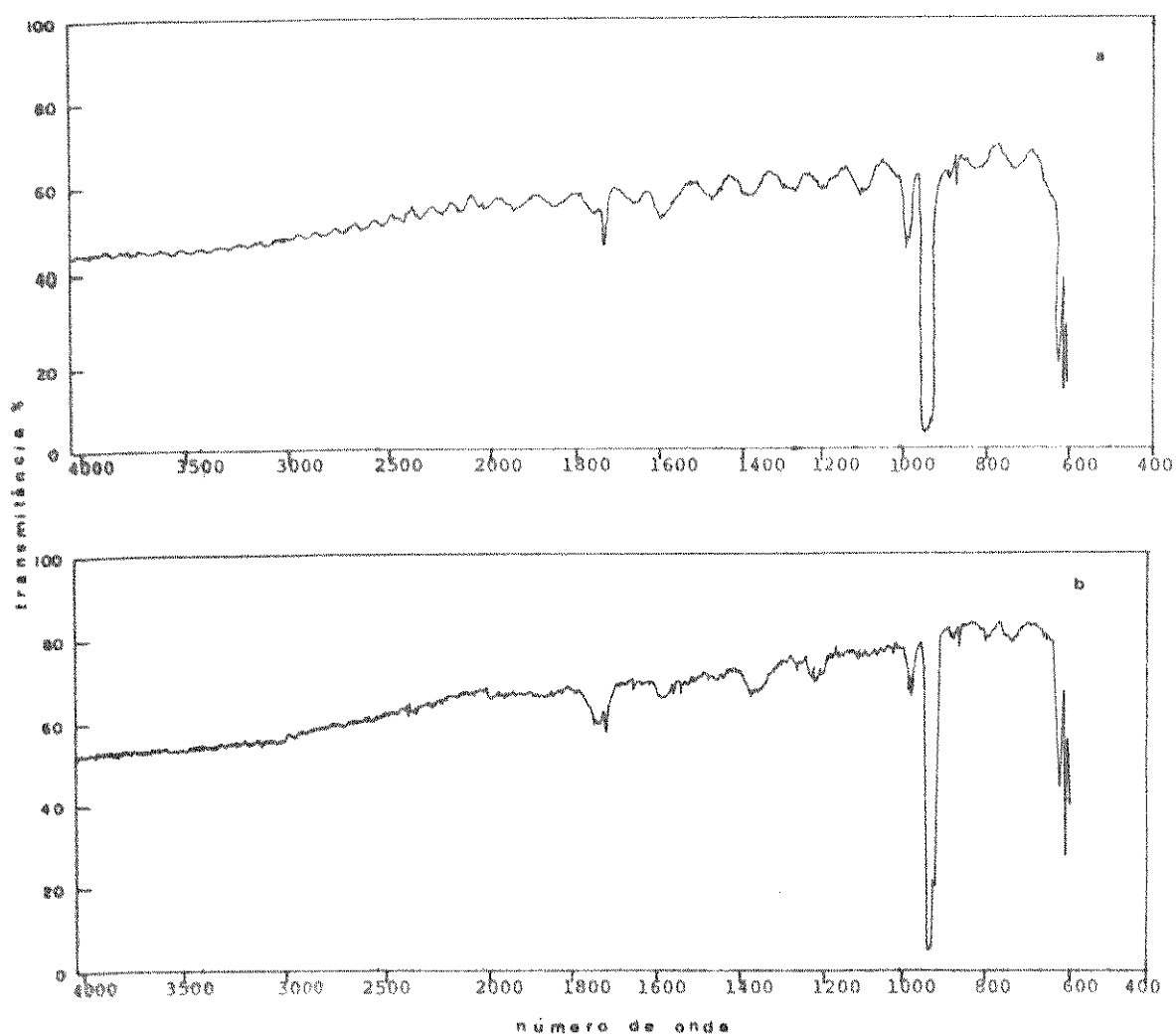


FIGURA 4.22 - Espectro de absorção na região do infravermelho da mistura gasosa do SF_6 com H_2 e lã de vidro, preparada na proporção de 1:2,6 e pressão total de 26 mmHg, antes (a) e após a irradiação (b), por cinco minutos, com a linha P(16) do laser de CO_2 , operando com fluência alta.

é a fluência do laser, não pode ser medido pela não disponibilidade de um medidor de energia na ocasião. Entre estas conclusões temos que:

- existe um limite mínimo de fluência do laser, abaixo do qual esta reação química não ocorre, ou se o faz, o faz com uma extensão muito pequena no tempo de irradiação utilizado. Esta observação mostra que a fluência do laser controla o rendimento da reação. Existe também um limite superior de fluência do laser, acima do qual esta reação apresenta, na amostra sem os sólidos, a formação de enxofre sólido. Esta observação mostra que a fluência controla também o mecanismo de reação.
- a espécie SiF_4 aparece apenas nos experimentos sem os sólidos e com a fluência do laser acima do limite mínimo, o que revela que para a sua formação há necessidade de dois fatores que são uma concentração de radicais - fluor alta na região focal e a formação do HF nesta região, no estado excitado (vibracional ou eletrônico).
- Um outro produto de reação foi o SOF_2 , que estava presente tanto nos experimentos sem o sólido, quanto naqueles na presença deles.
- o SOF_4 foi formado em alguns experimentos, juntamente com o SOF_2 nas amostras sem o sólido e nas amostras com o sólido algumas vezes sozinho.
- o SO_2F_2 foi formado apenas nos experimentos 2 e 3 e seu aparecimento, parece ser devido a vazamento na cela, como foi observado por outros autores. Nos experimentos onde esta espécie apareceu, não se pode identificar a espécie SOF_4 .
- uma comparação, entre os experimentos realizados em presença e ausência do sólido, revela uma relação entre as intensidades das bandas de absorção ν_1 (SOF_2) e ν_1 (SOF_4), ocorren

do respectivamente a 1335,9 e 1383,4 cm^{-1} .

Esta relação se resume em: nas amostras sem o sólido e nas amostras contendo titânio, a intensidade $I(\text{SFF}_2) \propto I(\text{SOF}_4)$; nas outras amostras, contendo silício, sílica gel e lã de vidro, a relação entre as intensidades obedece uma ordem inversa.

- o enxofre sólido só se forma nas reações onde não existe sólidos e quando a fluência do laser é alta.
- como os sólidos foram colocados na região central da cela de irradiação, próximo a qual o feixe do laser foi focalizado, e como eles impedem a formação do SiF_4 , pode-se concluir que esta substância foi formada na região da superfície do vidro próxima a esta. Como nesta região são formados os radicais com energia interna alta, é de se esperar que os radicais no estado fundamental não sejam os responsáveis pelos produtos de reação.

A partir destas observações vamos discutir agora os processos gerais envolvidos nesta reação. Vamos comparar também os produtos de reação observados nestas reações com aqueles observados em reações induzidas por outras fontes de excitação.

4.2 - Processos Envolvidos na Reação Fotoquímica do SF_6 com H_2 Induzida pelo Laser de CO_2

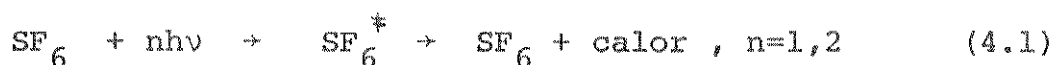
Pode-se obter, dos experimentos realizados, que o rendimento e o mecanismo da reação química depende da fluência do laser em um comprimento de onda de excitação específico e numa faixa de pressão fixa. Conclui-se também que a presença do sólido na região onde o laser foi focalizado pode alterar o mecanismo de reação.

Para explicar estas observações vou dividir didaticamente os processos envolvidos nesta reação em um conjunto de etapas, não necessariamente elementares e também não necessariamente

mente em sequência cronológica. Estas etapas tem a finalidade de mostrar algumas das reações químicas que estão ocorrendo sem detalhar os mecanismos envolvidos, já que estes são muito complexos para reações na fase gasosa e nós não realizamos nenhum controle cinético sobre estas.

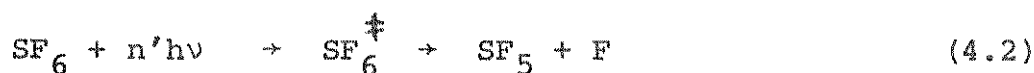
4.2.1 - O processo da excitação do SF_6 com o laser de CO_2 e suas consequências

O problema da excitação do SF_6 pelo laser de CO_2 resultando em um processo de absorção multifotônica já foi estudado por muitos autores, conforme mostrei no capítulo II e existem muitos modelos teóricos para explicá-lo (10). Neste trabalho não vou me prender a descrição destes modelos e sim partir do pressuposto de que estes podem explicar este tipo de fenômeno e concluir a partir destes e dos resultados experimentais que a molécula do SF_6 pode absorver um número de fótons suficientes para se dissociar. O rendimento desta dissociação, em um comprimento de onda de excitação, um tempo de duração e uma forma de pulso do laser definidos, depende da fluência deste, de modo que nós podemos ter as seguintes etapas para o processo de excitação-dissociação multifotônicos do SF_6 :



quando a fluência do laser é baixa, sendo que * indica excitação vibracional. A etapa de desativação do SF_6 pode se dar por transferência de energia vibracional para translacional por colisões e neste caso a constante de velocidade para uma colisão com outra molécula de SF_6 tem o valor de $122 \pm 8 \mu\text{s} \cdot \text{mmHg}$ (ou $511 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$) e com o H_2 tem o valor de $9,3 \mu\text{s} \cdot \text{mmHg}$ (11).

Se a fluência do laser tem um valor suficiente para provocar a dissociação multifotônica do SF_6 , a reação que ocorre no processo primário é:



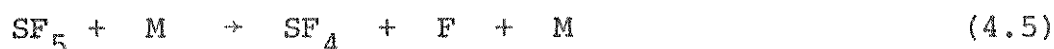
O número de fótons absorvidos neste caso deve fornecer uma ener

gia mínima de $89,9 \pm 3,4$ kcal/mol (12), que é a energia necessária para romper uma ligação S-F. Este número de fótons é, no mínimo, de 33,2 fótons se a linha de excitação é a $P(16) = 947,75 \text{ cm}^{-1}$, por molécula. Se a fluência do laser é maior, por exemplo em torno de 1 J/cm^2 , foi determinado que o número médio de fótons absorvidos por molécula é de 40 (13), e com isto podem ser formados radicais SF_5 com excesso de energia interna. Um limite equivalente de fluência levando a dissociação multifotônica do SF_6 foi determinado por outros autores (14,15). O conteúdo de energia interna dos radicais formados depende, então, da fluência do laser e a relaxação destes radicais pode se dar de modo radiativo ou não, dependendo do tipo de estado envolvido e da pressão total dentro da cela de irradiação.

O radical SF_5 formado pela reação (4.2) é instável e se decompõe em um processo unimolecular sem colisões em SF_4 ,



ou em um processo colisional bimolecular do tipo:



onde M pode ser: parede da cela de irradiação, SF_6 , SF_5 , SF_4 , H_2 , F, sólido ou outras espécies presentes na reação. Esta última etapa é uma das responsáveis pela perda de seletividade da excitação que ocorreu na etapa (4.2) e se manteve na etapa (4.3). As condições de pressão usadas no meu trabalho favoreceram esta etapa, resultando em experimentos não seletivos isotopicamente.

Se a fluência do laser for muito alta, pode ocorrer, também a absorção multifotônica fora de ressonância do SF_5 levando a sua dissociação em radicais que podem estar no estado excitado (16):



Nestas condições e se a pressão usada for alta, ocorre a formação de enxofre sólido, como um dos produtos de reação (17,17). É difícil de se estabelecer o mecanismo de decomposição do SF_4^*

por colisão levando a este produto de reação. A observação de que a decomposição do SF_6 por descarga elétrica resulta também em enxofre sólido, como um dos produtos de reação, sugere que neste caso existe a participação de espécies iônicas no mecanismo de reação, envolvendo portanto uma quebra dielétrica da molécula. Na reação induzida pelo laser de CO_2 com fluência alta não se pode desprezar esta quebra dielétrica da molécula de SF_6 na região de focalização do feixe do laser, mas como em geral este tipo de quebra vem acompanhado por luminescência e esta não foi observada nos dois experimentos realizados neste trabalho onde o enxofre apareceu, não se pode concluir pela sua existência. Além disso, um dos produtos da reação do SF_6 nestas condições é o S_2F_2 e esta molécula não foi observada nos nossos trabalhos e nem no de outros autores (17,18).

Para fluências mais moderadas, o enxofre sólido não foi observado, revelando que, realmente, para a sua formação são necessários: espécies iônicas ou moleculares excitadas com energia alta e uma concentração alta desta que permita colisões efetivas entre elas.

Tendo-se, então, as espécies formadas, SF_4 e F , vamos discutir agora os tipos de reações que elas podem provocar, em presença e ausência dos sólidos, levando aos produtos de reações observados.

4.2.2 - As reações químicas dos radicais formados

Os radicais fluor podem sofrer uma série de reações neste sistema, entre elas:



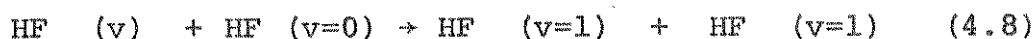
O HF (onde # indica excitação vibracional) foi formado em experimentos com pressão baixa numa região a 2-3 mm da região focal do laser. A constante de velocidade para esta reação a 295 K e está em torno de $1,4-1,8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol s}$ e seu aquecimento vibracional pode ir da energia com $v=0$ a 3.

Outra reação possível dos átomos de fluor formados é a de recombinação, como por exemplo:



que parece ser favorecida pela presença dos sólidos levando a uma diminuição do rendimento da reação.

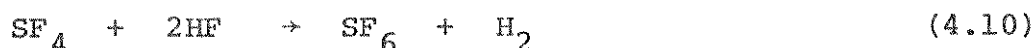
O HF aquecido vibracionalmente, por sua vez, pode sofrer reações de desativação por colisão com as seguintes espécies presentes no meio reacional:



Este processo de desativação tem uma constante de velocidade que é de $1 \cdot 10^{-4} \mu\text{s}^{-1}$ para $v=1$ e $2 \cdot 10^{-3} \mu\text{s}^{-1}$ para $v=3$ a 295 K (21);

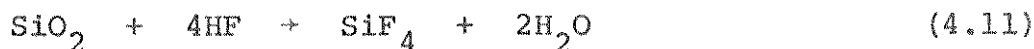


cujas constantes de velocidades medidas a 295 K foram $(1,69 \pm 0,17) 10^{-2} (\mu\text{s} \cdot \text{mmHg})^{-1}$, $(12,3 \pm 1,01) 10^{-3} (\mu\text{s} \cdot \text{mmHg})^{-1}$ e $(1,13 \pm 0,12) 10^{-2} (\mu\text{s} \cdot \text{mmHg})^{-1}$, para $v=1$, $v=2$, $v=3$, respectivamente (21). Pode ainda ser desativado por colisão com o SF_4 , resultando em:



que também regenera o SF_6 , levando a perda de eficiência da reação fotoquímica. As etapas (4.7) e (4.10) são responsáveis pela grande perda de eficiência da reação química quando o sólido está presente na região focal do laser. Isto se deve ao fato de que estas duas etapas exigem uma concentração grande de radicais fluor ou moléculas de HF, que participarão destas reações apenas quando elas não puderem atacar a superfície do vidro, como nós veremos a seguir.

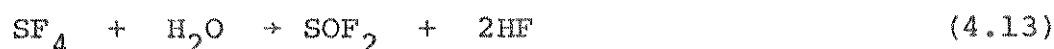
O outro tipo de reação que pode envolver o HF se refere a sua reação com a superfície do vidro, resultando no SiF_4 que é um dos produtos de reação obtidos na ausência dos sólidos. Quando isto ocorre, existe a reação :



Esta entretanto pode não ser a reação que forneça a quantidade maior de SiF_4 , pois alguns experimentos revelaram que se o HF estiver anidro, a reação se processa com uma velocidade muito lenta à temperatura ambiente (22). A outra possibilidade para a formação do SiF_4 é através da reação com o fluor, quer atômico, quer molecular, resultando em:



O SF_4 formado pelas reações descritas em (4.3) e (4.4) pode ser hidrolizado, devido a produção de água descrita na etapa (4.11) resultando no SOF_2 (22) que é um dos produtos de reação observado.



Outra fonte possível de água para esta reação é aquela resultante da reação dos átomos de oxigênio produzidos na reação (4.12) com o hidrogênio molecular presente na mistura. Em qualquer um dos casos pode-se notar sempre o aparecimento simultâneo do SiF_4 e do SOF_2 , se estas são as únicas reações envolvidas. A existência destas duas espécies nas reações sem o sólido revela que realmente existe o compromisso das reações entre estas espécies. Para a explicação do aparecimento do SOF_2 na ausência do SiF_4 , como notado nas reações com o sólido, necessita-se de um outro tipo de reação.

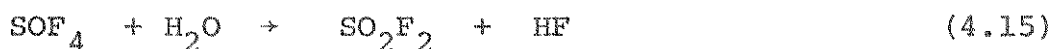
A formação do SOF_4 , um dos outros produtos de reação, pode se dar através da reação de oxidação do SF_4 , excitado vibracionalmente, como foi sugerido por Ronn e colaboradores (18), onde o oxigênio é fornecido pela reação química descrita na etapa (4.12).



ou ainda pela fluoração do SOF_2 (3). O SOF_4 aparece tanto nos experimentos contendo sólido como naqueles onde este está ausente. Observou-se entretanto que nos experimentos contendo silício, sílica gel e lâ de vidro, existe uma proporção maior das intensidades relativas das bandas de absorção do SOF_4 em relação

ao SOF_2 , do que nos experimentos onde estes sólidos estavam ausentes. Uma explicação possível para isto é que a fonte mais favorecida de oxigênio não seja aquela através da síntese do SiF_4 , mas que este seja produzido pela quebra das ligações Si-O-Si da superfície pelo aquecimento desta durante a irradiação, já que tanto a sílica gel quanto a lâ de vidro absorvem na região de emissão do laser de CO_2 . O rendimento destas reações, entretanto, não deve ser grande, devido ao fato que após o pulso do laser ocorre a formação de uma onda de choque que provoca o deslocamento das partículas do sólido resultando numa diminuição da probabilidade de colisão efetiva entre os radicais formados pela dissociação do SF_6 e a superfície ativada e capaz de liberar átomos de oxigênio. Esta onda de choque favorece uma transferência de energia por colisão, desativando as espécies excitadas e impedindo que o rendimento da reação seja alto.

Uma vez formado o SOF_4 , este pode ser hidrolizado (3) resultando em SO_2F_2 , que foi um dos produtos de reação quando há suspeita de vazamento na cela de reação. Sua origem a partir desta molécula é confirmada pela ausência desta quando o SO_2F_2 foi formado.



4.2.3 - Comparação entre os resultados da reação induzida por laser e outros tipos de fontes de excitação

A decomposição térmica do SF_6 em temperaturas entre 700-900°C forneceu como produtos de reação SF_4 , SOF_2 , SiF_4 e OF_2 . Ele se decompõe a uma pressão de 4000 atm e 500°C em presença de SiO_2 em SO_2F_2 e SiF_4 (25). Quando submetido a descarga elétrica em um tubo de quartzo a pressão de 20 mmHg e temperatura ambiente, os produtos observados foram SO_2F_2 , SOF_2 , SOF_4 , SiF_4 e F_2 (26). Em circuitos elétricos e temperaturas maiores ou iguais a 2000 K ocorreu o aparecimento de íons e produtos de reação tais como: HF , SOF_2 , S_2F_2 , SOF_4 , SO_2F_2 , SO_2 , CF_4 , SiF_4 e outros (27).

A reação química do SF_6 com H_2 induzida pelo laser de CO_2 em nossos experimentos levou a produção das mesmas espécies

produzidas em reações induzidas por outros métodos, com exceção daquelas obtidas em circuitos elétricos, porém o rendimento em cada uma delas foi diferente. Um exemplo desta diferença de rendimento é o compromisso que existe entre a quantidade de SOF_4 e do SO_2F_2 formados, que no caso das reações com descarga elétrica aparecem simultaneamente, e no caso das reações induzidas pelo laser de CO_2 , o aparecimento de um deles implica na ausência do outro.

Uma outra comparação que nos pareceu interessante se referiu aquela onde existe a presença de um sólido no meio reacional e aquele que foi utilizado por outros autores foi o silício. Este foi utilizado na forma de filmes em presença do SF_6 irradiado pelo laser de CO_2 , com energia suficiente para dissociá-lo. Neste experimento observou-se a formação do SiF_4 , produzido pela reação, na superfície do filme, entre o silício e os átomos de fluor gerados pela dissociação multifotônica do SF_6 (28). Nos nossos experimentos, onde utilizamos o silício em pó, esta reação não ocorreu, apesar de haver ocorrido reação na amostra sem o sólido. O mesmo resultado ocorreu na amostra - contendo lã de vidro e sílica gel, mostrando desta forma que o tipo de superfície envolvida na reação é um fator muito importante na eficiência do processo.

Pode-se descrever, de maneira simplificada, uma reação de uma espécie química na fase gasosa com uma superfície, de modo análogo a uma reação em um processo de catálise heterogênea, como sendo dependente das velocidades de: difusão da espécie gasosa reagente até a superfície; adsorção química no sítio da superfície; reação entre a espécie e a superfície; desadsorção dos produtos de reação e difusão do produto de reação para o meio gasoso. Baseado nestas etapas simplificadas, vamos propor um modelo qualitativo simples que possa mostrar as diferenças de velocidade de reação e de rendimento de produtos observados no trabalho para as reações com e sem o sólido presente.

A velocidade de difusão de uma espécie do meio gasoso à superfície do sólido e vice-versa é controlada pelo gradiente de concentração entre o meio gasoso e a superfície em questão (29). Se nós considerarmos que os mesmos radicais foram formados pela dissociação multifotônica do SF_6 nos nossos experimentos e que estes se formaram com a mesma energia cinética e que,

além disso, a distância entre a superfície em questão e a região do foco do feixe do laser sejam aproximadamente as mesmas nestes experimento, não se deve esperar uma diferença nas velocidades de difusão que sejam grandes o suficiente para resultarem na diferença de rendimento das reações em presença e ausência dos sólidos, com as observadas. Estes fatos devem ser portanto, controlados por outros fatores.

A adsorção de espécies gasosas em uma superfície depende do número e dos tipos de sítios presentes nesta e da energia envolvida no processo de adsorção. As duas primeiras características são uma função da maneira de se preparar a superfície, enquanto que a última depende das características do sítio onde se dá a adsorção e também da repulsão entre as espécies que ocupam sítios próximos (30). Quando nós comparamos as superfícies do vidro, lã de vidro e sílica gel e também do silício em pó e na forma de filme, nós vemos que as características acima estão envolvidas no processo de interação das partículas gasosas e estas superfícies. Nós podemos afirmar que o número de sítios passíveis de sofrerem adsorção é muito maior no caso da sílica gel e da lã de vidro do que no vidro da cela, da mesma forma que no caso do silício em pó em relação ao filme. Muda-se então neste caso a forma e também os tipos de interações eletrônicas passíveis de ocorrerem em cada caso. Se nós compararmos resultados obtidos experimentalmente com estes fatores, nós veremos que nas amostras com o sólido ocorre uma reação com rendimento menor e isto somado ao fato de que estes sólidos possuem uma área maior de interação entre as espécies gasosas e a superfície, nos permite concluir que para que a reação seja efetiva nesta superfície é necessário uma concentração alta de radicais formados em uma unidade de área do sólido. É claro que este não é o único fator, mas também é determinante da eficiência da reação envolvida.

O último fator que é interessante analisarmos e que parece influir muito no rendimento destas reações se refere a relação entre as velocidades da reação na superfície do sólido e dos processos de desativação das espécies formadas, favorecendo a recombinação dos radicais e regeneração do SF_6 . Quando ocorre a dissociação multifotônica do SF_6 nestes experimentos, ela é acompanhada por uma onda de choque que se propaga trans-

versalmente na cela de irradiação. Esta onda de choque favorece a colisão entre as espécies dissociadas e as superfícies dos sólidos. Como entretanto, esta onda de choque é bastante intensa, ela pode provocar dois efeitos: se a superfície está fixa, ela age como um aumento de pressão e temperatura fornecendo portanto energia de ativação suficiente para que as moléculas da fase gasosa cheguem a superfície do sólido e colidam de modo eficiente com este, favorecendo portanto a adsorção e a reação química, que neste caso será controlada por uma rota termodinâmica. Se a superfície é formada por um sólido em pó, esta onda de choque irá interagir com ele transferindo-lhe energia cinética e espalhando-o por toda a cela, e resultando com isto em colisões não efetivas tanto para o processo de adsorção quanto de reação química com os radicais. A perda de energia cinética pelas espécies presentes na fase gasosa durante a colisão favorece a recombinação destes radicais e diminui portanto a eficiência do processo.

Nós pudemos obter portanto, como conclusão deste capítulo, que a presença do sólido na forma utilizada neste trabalho, está servindo apenas como mais um supressor de energia dos radicais formados, do que como um novo reagente no meio reacional.

No capítulo VI nós faremos ainda uma análise crítica dos aspectos não esclarecidos neste trabalho e proporemos novos estudos necessários a elucidação destes.

R E F E R Ê N C I A S

- (1) - J. Heicklen and V. Knight - Spectrochim Acta, 20, 295 (1964)
- (2) - J. K. O'Loane and M. K. Wilson - J. Chem. Phys. 23(7), 1313 (1955)
- (3) - P. L. Goggin, H. L. Roberts and L. A. Woodward - Trans. Far. Soc. 57,1877 (1961).
- (4) - R. S. McDowell, J. P. Aldridge and R. F. Holland - J. Chem. Phys. 80,1203 (1976).
- (5) - G. R. Hunt and M. K. Wilson - Spectrochim. Acta 16, 570 (1960).
- (6) - "Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800-45 cm^{-1})" R. A. Nyquist and R. O. Kagel- Academic Press, 1973, 2ª edição, pg. 74.
- (7) -M. S. Djidjoev, R. V. Khokhlov, A. V. Kiselev , V. I. Lygin , V. A. Namiot, A. I. Osipov, V. I. Panchenko and B. I. Provotorov - "Tunable Lasers and Applications" - Springer Series in Optical Sciences - editors A. Mooradian - T. Jaeger and T. Stokseth, 1967, pg. 100
- (8) - "Infrared Spectra os Inorganic Compounds (3800-45)"- R. A. Nyquist and R. O. Kagel - Academic Press, 1973, 2ª edição pg. 210.
- (9) - J. Zarzycki et F. Naudin - Advances in Molecular Spectroscopy- edited by A. Mangini, Pergamon Press Book , New York, 1962, pg. 1071.
- (10) - N. Bloembergen and E. Yablonovitch - Phys. Today, maio - de 1978, 23.
- (11) - J. I. Steinfeld, I, Burak , D. G. Sutton and A. V. Novak, J. Chem. Phys. 52(10), 5421 (1970).
- (12) - T. Kiang, R. C. Estler and R. N. Zare - J. Chem. Phys. 70(12), 5925 (1979).
- (13) - H. Safast, W. E. Schmid and K. L. Kompa - Opt. Commun. 21, 121 (1977).
- (14) - W. Fuss and T. P. Cotter - Appl. Phys. 22,265 (1977).
- (15) - C. L. Chen and P. J. Chantry - J. Chem. Phys. 71(10) , 3897 (1979).
- (16) - P. A. Schulz,Aa. S. Subdo , E. R. Grant, Y. R. Shen and

- and Y. T. Lee - J. Chem. Phys. 72(9), 4985 (1980).
- (17) - A. M. Ronn - Chem. Phys. Lett. 42(2), 202 (1976).
- (18) - S. T. Lin and A. M. Ronn - Chem. Phys. Lett. 56(3), 414 (1978).
- (19) - R. F. Heidner III, J. F. Bott , C. E. Gardner and J. E. Melzer - J. Chem. Phys. 72(9), 4815 (1980)
- (20) - "Comprehensive Inorganic Chemistry" volume II, Pergamon Press, 1973, pg 845.
- (21) - J. F. Bott and R. F. Heidner - J. Chem. Phys. 72(5), 3211 (1980).
- (22) - "Comprehensive Inorganic Chemistry " volume II, Pergamon Press, 1973, pg. 845.
- (23) - "Advanced Inorganic Chemistry - A Comprehensive Text ", F. A. Cotton and G. Wilkinson , Interscience Publishers 1972, 3ª edição, pg. 439.
- (24) - D. K. Padma and A. R. V. Murthy - J. Fluorine Chem. 5, 181 (1975).
- (25) - A. P. Hagen, D. J. Jones and S. R. Ruttman - J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 1217 (1974).
- (26) - G. Bruno. P. Capezzuto and F. Cramarossa - J. Fluorine Chem. 14, 115 (1979).
- (27) - B. Bartakova, A. Jungwirth and J. Zajic - Chem. Abstr.76, 146402 y (1972).
- (28) - T. J. Chuang - J. Chem. Phys. 72(11), 6303 (1980).
- (29) - "Chemical Kinetics and Catalysis" - G. M. Panchenko and V. P. Pebedev, MIR Publishers , Moscow, 1ª edição, 1976, pg. 432.
- (30) - idem capítulo 11.

C A P Í T U L O V

RESULTADOS E DISCUSSÃO RELATIVOS AO ESTUDO ESPECTROSCÓPICOS DAS MOLÉCULAS MF_6 ($M = S, Se, Te, Mo, W$ e U) E MF_5Cl ($M = S, Se, Te$ e W) E SF_5Br : FREQUÊNCIAS DE VIBRAÇÃO, CONTOURNO E INTENSIDADE DAS BANDAS ATIVAS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.

No capítulo II citamos a importância de se conhecer as posições dos centros das bandas ro-vibracionais, para uma determinada espécie isotópica de uma molécula, nos processos de excitação seletiva isotopicamente. Citamos também, a importância do contorno rotacional de uma banda vibracional, já que este mede a porcentagem de sobreposição das bandas dos diversos isótopos presentes na molécula. No capítulo III, mostramos o procedimento que será usado para o cálculo das frequências de vibração de cada espécie isotópica molecular, bem como o procedimento que será usada na determinação do desdobramento rotacional das moléculas tipo pião simétrico. A primeira parte deste capítulo irá se referir aos resultados obtidos nestes dois aspectos para as moléculas acima, acrescidos dos detalhes da determinação do procedimento a ser usado na previsão da estrutura rotacional das moléculas tipo pião simétrico.

Trataremos também, neste capítulo da previsão das frequências de vibração de moléculas correlatas e da previsão das intensidades das bandas ativas na região do infravermelho e apresentaremos como conclusão alguns comentários sobre a seletividade do processo de excitação molecular, usando laser dentro da ótica das propriedades espectroscópicas do sistema molecular em estudo.

5.1 - Cálculo das Frequências de Vibração e dos Desdobramentos Rotacionais da Moléculas MF_6 , MF_5Cl e SF_5Br Contendo Isótopos de M , Cl , e Br .

5.1.1 - A série molecular MF_6

5.1.1.a- A frequência de vibração

Vou iniciar a descrição dos resultados inicialmente, para a série molecular dos MF_6 e após isto estenderei o estudo aos correspondentes piões simétricos.

As moléculas MF_6 tem simetria octahédrica e seus modos normais de vibração para o estado eletrônico fundamental são dados pela representação irredutível (1) :

$$\Gamma(\text{Oh}) = A_{1g}(\text{R}) + E_{1g}(\text{R}) + 2F_{1u}(\text{R e IV}) + F_{2g}(\text{R}) + F_{2u}(\text{I}) \quad (5.1)$$

sendo R= modo normal ativo no Raman

IV= modo normal ativo na região do infravermelho

I = modo normal inativo.

As coordenadas de simetria segundo cada uma das espécies citadas na equação (5.1) estão na Tabela 5.1 e se baseiam na nas coordenadas internas definidas na Figura 5.1a.

TABELA 5.1 - Definição das coordenadas de simetria, segundo cada espécie, para os modos normais da série molecular MF_6 . A definição de cada uma das coordenadas internas está na Figura 5.1a.

modo normal	simetria	coordenada de simetria
ν_1	A_{1g}	$S_1 = 1/\sqrt{6} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4 + \Delta r_5 + \Delta r_6)$
ν_2	E_{1g}	$S_1 = 1/\sqrt{12} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4 - 2 \Delta r_5 - 2 \Delta r_6)$
ν_3	F_{1u}	$S_3 = 1/\sqrt{2} (\Delta r_1 - \Delta r_2)$
ν_4		$S_4 = 1/\sqrt{8} (\Delta \gamma_{13} + \Delta \gamma_{14} + \Delta \gamma_{15} + \Delta \gamma_{16} + \Delta \beta_{23} - \Delta \beta_{24} - \Delta \beta_{25} - \Delta \beta_{26})$
ν_5	F_{2g}	$S_5 = 1/\sqrt{2} (\Delta \alpha_{36} + \Delta \alpha_{45} - \Delta \alpha_{46} - \Delta \alpha_{35})$
ν_6	F_{2u}	$S_6 = 1/\sqrt{8} (-\Delta \gamma_{13} + \Delta \gamma_{14} - \Delta \gamma_{15} + \Delta \gamma_{16} + \Delta \beta_{23} - \Delta \beta_{24} + \Delta \beta_{25} - \Delta \beta_{26})$

A partir das coordenadas de simetria descritas na Tabela 5.1, das distâncias interatômicas e das massas atômicas exatas (2), pode-se obter os elementos da matriz G simetrizada a partir da equação (3.2). As distâncias interatômicas para

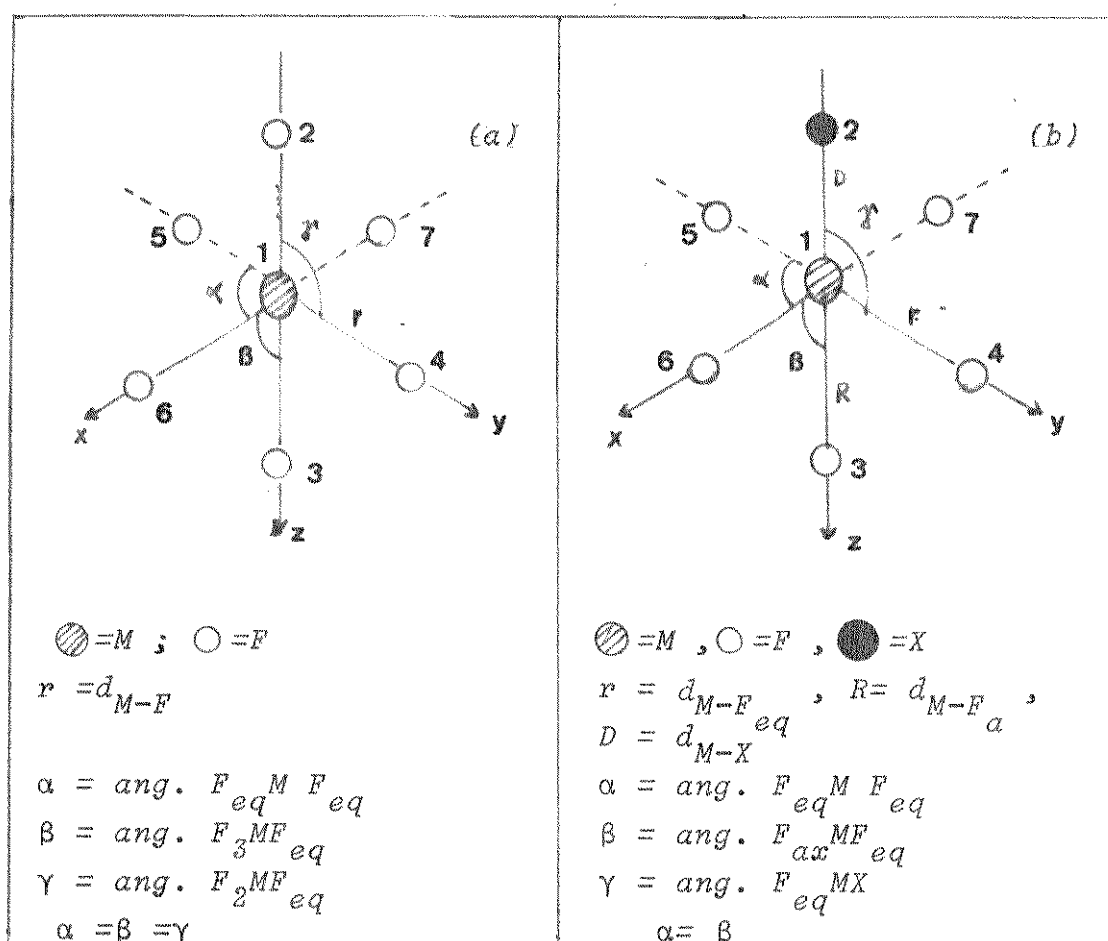


FIGURA 5.1 - Definição das coordenadas cartesianas e internas para as moléculas : (a) MF_6 ($M = S, Se, Te, Mo, W$ e U) e (b) MF_5X ($SF_5Cl, SeF_5Cl, TeF_5Cl, WF_5Cl$ e SF_5Br).

estas moléculas estão na *Tabela 5.2* e foram obtidas pelo método de difração eletrônica. Na *Tabela 5.3* estão as equações para os elementos da matriz G simetrizada, por espécie de simetria, para estas moléculas MF_6 e estes valores são os mesmos já obtidos por outros autores (7).

TABELA 5.2 - Distâncias interatômicas M-F para as moléculas MF_6 , obtidas através do método de difração eletrônica. Os valores estão em angstrons.

molécula	r_{M-F}^0 (Å)	referência
SF_6	1,564	(3)
SeF_6	1,688	(3)
TeF_6	1,824	(4)
MoF_6	1,820	(5)
WF_6	1,830	(5)
UF_6	1,999	(6)

TABELA 5.3 - Elementos da matriz G simetrizada para as moléculas MF_6 . Nesta tabela μ_F e μ_M indicam os inversos das massas de fluor e de M, respectivamente.

elemento da matriz G	definição
G_{11}	μ_F
G_{22}	μ_F
G_{33}	$\mu_F (1 + 2 m_F \mu_M)$
G_{34}	$- 4 r^{-1} \mu_M$
G_{44}	$2 \frac{1}{\sqrt{r}} \mu_F (1 + 4 m_F \mu_M)$
G_{55}	$4 \frac{1}{\sqrt{r}} \mu_F$
G_{66}	$2 \frac{1}{\sqrt{r}} \mu_F$

Para a descrição do campo de força potencial nós optamos pelo campo de força de valência, já que este descreve melhor as frequências de vibração desta classe molecular (8).

Este campo foi análogo ao de outros trabalhos (1,7) e apenas para facilidade de entendimento da notação usada as constantes de força, definidas pela equação (3.3), estão descritas na Tabela 5.4.

TABELA 5.4 - Definição das constantes de força para as moléculas MF_6 a serem utilizadas na construção da matriz F simetrizada.

constante de força	descrição
k_r	constante de força de estiramento de ligação
$k_\alpha = k_\beta = k_\gamma$	constante de força de deformação de ângulo de valência
$k_{rr'}$	constante de força de interação entre estiramentos de ligações vizinhas.
$k_{rr''}$	constante de força de interação entre estiramentos de ligações opostas.
$k_{\alpha\alpha'} = k_{\beta\gamma}$	constante de força de interação entre ângulos de valência vizinhos e no mesmo plano.
$k_{\alpha\alpha''} = k_{\beta\gamma}$	constante de força de interação entre ângulos de valência no mesmo plano, mas não vizinhos.
$k_{\alpha\gamma} = k_{\alpha\beta}$	constante de força de interação entre ângulos de valência perpendiculares mas com uma ligação em comum.
$k_{\alpha\beta'} = k_{\alpha\gamma'}$	constante de força de interação entre ângulos de valência perpendiculares e sem uma ligação em comum.
$k_{r\alpha} = k_{r\beta} = k_{r\gamma}$	constante de força de interação entre o estiramento de ligação e o ângulo de valência que o contém.
$k_{r\alpha'} = k_{r\beta'} = k_{r\gamma'}$	constante de força de interação entre o estiramento de ligação e o ângulo de valência que não o contém.

A partir destas definições e das coordenadas de simetria pode-se obter os elementos da matriz F simetrizada e as -

definições para cada um dos seus elementos estão na *Tabela 5.5*. Estes valores são semelhantes aos obtidos por muitos autores (1,7).

TABELA 5.5 - Matriz F simetrizada para as moléculas MF₆, sendo as constantes de força dadas em unidades de m dyn/Å.

<i>elemento da matriz</i>	<i>definição</i>
$F_{11}(A_{1g})$	$k_4 + 4 k_{rr'} + k_{rr''}$
$F_{22}(E_{1g})$	$k_r - 2 k_{rr'} + k_{rr''}$
$F_{33}(F_{1u})$	$k_r - k_{rr''}$
$F_{34}(F_{1u})$	$2 (k_{rr'} - k_{r\alpha'})$
$F_{44}(F_{1u})$	$(k_\alpha - k_{\alpha\alpha''} + 2 k_{\alpha\gamma} - 2 k_{\alpha\gamma'})$
$F_{55}(F_{2g})$	$k_\alpha - 2 k_{\alpha\alpha'} + k_{\alpha\alpha''}$
$F_{66}(F_{2u})$	$k_\alpha - k_{\alpha\alpha''} - 2 k_{\alpha\gamma} + 2 k_{\alpha\gamma'}$

Usando-se um conjunto inicial de constantes de força e as frequências experimentais para uma das espécies isotópicas de cada espécie molecular MF₆ (M= S, Se, Mo e U) e para as espécies com abundância natural do WF₆ e TeF₆, nós obtivemos um conjunto de constantes de força ajustado, que reproduziu as frequências dentro da margem de erro experimental. Os conjuntos inicial e ajustado para as constantes de força estão na *Tabela 5.6*, sendo que este último será usado no cálculo das frequências de vibração de cada espécie isotópica de uma dada espécie molecular MF₆. Nesta tabela estão especificados as massas dos átomos centrais usadas no procedimento de ajuste das constantes de força, sendo que estas correspondem aos valores das frequências experimentais. O conjunto inicial das constantes de força foi calculado da seguinte forma: para o SF₆ usou-se os valores citados na referência 7 e para as constantes de força onde os valores não foram fornecidos estabeleceu-se um valor arbitrário de 0,1; para as outras moléculas usamos os valores das referências citadas e para as constantes de força que não se dispunha dos valores se usou o valor transferido da molécula da coluna anterior da tabela.

TABELA 5.6 - Conjunto de constantes de força inicial (i) e ajustado (a) para cada espécie molecular MF₆. As constantes de força tem unidades de mdyn/Å.

constante de força	SF ₆		SeF ₆		TeF ₆		MoF ₆		WF ₆		UF ₆	
	(i)	(a)	(i)	(a)	(i)	(a)	(i)	(a)	(i)	(a)	(i)	(a)
k _r	5,30	5,3110	4,970	5,0134	5,13	5,0919	4,94	4,9475	5,23	5,2347	3,76	3,7781
k _a	0,809	0,8725	0,55	0,5406	0,34	0,3436	0,22	0,1864	0,23	0,2014	0,12	0,1706
k _{rr'}	0,348	0,3473	0,12	0,1228	0,07	0,0684	0,23	0,2335	0,25	0,2543	0,30	0,2980
k _{rr''}	0,003	-0,0016	-0,0016	0,0886	0,0886	0,0688	0,29	0,2777	0,42	0,4190	0,02	0,0096
k _{aa'}	0,1	0,0643	0,05	0,0517	0,03	0,0497	-0,06	-0,0367	-0,05	-0,0320	0,01	0,0480
k _{aa''}	0,1	0,0213	0,0213	0,0218	0,0218	0,0317	0,0317	0,0215	0,0215	0,0211	0,021	0,0372
k _{ay}	0,1	0,5822	0,5822	0,2006	0,2006	0,1160	0,1160	0,1677	0,1677	0,5351	0,535	0,4976
k _{ay'}	0,1	0,4916	0,4916	0,1362	0,1362	0,0687	0,0687	0,1236	0,1236	0,4915	0,492	0,4882
k _{ra}	0,1	0,5200	0,19	0,2447	0,14	0,2560	0,13	0,2658	0,09	0,1018	-0,02	-0,0001
k _{ra'}	0,1	0,0669	0,0669	0,0129	0,0129	0,1347	0,1347	0,1305	0,1305	0,0010	0,001	0,0010
massa	31,97207		79,9165		128,276327		91,9063		183,846980		238,0508	
referên- cia	(7)		(8)		(8)		(9)		(10)		(11)	

Tendo-se os valores ajustados para as constantes de fôrça, pode-se obter os valores dos elementos da matriz F simetrizada definidos na tabela 5.5. Estes valores estão na TABELA 5.7.

TABELA 5.7 - Elementos da matriz F simetrizada calculados para cada espécie molecular MF₆ a partir do conjunto ajustado das constantes de fôrça. Todos os elementos tem unidades de mdyn/Å⁰.

elementos	SF ₆	SeF ₆	TeF ₆	MoF ₆	WF ₆	UF ₆
F ₁₁	6,6986	5,5932	5,4342	6,1591	6,6709	4,9797
F ₂₂	4,6148	4,8564	5,0240	4,7581	5,1451	3,1917
F ₃₃	5,3094	4,9248	5,0231	4,6698	4,8157	3,7685
F ₄₃	0,9062	0,4636	0,2425	0,2707	0,2016	-0,0022
F ₄₄	1,0312	0,6476	0,4065	0,3003	0,2675	0,1522
F ₅₅	0,7652	0,4590	0,2758	0,2812	0,2865	0,1118
F ₆₆	0,6700	0,3900	0,2172	0,0766	0,0931	0,1146
referên cia	(7)	(12)	(8)	(9)	(10)	(11)

Tendo-se calculado, então as matrizes simetrizadas F e G para todas as moléculas MF₆ em questão, pode-se calcular através da equação secular (3.1) as frequências de vibração para as análogas substituídas isotôpicamente. Os valores calculados e os correspondentes experimentais estão na Tabela 5.8 e se mostram em acordo razoável.

A partir destes valores de frequências, nós podemos obter as separações destas devidas aos diferentes isótopos de cada espécie molecular MF₆, quando se troca a massa do átomo central de uma unidade. Estes valores estão na Tabela 5.9 e também se mostram em acordo razoável com os valores experimentais.

Foi comentado no capítulo III que o campo de fôrça obtido através do método de análise de coordenadas normais não é único e que a sua incerteza aumenta com o tamanho da molécula.

TABELA 5.8 - Frequências de vibração calculadas e experimentais (entre parentêses) para as moléculas MF_6 substituídas isotópicamente. As frequências estão em cm^{-1} e as massas exatas usadas para o ajuste do campo de força fornecido acima estão marcados com (*).

molécula massa do átomo M		ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
SF_6 (7)	31,97207 *	773,6	642,1	947,9	615,03	522,9	346,0
		(773,6)	(642,1)	(947,9)	(615,03)	(522,9)	(346,0)
	32,97146			939,0	613,5		
	33,96786			930,6	611,9		
SeF_6 (12, 13)	73,9225			788,3	437,0		
	75,9192			784,9	436,7		
	76,9199	706,9	658,7	783,2	436,5	405,0	264,0
	77,9165			781,6	436,3		
	79,9165 *	(706,9)	(658,7)	(778,5)	(436,0)	(405,0)	(264,0)
				778,5	436,0		
	81,9167			775,6	435,7		
TeF_6 (13)	119,9045			758,1	327,8		
	121,9030			756,7	327,1		
	122,9042			756,0	326,8		
	123,9028	696,8	670,0	755,2	326,4	314,0	197,0
	124,9044			754,6	326,1		
	125,9032			753,9	325,8		
	127,9047			752,6	325,1		
	129,9067			751,4	324,5		
	média *	(697,1)	(670,3)	(752,0)	(325,0)	(314,0)	(197,0)
MoF_6 (9)	91,9063 *	(741,8)	(652,0)	(749,5)	(265,7)	(317,0)	(117,0)
				749,5	265,7		
	93,9047			747,4	264,9		
	94,9046	741,8	652,0	746,3	264,5	317,0	117,0
	95,9046			745,3	264,1		
	96,9058			744,3	263,7		
	97,9055			743,4	263,3		
	99,9076	(741,8)	(652,0)	(741,4)	(262,7)	(317,0)	(117,0)
				741,5	262,5		

TABELA 5.8 - continuação

WF_6 (10)	179,9470			714,2	252,6		
	181,9483			713,6	252,3		
	182,9503	772,0	678,0	713,3	252,1	320,0	129,0
	183,9510			713,0	252,0		
	185,9543			712,4	251,8		
	média*	(772,0)	(688,0)	(713,0)	(252,0)	(320,0)	(129,0)
				713,0	252,0		
UF_6 (11)	234,0409			626,8	186,1		
	235,0439	667,0	534,0	626,6	186,06	200,0	143,1
	238,0508*	(667,0)	(534,0)	(626,0)	(186,0)	(200,0)	(143,0)
				626,0	185,8		

TABELA 5.9 - Separação entre as frequências de vibração das modos normais ativos na região do infravermelho para as espécies isotópicas dos MF_6 , que diferem de uma unidade de massa. Para o caso do UF_6 , estamos considerando apenas os isótopos de urânio 235 e 238.

molécula	(calc.)	(exp.)	(calc.)	(exp.)
SF_6	8,9	8,7(7)	1,5	1,65(7)
SeF_6	1,7	1,25(12)	0,2	-
TeF_6	0,7	-	0,3	-
MoF_6	1,1	1,01(9)	0,5	0,37 99)
WF_6	0,3	-	0,2	-
UF_6	0,6	0,66(11)	0,08	0,08(11)

la e com a diminuição de sua simetria. Tendo em vista os resultados que nós obtivemos com as moléculas do BCl_3 , no capítulo III e com os MF_6 , obtidos neste capítulo, pode-se concluir que apesar dos campos de força ajustados não serem únicos, eles descrevem bem os dois sistemas discutidos, no que se refere a

separação das frequências isotópicas. O método é útil, portanto, na previsão destas frequências e fornece estas informações importantes para o campo da seletividade da excitação de espécies isotópicas moleculares dos MF_6 .

5.1.1.b - O desdobramento rotacional

O outro aspecto que nós vamos discutir agora e mostrar os resultados, se refere a estimativa do desdobramento rotacional das bandas ro-vibracionais dos MF_6 ativas na região do infravermelho. Para este cálculo nós vamos utilizar a dependência do desdobramento PQR de uma banda ro-vibracional com as constantes de Coriolis, como foi demonstrado por McDowell, e especificado na equação (3.8), e a relação destas com o campo potencial, como mostrado na equação (3.9). As constantes de Coriolis, calculadas por esta equação, estão na Tabela 5.10.

TABELA 5.10 - Constantes de Coriolis calculadas para as moléculas MF_6 substituídas isotópicamente. As constantes para os modos normais ν_3 foram calculadas a partir da equação (3.9) e para os modos normais ν_4 foram calculadas a partir da regra da soma de zeta.

molécula	massa de M	$\zeta_3(\text{calc.})$	$\zeta_3(\text{exp.})$	$\zeta_4(\text{calc.})$	$\zeta_4(\text{exp.})$
SF_6	31,97207	0,6905	0,693 (7)	-0,1905	-0,213 (7)
	32,97146	0,6758		-0,1758	
	33,96786	0,6607		-0,1607	
SeF_6	73,9225	0,3164		0,1836	
	75,9192	0,3073		0,1927	
	76,9199	0,3026		0,1974	
	77,9173	0,2981		0,2019	
	79,9165	0,2895		0,2105	0,21±0,03
	81,9167	0,2812		0,2188	(12)

(continua)

continuação

TeF ₆	119,9045	0,2141		0,2859	
	121,9030	0,2098		0,2902	
	122,9042	0,2077		0,2923	
	123,9028	0,2053		0,2947	
	124,9044	0,2034		0,2966	
	125,9032	0,2013		0,2987	
	127,9047	0,1972		0,3028	
	129,9067	0,1935		0,3065	
	média	0,1955	0,18 (15)	0,3045	0,28 (15)
MoF ₆	91,9063	0,2130	0,233 (9)	0,2870	0,267 (9)
	93,9047	0,2074		0,2926	
	94,9046	0,2044		0,2956	
	95,9046	0,2016		0,2984	
	96,9058	0,1989		0,3011	
	97,9055	0,1963		0,3037	
	99,9076	0,1910	0,212 (9)	0,3090	0,288 (9)
WF ₆	179,9470	0,1161		0,3839	
	181,9483	0,1142		0,3858	
	182,9503	0,1132		0,3868	
	183,9510	0,1123	0,123 (10)	0,3877	0,39 (10)
	185,9543	0,1104		0,3896	
UF ₆	234,0409	0,1682		0,3317	
	235,0439	0,1676		0,3224	
	238,0508	0,1659	0,20 (11)	0,3342	0,30 (11)

Além dos valores das constantes de Coriolis, para o cálculo destes desdobramentos rotacionais necessita-se também, das constantes rotacionais B para cada molécula MF₆. Estes valores calculados a partir da definição dos momentos de inércia - estão na *Tabela 5.11* em unidades de cm⁻¹.

A separação entre os máximos dos ramos P e R das bandas ro-vibracionais ν_3 e ν_4 podem então, ser calculadas a partir dos valores fornecidos pelas tabelas 5.10 e 5.11, usando-se a equação (3.8) que agora é uma função apenas da temperatura. Os valores calculados para a temperatura de 300 K estão na *Tabela*.

5.12 para as espécies isotópicas dos MF_6 e estes valores se mostram em acordo razoável com os valores experimentais disponíveis.

TABELA 5.11 - Constantes rotacionais B para as moléculas MF_6 calculadas a partir das definições dos momentos de inércia.

<i>molécula</i>	<i>B (cm⁻¹)</i>
SF_6	0,090687
SeF_6	0,077852
TeF_6	0,066676
MoF_6	0,066969
WF_6	0,066239
UF_6	0,055513

Quando se compara a separação de frequências entre os isótopos de uma molécula MF_6 com o respectivo desdobramento rotacional dos ramos PQR, observa-se que quando a massa do átomo central aumenta, a separação das primeiras diminui, e além disso, para o modo normal ν_3 (que é o que em geral sofre a excitação por laser), apresenta um aumento da largura rotacional, a uma dada temperatura. O resultado disto é uma sobreposição maior das bandas ro-vibracionais devidas a cada espécie isotópica de um MF_6 com o aumento da massa do átomo central, o que traz como consequência numa menor possibilidade de excitação - seletiva isotopicamente.

Através da equação (3.8), pode-se ver que o espaçamento rotacional é uma função da temperatura, e diminui com a sua diminuição. O abaixamento da temperatura, sem condensação do gás, leva, portanto, a uma sobreposição menor dos ramos rotacionais. Apesar disto, entretanto, para moléculas mais pesadas, este valor ainda será maior que a separação entre as frequências devidas aos isótopos do átomo central, e a consequência disto é que, processos realizados a temperaturas baixas podem levar a eliminação de uma parte das bandas quentes, mas mesmo assim a eficiência do processo de excitação seletiva usando lasers de alta fluência, não será muito grande para mo

TABELA 5.12 - Valores para os $\Delta\nu_i$, P, R dos MF_6 substituídos isotopicamente para $T=300$ K. Os valores estão em cm^{-1} .

molécula	massa de M	$\Delta\nu_3$ (calc.)	$\Delta\nu_3$ (exp.)	$\Delta\nu_4$ (calc.)	$\Delta\nu_4$ (exp.)
SF_6	31,97007	5,4	5,3 (7)	20,64	
	32,97146	5,6		20,38	
	33,96786	5,9		20,12	
SeF_6	73,9225	11,0		13,11	
	75,9192	11,1		12,97	
	76,9199	11,2		12,89	
	77,9173	11,3		12,82	
	79,9165	11,4		12,68	13,0 (12)
	81,9167	11,5		12,55	
TeF_6	119,9045	11,70		10,62	
	121,9045	11,75		10,55	
	122,9042	11,78		10,52	
	123,9028	11,81		10,48	
	124,9044	11,84		10,46	
	125,9032	11,87		10,43	
	127,9047	11,93		10,36	
	129,9067	11,98		10,31	
	média	11,96	12,5 (15)	10,34	11,0 (15)
MoF_6	91,9063	11,7	11,6 (9)	10,62	10,8 (9)
	93,9047	11,8		10,54	
	94,9046	11,85		10,49	
	95,9046	11,9		10,45	
	96,9058	11,93		10,41	
	97,9055	12,0		10,37	
	99,9076	12,05		10,37	
WF_6	179,9470	13,1		9,13	
	181,9483	13,13		9,10	
	182,9503	13,14	12 $\pm$ 0,5 (12)	9,09	9 $\pm$ 1 (10)
	183,9510	13,15		9,07	
	185,9543	13,18		9,04	
UF_6	234,0409	11,28		9,06	
	235,0439	11,29		9,05	
	238,0508	11,31	11 (11)	9,03	10 (11)

lêculas mais pesadas. Este comportamento se refletiu nos experimentos de enriquecimento isotópico usando-se laser de fluência alta, para os quais se obteve: um enriquecimento de um fator de 1000 em enxofre 34, no SF_6 que não reagiu (16), enquanto que nos experimentos realizados com o UF_6 na abundância natural, o enriquecimento máximo conseguido, na amostra que não reagiu, foi de 1%. Vê-se deste modo que a combinação destes dois efeitos intrínsecos a esta classe molecular levam a uma diminuição de eficiência dos processos de excitação seletiva isotopicamente.

5.1.2 - A série molecular MF_5X

5.1.2.a - Frequências de vibração

No capítulo II nós propuzemos como objetivo deste trabalho estudar estes dois efeitos para a classe molecular dos MF_5Cl ($\text{M} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ e W) e SF_5Br , para se verificar qual o efeito da troca química de um ligante fluor dos MF_6 por um radical que apresenta isótopos diferentes. Estas moléculas já foram sintetizadas por vários métodos e em geral apresentam como característica química uma estabilidade menor que os análogos hexafluorados. Os métodos de síntese para cada uma delas podem ser encontrados na literatura: SF_5Cl (17- 21), SF_5Br (18, 22), SeF_5Cl (23), TeF_5Cl (24) e WF_5Cl (25).

Estas moléculas pertencem ao grupo pontual C_{4v} e esta geometria foi comprovada por estudos de espectroscopia de microonda, apresentando em geral um pequeno deslocamento da estrutura octaédrica perfeita porque o ângulo $\text{F}_{\text{eq}} - \text{M} - \text{F}_{\text{a}}$ é em torno de 88° . No nosso trabalho nós não vamos considerar esta deformação.

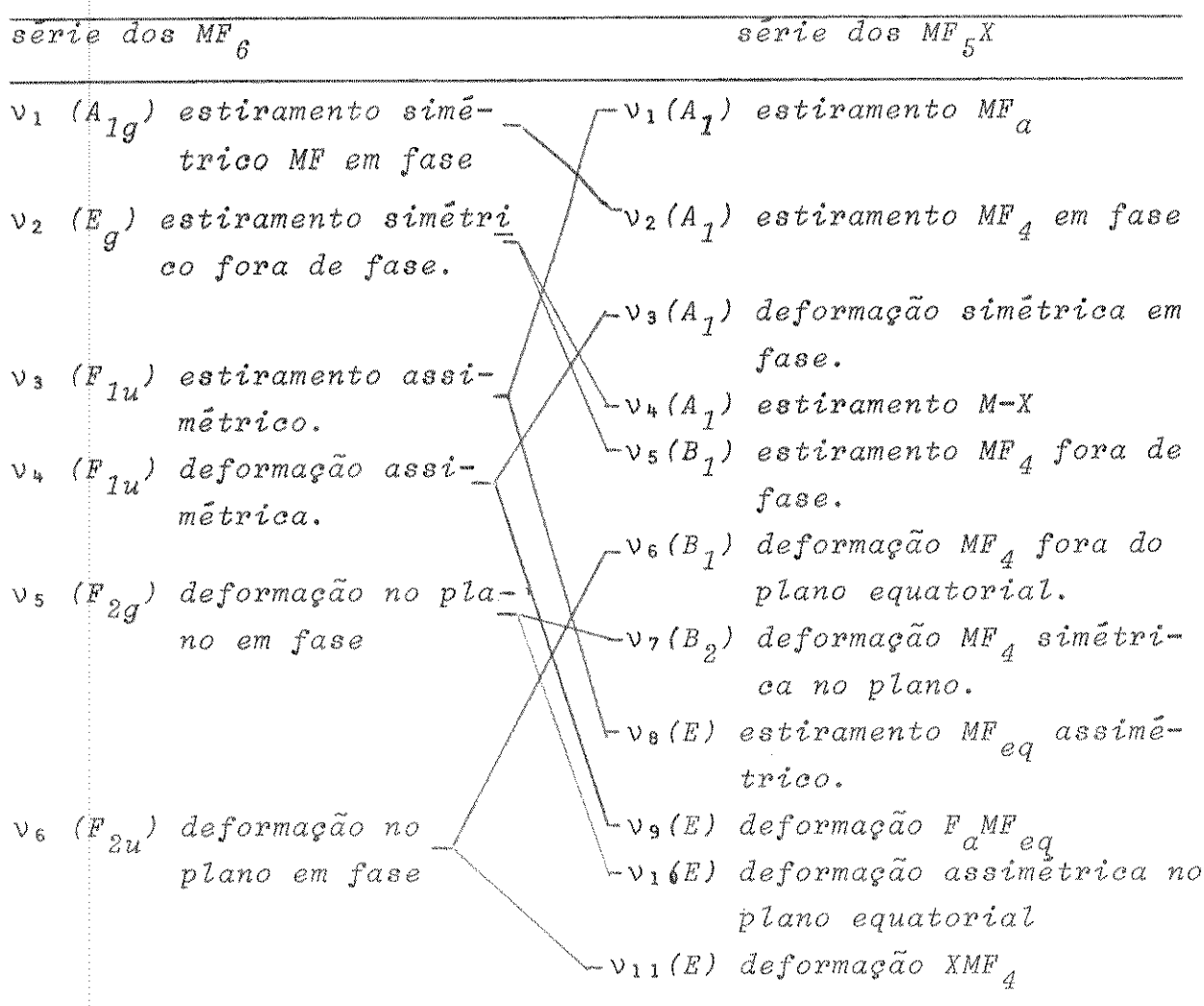
Os modos normais de vibração destas moléculas podem ser agrupados por espécie de simetria de acordo com a representação irredutível:

$$\Gamma(\text{C}_{4v}) = 4 \text{ A}_1(\text{R}, \text{IV}) + 2 \text{ B}_1(\text{R}) + \text{ B}_2(\text{R}) + 4 \text{ E}(\text{R}, \text{IV})$$

Estes modos normais de vibração podem ser relacionados com os modos normais de vibração das moléculas MF_6 através do diagrama

de correlação (26) da *Figura 5.2*. Estas correlações são importantes porque através delas nós iremos discutir: as relações de frequências de vibração das duas séries; as modificações nos contornos das bandas ro-vibracionais e o modelo de absorção multifotônica nas duas séries.

FIGURA 5.2 - Diagrama de correlação mostrando as relações de frequências de vibração nas séries dos MF_6 e MF_5X .



Do mesmo modo que para o caso das moléculas MF_6 nós vamos iniciar o cálculo da análise de coordenadas normais da série MF_5X definindo as coordenadas de simetria por modo normal de vibração e por espécie de simetria. Esta definição irá obedecer a mesma orientação das moléculas MF_6 porque no estudo posterior das intensidades esta orientação definirá as rotações dos tensores polares atômicos.

TABELA 5.13 - *Definição das coordenadas de simetria, segundo ca da espécie, para cada em dos modos normais de vi- bração de moléculas do tipo MF₅X. A definição das coordenadas internas está na Figura 5.1b.*

<i>modo</i>	<i>normal</i>	<i>simetria</i>	<i>coordenadas de simetria</i>
ν_1		A_1	$S_1 = \Delta R$
ν_2			$S_2 = 1/2 (\Delta r_5 + \Delta r_6 + \Delta r_3 + \Delta r_4)$
ν_3			$S_3 = \sqrt{2}/4 (\Delta \beta_{23} + \Delta \beta_{24} + \Delta \beta_{25} + \Delta \beta_{26} -$
ν			$\Delta \gamma_{13} - \Delta \gamma_{14} - \Delta \gamma_{15} - \Delta \gamma_{16})$
ν_4			$S_4 = \Delta D$
ν_5			$S_5 = 1/2 (\Delta r_5 + \Delta r_6 - \Delta r_3 - \Delta r_4)$
ν_6		B_1	$S_6 = \sqrt{2}/4 (- \Delta \beta_{23} + \Delta \beta_{25} - \Delta \beta_{24} + \Delta \beta_{26}$
			$+ \Delta \gamma_{13} - \Delta \gamma_{15} + \Delta \gamma_{14} - \Delta \gamma_{16})$
ν_7		B_2	$S_7 = 1/2 (\Delta \alpha_{36} + \Delta \alpha_{45} - \Delta \alpha_{46} - \Delta \alpha_{35})$
ν_8			$S_8 = 1/2 (- \Delta r_3 + \Delta r_5 + \Delta r_4 - \Delta r_6)$
ν_9			$S_9 = 1/2 (- \Delta \beta_{23} + \Delta \beta_{24} + \Delta \beta_{25} - \Delta \beta_{26})$
ν_{10}		E	$S_{10} \equiv \sqrt{2}/2 (- \Delta \alpha_{36} + \Delta \alpha_{45})$
ν_{11}			$S_{11} = 1/2 (- \Delta \gamma_{13} + \Delta \alpha_{15} + \Delta \alpha_{14} - \Delta \gamma_{16})$

Esta definição de coordenadas de simetria se baseia na definição das coordenadas internas dadas na *Figura 5.1.b* (32).

A matriz simetrizada para a energia cinética pode ser obtida a partir destas coordenadas de simetria, da geometria molecular e das massas atômicas exatas (2), fazendo-se uso da equação (3.2). As geometrias moleculares para cada uma das espécies acima estão na *Tabela 5.14*, sendo estes valores obtidos a partir de estudos com microonda.

As definições para os elementos da matriz G simetrizada podem ser calculadas a partir de equação 3.2 e estão na *Tabela 5.15*, sendo listados apenas os elementos diferentes de zero.

Para a definição do campo potencial nós optamos novamente pelo campo de força de valência cujas definições das constantes de força definidas pela equação (3.3) estão na *Tabela 5.16*.

TABELA 5.14 - Geometria molecular (distâncias interatômicas e ângulos de ligações) para as moléculas MF_5Cl ($M = S, Se, Te, e W$) e SF_5Br , obtidas a partir de espectroscopia com microondas. Como para o SeF_5Cl não foi feita esta determinação experimental, usou-se os valores já calculados a partir da regra de Schomaker-Stevenson (31).

molécula	$r_{M-F}^0 (\text{\AA})$	$r_{M-X}^0 (\text{\AA})$	$(F_a MF_{eq})$	referência
SF_5Cl	1,576	2,030	88922'	(27)
SF_5Br	1,594	2,197	88922'	(35)
SeF_5Cl	1,680	2,140	909	(30)
TeF_5Cl	1,830	2,250	88915'	(28)
WF_5Cl	1,836	2,252	88941'	(29)

TABELA 5.15 - Definição dos elementos da matriz G simetrizada, para as moléculas MF_5X . Nesta tabela μ se refere ao inverso da massa atômica de i , r_0 , R e D se referem as distâncias interatômicas de $M-F_{eq}$, $M-F_a$, e $M-X$, respectivamente.

elemento da matriz G	definição
G_{11}	$\mu_m + \mu_F$
G_{13}	$-\sqrt{8}/r \mu_M$
G_{14}	$-\mu_M$
G_{22}	μ_F
G_{33}	$1/r_0^2 (2 \mu_F + 8 \mu_M)$
G_{34}	$\sqrt{8} 1/r \mu_M$
G_{44}	$\mu_X + \mu_M$
G_{55}	μ_F
G_{66}	$2 1/r_0^2 \mu_F$
G_{77}	$4 1/r_0^2 \mu_F$
G_{88}	$\mu_F + 2 \mu_M$
G_{89}	$-2 1/R \mu_M$
G_{810}	$-2 1/r_0 \mu_M$
G_{811}	$-2 1/D \mu_M$
G_{99}	$1/r_0^2 (3 \mu_F + 2 \mu_M)$

(continua)

continuação

G_{910}	$2 \frac{1}{r_o^2} \mu_M$
G_{911}	$2 \frac{1}{r_o} \frac{1}{D} \mu_M - \frac{1}{r_o} \frac{1}{R} \mu_F$
G_{1010}	$2 \frac{1}{r_o^2} (\mu_F + 2 \mu_M)$
G_{1011}	$2 \frac{1}{r_o} \frac{1}{D} \mu_M$
G_{1111}	$\frac{1}{R^2} \mu_F + 2 \frac{1}{D^2} (\mu_X + \mu_M)$

TABELA 5.16 - Definição das constantes de força de valência para as moléculas MF_5X e que serão utilizadas na construção da matriz F simetrizada.

constante de força	descrição
k_R, k_r, k_D	constantes de força de estiramento de ligação $M-F_a$, $M-F_{eq}$ e $M-X$, respectivamente.
$k_\alpha, k_\beta, k_\gamma$	constantes de força de deformação dos ângulos de valência $F_{eq}-M-F_{eq}$, F_a-M-F_{eq} e $F_{eq}-M-X$, respectivamente.
$k_{rr}=k_{rR}, k_{rD}$	constantes de força de interação entre estiramentos de ligações vizinhas.
$k_{rr'}, k_{RD}$	constantes de força de interação entre ligações opostas.
$k_{\alpha\alpha}, k_{\beta\beta}, k_{\gamma\gamma}$	constantes de força de interação entre ângulos de valência vizinhos e no mesmo plano.
$k_{\alpha\alpha'}, k_{\beta\beta'}, k_{\gamma\gamma'}$	constantes de força de interação entre ângulos de valência no mesmo plano mas não adjacentes.
$k_{\alpha\beta}, k_{\alpha\gamma}, k_{\beta\gamma}$	constantes de força de interação entre deformações de ângulos de valência perpendiculares e com uma ligação em comum
$k_{r\gamma}, k_{r\alpha}=k_{r\beta}, k_{R\alpha}, k_{R\beta}, k_{D\alpha}, k_{D\gamma}$	constantes de força de interação entre estiramentos de ligação e deformação de ângulos de valência que contêm a ligação
$k_{r\alpha'}, k_{D\beta}, k_{R\gamma}$	constantes de força de interação entre estiramentos de ligação e deformação de ângulos de valência que não contêm a ligação.

A partir destas definições e das coordenadas de simetria pode-se obter os elementos da matriz F simetrizada e as definições de cada um dos seus elementos correspondentes aos elementos diferentes de zero da matriz G simetrizada estão na Tabela 5.17.

TABELA 5.17 - Elementos da matriz F simetrizada para as moléculas MF_5X , por blocos de simetria. Os valores das constantes de força devem estar em unidades de $\text{mdyn}/\text{\AA}$.

elementos da matriz	definição
F_{11}	k_R
F_{13}	$\sqrt{2} (k_{R\beta} - k_{R\gamma})$
F_{14}	k_{RD}
F_{22}	$k_r + 2 k_{rr'} + k_{rr''}$
F_{33}	$1/2 (k_{\beta} + 2 k_{\beta\beta'} + k_{\beta\beta''} + k_{\gamma} + 2 k_{\gamma\gamma'} + k_{\gamma\gamma''}) + 2 k_{\beta\gamma''} - k_{\beta\gamma} - k_{\beta\gamma'}$
F_{34}	$\sqrt{2} (k_{D\beta} - k_{D\gamma})$
F_{44}	k_D
F_{55}	$k_r - 2 k_{rr'} + k_{rr''}$
F_{66}	$1/\sqrt{2} (k_{\beta} + k_{\beta\beta''} - 2 k_{\beta\beta'} + k_{\gamma} + k_{\gamma\gamma''} - 2 k_{\gamma\gamma'}) + 2 k_{\beta\gamma''} - k_{\beta\gamma} - k_{\beta\gamma'}$
F_{77}	$k_{\alpha} - 2 k_{\alpha\alpha'} + k_{\alpha\alpha''}$
F_{88}	$k_r - k_{rr''}$
F_{89}	$k_{r\beta}$
F_{810}	$2/\sqrt{2} k_{r\alpha}$
F_{811}	$k_{r\gamma}$
F_{99}	$k_{\beta} - k_{\beta\beta''}$
F_{910}	$2/\sqrt{2} k_{\alpha\beta}$
F_{911}	$k_{\beta\gamma} - k_{\beta\gamma'}$
F_{1010}	$k_{\alpha} - k_{\alpha\alpha''}$
F_{1011}	$2/\sqrt{2} k_{\alpha\gamma}$
F_{1111}	$k_{\gamma} - k_{\gamma\gamma''}$

Este campo de força é análogo ao obtido por outros autores (33), diferindo em poucas aproximações feitas para reduzir o número de constantes de força.

Usando-se um conjunto inicial de constantes de força e as frequências experimentais para cada molécula se obteve um outro conjunto ajustado de constantes de força que reproduziu o conjunto fornecido de frequências experimentais dentro da margem do erro experimental. Fêz-se a escolha do conjunto inicial das constantes de força para a molécula de SF_5Cl a partir dos valores citados por Brooks e colaboradores (35) e para os valores não citados se usou o valor arbitrário de 0,1. Para as outras moléculas da série usei os valores da literatura - quando disponíveis e caso contrário estes foram transferidos da molécula de massa molecular mais próxima. Estes conjuntos inicial e ajustado das constantes de força estão na *Tabela 5.18* e a partir destes e das definições dos elementos da matriz F simetrizada da tabela 5.17, pode-se calcular seus valores e estes - estão na *Tabela 5.19*.

Um outro aspecto a ser comentado ainda neste procedimento de ajuste das constantes de força se refere a escolha do conjunto de frequências utilizadas e suas relações com as massas atômicas envolvidas na espécie molecular. Quando nós estudamos a série molecular MF_6 , as frequências de vibração dos modos normais ativos na região do infravermelho só se alteravam com a troca isotópica do átomo central. Na série molecular dos MF_5X onde X é um halogênio diferente do fluor, as frequências dos modos normais de vibração ativos no infravermelho mudam com as massas dos isótopos do átomo central e dos halogênios. O conjunto de frequências a ser usado no procedimento de otimização deve, portanto, ser escolhido para um conjunto de massas atômicas apropriadas. Os espectros infravermelhos destas moléculas não foram obtidos para um isótopo específico do átomo central, de modo que nesta otimização usamos a massa atômica média deste. A única separação de frequências que existe para estas moléculas, observadas experimentalmente são devidas aos modos normais ν_4 que dependem da massa do halogênio. Outros modos normais de vibração não apresentam esta separação, apesar de dependerem tanto da massa do halogênio quanto do átomo central, como pode ser visto nas definições dos elementos da matriz G simetrizada.

TABELA 5.18 - Conjunto de constantes de força inicial (a) e ajustado (b) para cada espécie molecular MF_5X . A unidade das constantes de força é $\text{mdyn}/\text{\AA}$. Nas três últimas linhas da tabela estão as massas atômicas usadas no procedimento de otimização para os átomos centrais (x) e para os ligantes X (y) e a referência que forneceu os valores das constantes de força.

CONSTANTES	SF_5Cl		SeF_5Cl		TeF_5Cl		WF_5Cl		SF_5Br	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
k_R	4,623	4,2332	4,836	4,4240	4,929	4,5454	4,56	4,5362	4,50	4,5601
k_r	4,593	4,4412	4,514	4,2823	4,760	4,5421	4,626	4,6013	4,285	4,3914
k_D	2,749	2,9014	2,737	2,7855	2,864	2,6391	2,660	2,9836	2,23	2,3208
k_α	0,8358	0,8534	0,4673	0,4576	0,2873	0,2926	0,3793	0,5579	0,7665	0,8326
k_β	0,7485	0,7314	0,4259	0,4141	0,2756	0,1839	0,2699	0,3567	0,7314	0,8197
k_γ	0,7027	0,5921	0,4267	0,4156	0,2732	0,3256	0,3538	0,3137	0,463	0,5639
$k_{rr'}$	0,261	0,2838	0,081	0,0653	0,045	0,0259	0,2590	0,2297	0,265	0,2122
k_{rD}	0,300	0,4148	0,11	0,1051	0,060	0,2760	0,2760	0,4756	0,4148	0,0207
$k_{rr''}$	0,348	0,4554	0,108	0,3749	0,060	0,2552	0,4760	0,4938	0,545	0,2821
k_{rD}	0,400	0,2831	0,140	0,1302	0,078	0,0964	0,0964	0,2552	0,67	0,0309
$k_{\alpha\alpha'}$	0,0604	0,1726	0,0283	-0,0236	0,0161	0,0071	-0,0092	0,1657	0,1726	0,1641
$k_{\beta\beta'}$	0,1	0,0714	0,0714	0,0211	0,0211	0,0640	0,0640	0,0229	0,0714	-0,1993
$k_{\gamma\gamma'}$	0,1	0,0079	0,0079	0,0369	0,0369	-0,0236	-0,0236	0,1182	0,0079	-0,2372
$k_{\alpha\alpha''}$	0,1047	0,2028	0,0567	-0,1008	0,0418	-0,0233	-0,0233	0,1713	0,2028	0,1951
$k_{\alpha\beta}$	0,1	-0,1741	-0,1741	0,0263	0,0263	0,0666	0,1860	-0,0040	-0,1741	0,0523
$k_{\alpha\gamma}$	0,0466	0,1006	0,0278	0,0887	0,0228	0,0869	-0,1348	0,0108	0,1006	0,0255
$k_{\beta\beta''}$	0,1	-0,2325	-0,2325	-0,1031	-0,1031	-0,0816	-0,0816	0,0170	-0,2325	-0,1598

(contínua)

(continuação)

$k_{\gamma\gamma''}$	0,1	-0,1179	-0,1179	0,0371	0,0371	0,0138	0,0138	0,0138	-0,0138	-0,0190	-0,1179	0,0714
$k_{\beta\gamma}$	0,1	-0,1175	-0,1175	0,0619	0,0619	-0,0058	-0,0058	0,1126	-0,0058	0,1126	-0,1175	-0,1114
$k_{\beta\gamma'}$	0,1	-0,0618	-0,0618	-0,1040	-0,1040	-0,0911	-0,0911	-0,0136	0,1294	-0,0136	-0,0618	-0,1637
$k_{\beta\gamma''}$	0,1	-0,0822	-0,0822	-0,0299	-0,0299	-0,0276	-0,0276	0,0042	-0,0276	0,0042	-0,0822	-0,1551
$k_{r\alpha}$	0,3046	0,4497	0,1548	0,2763	0,0984	0,0087	0,0087	0,0001	-0,0203	0,0001	0,4497	0,5590
$k_{r\beta}$	0,1	-0,2410	-0,2410	-0,2224	-0,2224	-0,2224	-0,2224	0,0746	-0,2224	0,0746	0,66	0,0543
$k_{r\gamma}$	0,1	-0,0931	-0,0931	-0,1442	-0,1442	-0,1442	-0,1442	0,0938	0,1821	-0,0938	0,45	-0,2194
$k_{D\beta}$	0,1	0,0293	0,0293	0,0404	0,0404	0,0404	0,0404	0,0383	0,0404	0,0383	0,0293	0,0243
$k_{D\gamma}$	0,1	0,1742	0,1742	0,1887	0,1887	0,0361	0,0361	0,0035	0,0361	0,0035	0,1742	0,1129
$k_{R\beta}$	0,1	0,4575	0,4575	0,1183	0,1183	0,0069	0,0069	0,0492	0,0069	0,0492	0,4575	0,4901
$k_{R\gamma}$	0,1	0,1209	0,1209	0,1224	0,1224	0,1224	0,1224	0,0855	0,1224	0,0855	0,1209	0,0865
x	31,97207	79,275359	128,276325	183,84698	31,97207							
y	34,96885	34,968850	34,968850	35,383596	média							
referência	(35)	(35)	(35)	(36)	(35)							(35)

TABELA 5.19 - Elementos da matriz F simetrizada calculados para cada espécie molecular MF₅X a partir do conjunto ajustado das constantes de força fornecidas na tabela 5.18.

<i>elemento</i>	<i>SF₅Cl</i>	<i>SeF₅Cl</i>	<i>TeF₅Cl</i>	<i>WF₅Cl</i>	<i>SF₅Br</i>
<i>F₁₁</i>	4,2332	4,4240	4,5454	5,3662	4,5601
<i>F₁₃</i>	0,4760	-0,0058	0,2137	-0,0513	0,5708
<i>F₁₄</i>	0,4148	0,1302	0,0964	0,2552	0,0309
<i>F₂₂</i>	5,4642	4,7878	4,8464	5,5542	5,0979
<i>F₃₃</i>	0,5808	0,4222	0,3651	0,2847	0,1760
<i>F₃₄</i>	-0,2049	-0,2097	0,0061	0,0492	-0,1253
<i>F₄₄</i>	2,9014	2,7855	2,6391	2,9836	2,3208
<i>F₅₅</i>	4,3290	4,5266	4,7428	4,6357	4,2491
<i>F₆₆</i>	0,4222	0,3062	0,2222	0,2025	1,049
<i>F₇₇</i>	0,7110	0,4040	0,2551	0,3978	0,6995
<i>F₈₈</i>	3,9566	3,9074	4,5162	4,1075	4,1093
<i>F₈₉</i>	-0,2410	-0,2224	-0,2224	0,0746	0,0543
<i>F₈₁₀</i>	0,6360	0,3908	0,0123	0,0001	0,7905
<i>F₈₁₁</i>	-0,0931	-0,1442	-0,1442	-0,0938	-0,2194
<i>F₉₉</i>	0,9639	0,5172	0,2655	0,3397	0,9795
<i>F₉₁₀</i>	-0,2462	0,0372	0,0942	-0,0057	0,0741
<i>F₉₁₁</i>	-0,0557	0,1659	0,0853	0,1262	0,0523
<i>F₁₀₁₀</i>	0,6808	0,5584	0,3159	0,3866	0,6375
<i>F₁₀₁₁</i>	0,1423	0,1254	0,1229	0,0153	0,0361
<i>F₁₁₁₁</i>	0,7100	0,3785	0,3118	0,3317	0,4925

Um caso específico disto é o modo normal ν_{11} . Como se espera que a dependência maior com a massa do halogênio ocorra no modo normal ν_4 , para o qual alguns dos espectros mostram a separação de frequências, considerou-se que um conjunto apropriado de massas atômicas seria aquele onde se usasse a massa média do átomo central e a massa exata do halogênio para o conjunto de frequências específicas. No caso destas não serem conhecidas usou-se a massa média de X também.

O conjunto de frequências calculadas, com o campo de força ajustado, para cada espécie isotópica de cada sistema molecular MF₅X e as frequências experimentais usadas na otimização das constantes de força estão na Tabela 5.20.

TABELA 5.20 - Frequências de vibração calculadas, para cada espécie molecular MF₅X, contento isótopos do átomo central e do halogênio, a partir do campo de força ajustado neste trabalho. A última linha de cada espécie MF₅X se refere aos valores experimentais de frequências usadas no processo de otimização das constantes de força para o conjunto de massas atômicas especificadas.

molécula	M	X	v ₁	v ₂	v ₃	v ₄	v ₅	v ₆	v ₇	v ₈	v ₉	v ₁₀	v ₁₁
SF ₅ Cl	31,97207	34,96885	854,8	707,0	601,6	401,6	622,3	295,1	504,1	909,0	578,9	441,0	273,0
		36,96590	854,6	706,6	601,5	393,4				908,8	577,9	440,6	270,8
	32,97146	34,96885	845,3	706,6	601,3	401,6				900,3	578,7	440,0	272,9
		36,96590	845,1	706,1	601,3	393,4				900,2	577,7	439,6	270,8
	33,96786	34,96885	835,4	706,1	601,1	401,5				892,2	578,5	439,0	272,9
SeF ₅ Cl		36,96590	835,2	705,6	601,0	393,3				892,0	577,5	438,6	270,8
		experimental (37,38)854,6	707,1	601,9	401,7	622,2	-		504,1	909,0	579,0	441,0	273,0
	73,92250	34,96885	737,6	654,1	444,3	384,2	636,0	252,0	380,0	756,1	423,8	334,1	213,0
		36,96590	737,5	654,0	442,1	377,5				756,0	423,3	334,0	211,0
	75,91950	34,96885	734,2	654,1	442,6	384,2				751,8	422,7	334,1	213,0
76,91990		36,96590	734,1	654,0	440,4	377,5				751,7	422,2	334,0	211,0
		34,96885	732,6	654,0	441,8	384,2				749,7	422,2	334,0	213,0
		36,96590	732,5	654,0	439,5	377,5				749,6	421,7	333,9	211,0
	77,9173	34,96885	731,1	654,0	441,0	384,2				747,7	421,7	334,0	213,0
		36,96590	731,0	654,0	438,7	377,5				747,6	421,2	333,9	211,0
79,9165		34,96885	728,1	654,0	439,3	384,2				743,8	420,7	334,0	213,0
		36,96590	728,0	653,9	437,0	377,5				743,7	420,2	333,9	211,0
	81,9167	34,96885	725,2	653,9	437,7	384,2				740,0	419,7	334,0	213,0
		experimental (30)	729,0	654,0	440,0	384,0	636,0	-	380,0	745,0	421,0	334,0	213,0

(continuação)

TeF ₅ Cl	121,0030	34,96885	712,1	662,0	312,3	413,0	651,0	220,0	302,0	731,5	326,2	259,0	167,0
		36,96590	712,0	661,7	309,3	407,4				731,5	325,3	258,3	165,8
	122,9042	34,96885	711,4	662,0	312,3	412,5				730,6	325,9	259,0	167,0
		36,96590	711,3	661,7	309,3	407,0				730,5	325,1	258,3	165,8
	123,9028	34,96885	710,8	662,0	312,2	412,2				729,7	325,6	259,0	167,0
		36,96590	710,7	661,7	309,2	406,6				729,7	324,9	258,3	165,8
	124,9044	34,96885	710,1	662,0	312,2	411,8				728,9	325,4	259,0	167,0
		36,96590	710,0	661,7	309,1	406,2				728,8	324,6	258,3	165,8
	125,9032	34,96885	709,5	662,0	312,1	411,4				728,0	325,1	259,0	167,0
		36,96590	709,4	661,7	309,1	405,8				728,0	324,3	258,3	165,8
	127,9047	34,96885	708,2	662,0	312,0	410,6				726,3	324,6	259,0	167,0
		36,96590	708,1	661,7	309,0	405,0				726,2	323,8	258,3	165,8
	129,9067	34,96885	707,0	662,0	312,0	409,9				724,7	324,1	259,0	167,0
		36,96590	706,9	661,7	308,9	404,2				724,6	323,3	258,3	165,8
	experimental (35)		708,0	662,0	312,0	410,5	651,0	—	302,0	726,0	324,5	259,0	167,0
WF ₅ Cl	179,9470	34,96885	744,4	702,9	254,6	402,6	644,1	197,5	377,0	672,8	277,0	303,6	228,2
		36,96590	744,3	702,4	253,7	392,5				672,8	277,0	303,3	225,6
	181,9483	34,96885	744,2	702,6	254,4	402,2				672,1	277,0	303,3	228,2
		36,96590	744,1	702,1	253,6	394,1				672,1	277,0	303,0	225,6
	182,9503	34,96885	744,1	702,4	254,3	402,0				671,7	277,0	303,1	228,2
		36,96590	744,0	701,9	253,5	393,9				671,7	277,0	302,8	225,6
	183,9510	34,96885	744,0	702,3	254,2	401,8				671,3	277,0	303,0	228,2
		36,96590	743,9	701,8	253,4	393,7				671,3	277,0	303,0	225,6
	185,9543	34,96885	743,8	702,0	254,0	401,5				670,6	277,0	302,7	228,2

(continua)

(continuação)

(continuação)													
	36,96590	743,7	701,5	253,2	393,4			670,6	277,0	302,3	225,6		
experimental (32)	743,0	703,0	254,0	400,0	644,0	182,0	377,0	671,0	278,0	302,0	228,0		
SF_5Br	31,97207	78,9183	849,0	692,0	591,0	272,0	620,0	467,3	500,0	894,0	575,0	418,1	222,2
	80,9163	849,0	692,0	591,0	270,0					894,0	575,0	418,0	221,8
32,97146	78,9183	840,0	691,8	590,2	271,9					885,4	574,5	417,3	222,2
	80,9163	840,0	691,8	590,2	269,8					885,3	574,5	417,2	221,8
33,96786	78,9183	831,5	691,6	589,4	271,7					877,2	574,1	416,5	222,2
	80,9163	831,5	691,6	589,4	269,6					877,2	574,1	416,4	221,7
experimental (33)	849,0	692,0	591,0	271,0	620,0	-	500,0	984,0	575,0	418,0	222,0		

As separações de frequências com a troca apenas do átomo central podem ser obtidas a partir da tabela 5.20, o mesmo ocorrendo para a troca da massa do halogênio. Estes valores estão na Tabela 5.21 e podem ser comparados com os experimentais (entre parênteses), mostrando-se em acordo razoável.

TABELA 5.21 - Separação entre as frequências dos modos normais de vibração para as moléculas MF_5X substituídas isotopicamente.

	SF_5Cl		SeF_5Cl		Tef_5Cl		WF_5Cl		SF_5Br	
	$\Delta\nu_M$	$\Delta\nu_X$	$\Delta\nu_M$	$\Delta\nu_X$	$\Delta\nu_M$	$\Delta\nu_X$	$\Delta\nu_M$	$\Delta\nu_X$	$\Delta\nu_M$	$\Delta\nu_X$
$\Delta\nu_1$	9,5	0,2	1,6	0,1	0,7	0,1	0,1	0,1	9,0	-
$\Delta\nu_2$	0,4	0,5	-	0,1	-	0,3	0,15	0,5	0,2	-
$\Delta\nu_3$	0,3	0,1	0,8	2,2	0,1	3,0	0,1	0,8	0,8	-
$\Delta\nu_4$	0,0	8,2	-	6,7	0,3	5,6	0-2	8,1	0,1	2,0
$\Delta\nu_8$	8,7	0,2	2,1	0,1	0,9	-	0,4	-	8,4	-
$\Delta\nu_9$	0,2	1,0	0,5	0,5	0,3	0,8	-	-	0,5	-
$\Delta\nu_{10}$	1,0	0,4	-	0,1	-	0,7	0,1	0,4	0,8	0,1
$\Delta\nu_{11}$	0,1	2,2	-	0,1	-	1,2	-	2,6	-	0,2
ref.			(30)		(35)					

Quando se compara os valores desta tabela com aqueles obtidos para os MF_6 correspondentes, se observa que os modos normais ν_1 e ν_8 , relativos aos estiramentos das ligações M-F axiais e equatoriais, respectivamente, tem aproximadamente o mesmo valor para as separações de frequências que o modo ν_3 dos MF_6 , modo este também associado com o estiramento M-F assimétrico. A relação entre estes deslocamentos de frequências relativos aos modos normais de deformação de ângulos ν_4 dos MF_6 e ν_3 e ν_9 dos MF_5X , que também estão correlacionados, como mostra o diagrama da figura 5.2, não é análoga aos estiramentos e não obedece a uma ordem estabelecida, sendo que este fato pode ser atribuído a uma imprecisão maior nas constantes de força relacionadas a interação entre ângulos. O fato da quebra de simetria levar a uma maior incerteza no conjunto das coordenadas normais calculadas, já foi comentado no capítulo III e se reflete claramente neste sistema molecular.

5.1.2.b - O desdobramento rotacional

Para complementar o estudo espectroscópico destas moléculas vamos estimar as larguras das bandas ro-vibacionais e com isto e os dados de separação de frequências das moléculas substituídas isotopicamente podemos estimar as sobreposições entre elas. A determinação do contorno para estas bandas não é tão simples como para o caso das moléculas tipo pião esférico, já que para o caso de piões simétricos ela é uma função da direção do momento de transição em relação a direção do eixo principal do pião. Gehard e Dennison (40) deduziram uma relação empírica para o cálculo do espaçamento entre os máximos dos ramos rotacionais P e R de bandas vibracionais paralelas. Esta relação é uma função dos momentos de inércia, como mostra a equação 5.2.

$$\Delta v_{iP,R} = \frac{S(\beta)}{\pi \cdot c} \sqrt{\frac{k T}{I_B}} \quad (5.2)$$

$$\text{onde } \log S(\beta) = \frac{0,721}{(\beta + 4)^{1,17}} ; \quad \beta = \frac{I_B}{I_A} - 1$$

Para estas moléculas o momento de inércia I_B pode ser calculado a partir das constantes rotacionais B experimentais, obtidas a partir da espectroscopia com microondas e o momento de inércia I_A , ao longo do eixo principal do pião, pode ser calculado a partir da geometria molecular. A partir deles pode-se calcular o espaçamento rotacional tendo-se obtido que para as bandas paralelas do SF_5Cl este é de $13,5 \text{ cm}^{-1}$, enquanto que os valores experimentais são de $\Delta v_1 = 12,9$, $\Delta v_3 = 14,5$ e $\Delta v_4 = 14,4 \text{ cm}^{-1}$ e o modo v_2 não apresenta este desdobramento. Para as outras moléculas da série os espectros não permitem uma resolução suficiente para identificar estes valores, mas os valores calculados foram de $12,9 \text{ cm}^{-1}$ para o SeF_5Cl , $11,8 \text{ cm}^{-1}$ para o TeF_5Cl , $11,8 \text{ cm}^{-1}$ para o WF_5Cl e $10,8 \text{ cm}^{-1}$ para o SF_5Br .

Para bandas perpendiculares a situação é mais complexa porque analisando-se os tipos de transições que as caracterizam, vemos que existe um ramo PQR para cada número quântico rotacional K inicial (41), de modo que a separação entre estes ra

mos é muito pequena e traz como consequência a não resolução dos seus contornos rotacionais. Estas características permitem a diferenciação entre uma banda perpendicular e uma paralela.

Para o ponto de vista que nós focalizamos neste trabalho, que é o da probabilidade de excitação seletiva de isótopos usando-se laser, esta diferença de contorno traz como consequências : a porcentagem de sobreposição de bandas ro-vibracionais perpendiculares devidas a duas moléculas substituídas isotopicamente será uma função apenas de dependência dos coeficientes de absorção controlados pela abundância isotópica em um dado comprimento de onda, a uma dada temperatura. Para o caso de bandas paralelas, esta sobreposição irá depender destes coeficientes de absorção, que são uma função dos fatores acima, acrescidos da característica dos ramos rotacionais envolvidos.

Nós podemos notar ainda que enquanto para o SF_6 temos que a separação de frequências devidas aos isótopos de enxofre é maior que a largura dos ramos PR, para as bandas paralelas do SF_5Cl , que apresentam contorno rotacional, estas duas são da mesma ordem por unidade de massa, mostrando desta forma que a quebra de simetria está agravando o problema da superposição rotacional, tanto para as bandas paralelas, quanto perpendiculares.

Como conclusão inicial deste item tem-se que apesar da quebra de simetria aumentar a probabilidade de ressonância com as linhas de emissão do laser de CO_2 e, de além disso, não alterar muito a separação das bandas ro-vibracionais devidas aos isótopos diferentes do átomo central, ocorre uma aumento da largura das bandas rotacionais, o que provoca uma sobreposição maior destas estruturas rotacionais. Este aspecto que é uma desvantagem para o caso do SF_5Cl em relação ao SF_6 , não o é para as moléculas mais pesadas desta série, já que para estas esta separação é da mesma ordem que os análogos hexafluorados, representando desta forma uma possível vantagem em relação a estes últimos.

Antes de fazermos uma análise mais crítica deste problema vamos estender nosso estudo ainda ao problema da ressonância da emissão do laser com a absorção molecular, procurando um método para a previsão de frequências de moléculas correlatas a estas que nós já estudamos.

5.2 - Previsão de Frequências dos Modos Normais Fundamentais de Vibração

5.2.1 - Moléculas do tipo MF_6

Conforme já mostrado é nosso interesse calcular de modo aproximado as frequências de vibração de algumas moléculas do tipo MF_5X , especificamente SF_5I e UF_5Cl , no sentido de se verificar como as frequências estão mudando nas séries SF_5X ($X = F, Cl, Br$ e I) e MF_5Cl ($M = S, Se, Te, W$ e U) para prever a possibilidade destas moléculas absorverem ressonantemente o laser de CO_2 .

Para que este cálculo seja feito, nós inicialmente iremos mostrar os resultados obtidos para as moléculas ReF_6 e OsF_6 da série dos hexafluoretos, cuja previsão foi feita com base no método discutido na capítulo III. Este método, conforme já descrito, se baseia na relação linear que existe entre ν_i e $\sqrt{F_{ii}}$, para $i=1, 2, 5, 6$ já que para estes modos normais o elemento da matriz para a energia cinética depende apenas da massa do fluor. Para os modos normais ν_3 e ν_4 , cujas frequências dependem tanto da massa do fluor quanto do átomo central, a relação linear deve ser entre ν_i e o produto $\sqrt{F_{ii}G_{ii}}$. Na Figura 5.3 estão os gráficos correspondentes a estas relações lineares para os modos normais dos MF_6 ($M = S, Se, Te, Mo, W$ e U).

O desvio da linearidade observado para as relações envolvendo os modos normais ν_3 e ν_4 depende da contribuição percentual do elemento fora da diagonal da matriz F simetrizada, podendo-se também relacioná-lo com a porcentagem de mistura entre as coordenadas normais. A conclusão que se obtém destas curvas é que a contribuição do elemento fora da diagonal é maior para o modo ν_4 do que para o ν_3 ou ainda, que a coordenada normal para o estiramento assimétrico tem uma contribuição menor do movimento de deformação do que vice-versa. Além disso se observa que para as moléculas mais pesadas a mistura das coordenadas normais é menor, o que nos levou a construir uma curva para o modo normal ν_4 onde a molécula mais leve que era o SF_6 , fosse deixada fora da curva.

Como para estas moléculas MF_6 existem estas relações lineares entre as frequências dos modos normais de vibração e o

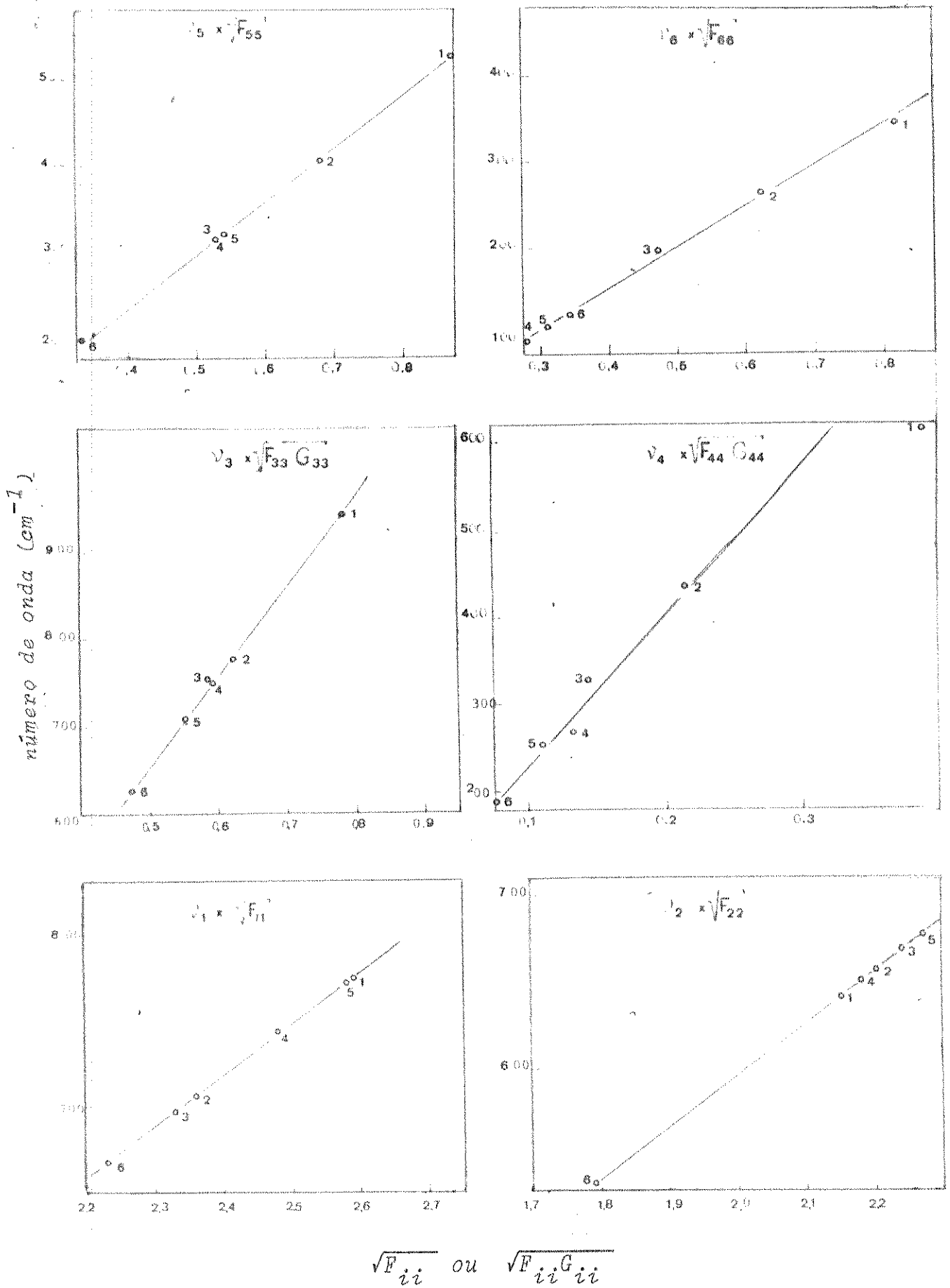


FIGURA 5.3 - Relações entre ν_i e F_{ii} para $i=1, 2, 5$, e 6 e ν_j e $F_{jj}G_{jj}$ para $j=3$ e 4 envolvendo os modos normais de vibração i e j das moléculas do tipo MF_6 ($M = \text{S}(1), \text{Se}(2), \text{Te}(3), \text{Mo}(4), \text{W}(5)$ e $\text{U}(6)$).

campo potencial deve-se esperar que uma vez estimado o campo potencial para qualquer hexafluoreto, pode-se determinar a frequência do respectivo modo normal de vibração. Para testar esta hipótese, estimamos as frequências de vibração dos modos normais das moléculas ReF_6 e OsF_6 , para as quais os valores experimentais são conhecidos, usando-se elementos da matriz F simetrizada determinadas para o campo de força de valência (8). O procedimento usado para isto foi o dos quadrados mínimos obtidos a partir das coordenadas dos pontos descritos nas curvas da figura 5.3, para cada modo normal. Os valores obtidos, os valores experimentais e os erros percentuais estão na Tabela 5.22, permitindo a conclusão que o método é razoável para moléculas deste tipo.

TABELA 5.22 - Valores das frequências dos modos normais de vibração das moléculas ReF_6 e OsF_6 estimadas (a) e experimentais (b), dos campo de força de valência usado no procedimento de quadrados mínimos e o erro percentual cometido.

	ReF_6				OsF_6			
	(a)	(b)	F_{ii}	%	(a)	(b)	F_{ii}	%
ν_1	753,2	753,7	6,35	0,07	729,3	730,7	5,95	0,2
ν_2	670,5	671,0	5,03	0,07	667,8	668,0	4,99	0,03
ν_3	713,5	715,0	4,89	0,20	712,2	720,0	4,89	0,1
ν_4	364,0	254,0	0,28	-41,6	376,0	268,0	0,30	-40,3
ν_5	293,1	295,0	0,24	0,6	280,6	276,0	0,22	-1,7
ν_6	207,0	147,0	0,24	-40,8	198,2	205,0	0,22	3,3

Os desvios observados podem ser atribuídos a dois fatores diferentes: o primeiro deles se refere a que os valores experimentais podem estar com um erro grande, o que é o caso do modo normal ν_6 , principalmente, já que ele não pode ser observado experimentalmente de modo direto; o outro fator se refere a imprecisão no campo de força, sendo que este problema sempre aparece em grau maior para os modos normais relacionados com a deformação de ângulo. Uma outra fonte de erro pode ser ainda, as massas atômicas, sendo que para os valores da tabela 5.2, usamos a massa atômica do renio como sendo 186,9560 e a do osmio

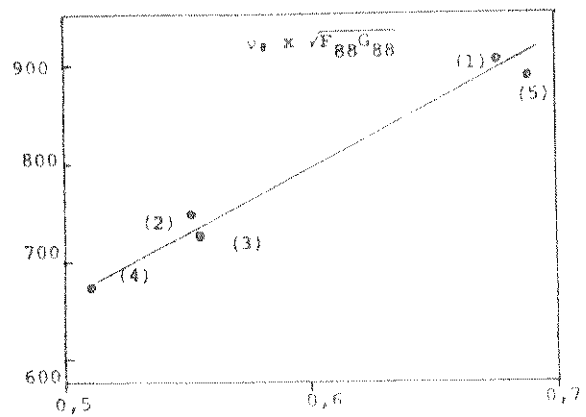
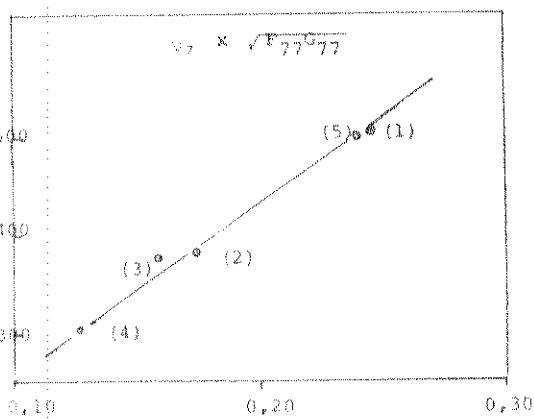
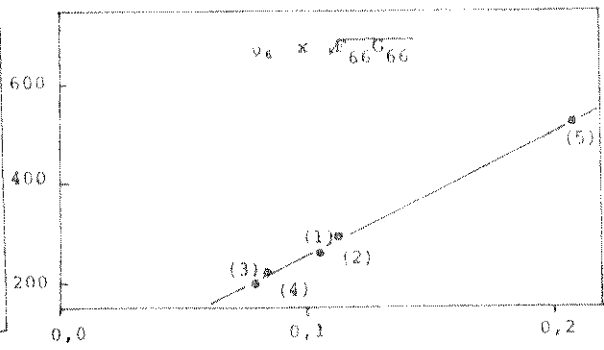
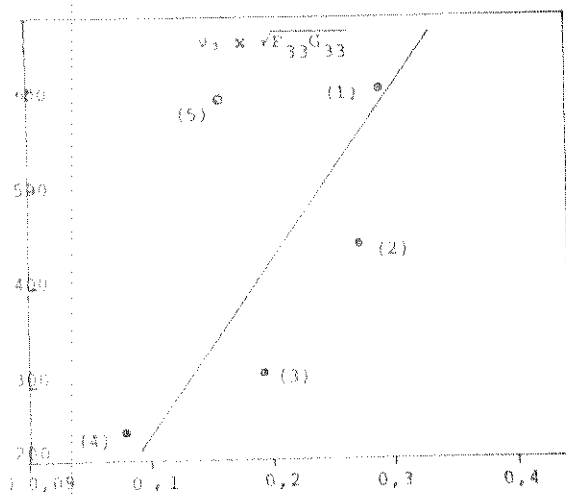
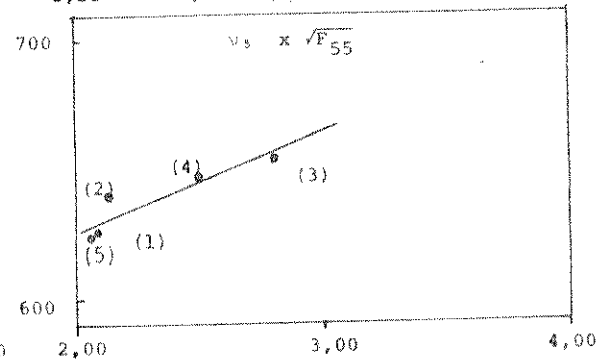
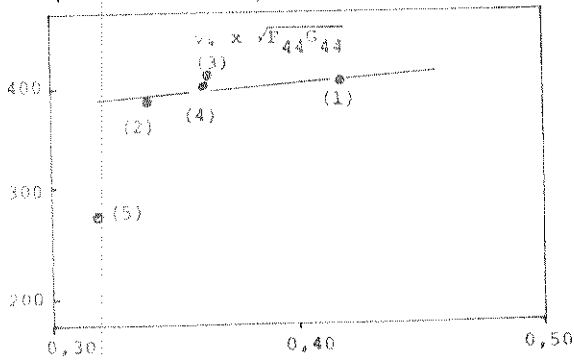
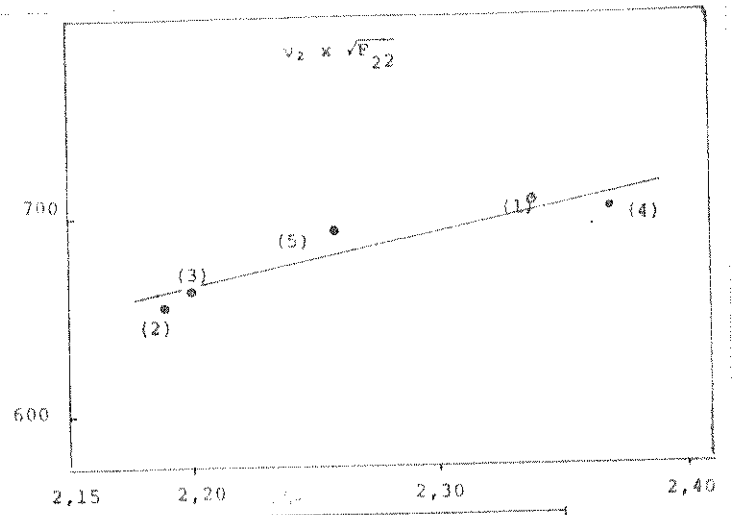
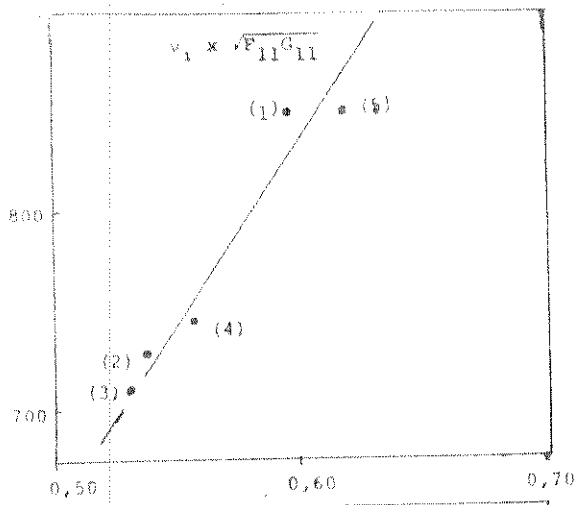
foi de 192,0, ao passo que os valores experimentais se referem a massa média.

5.2.2 - As moléculas do tipo MF_5Cl e SF_5I

A conclusão que se pode chegar a respeito deste procedimento é que ele irá perder sua eficiência quando existir u ma mistura muito grande das coordenadas normais, já que neste caso existe uma participação grande dos elementos fora da diagonal da matriz F simetrizada. Esta participação se torna mais importante nas moléculas maiores e menos simétricas, como é o caso das do tipo MF_5X . Esta dispersão maior dos pontos das curvas $\nu_i \times \sqrt{F_{ii}G_{ii}}$ pode ser vista na *Figura 5.4* onde mostramos as curvas correspondentes as moléculas MF_5Cl ($M = S, Se, Te$ e W) e SF_5Br . Pode-se observar nestas curvas que: os modos normais que são independentes das massas do átomo central e do ligante X apresentam relações $\nu_i \times \sqrt{F_{ii}}$ lineares, como para o caso dos MF_6 ; os modos normais que dependem apenas das massas do átomo central e do fluor, apresentam a relação $\nu_i \times \sqrt{F_{ii}G_{ii}}$ linear, com a dispersão dependendo da magnitude dos elementos fora da diagonal na matriz F , mas esta em geral é pequena; os modos relacionados com as deformações dos ângulos perpendiculares ao plano equatorial apresentam uma dispersão maior (ν_3, ν_6 e ν_{11}) e o modo ν_4 que se refere ao estiramento da ligação $M-X$ tem uma relação linear com $\sqrt{F_{44}G_{44}}$ para um dado ligante X .

Vê-se destas curvas que uma vez conhecido o elemento diagonal da matriz F simetrizada para cada modo normal destas moléculas, pode-se estimar de modo aproximado suas frequências respectivas. Como entretanto nós queremos estimar frequências dos modos normais de vibração de moléculas desconhecidas, e portanto não dispomos dos elementos da matriz F simetrizada, nós propuzemos um método que consiste em relacionar estas frequências com aquelas correlacionadas das moléculas MF_6 , obtendo uma relação aproximada do tipo:

$$\frac{\nu_i(MF_6)}{\nu_j(MF_5X)} = \frac{\sqrt{F_{ii}}}{\sqrt{F_{jj}}} \frac{\sqrt{G_{ii}}}{\sqrt{G_{jj}}} \quad (5.3)$$



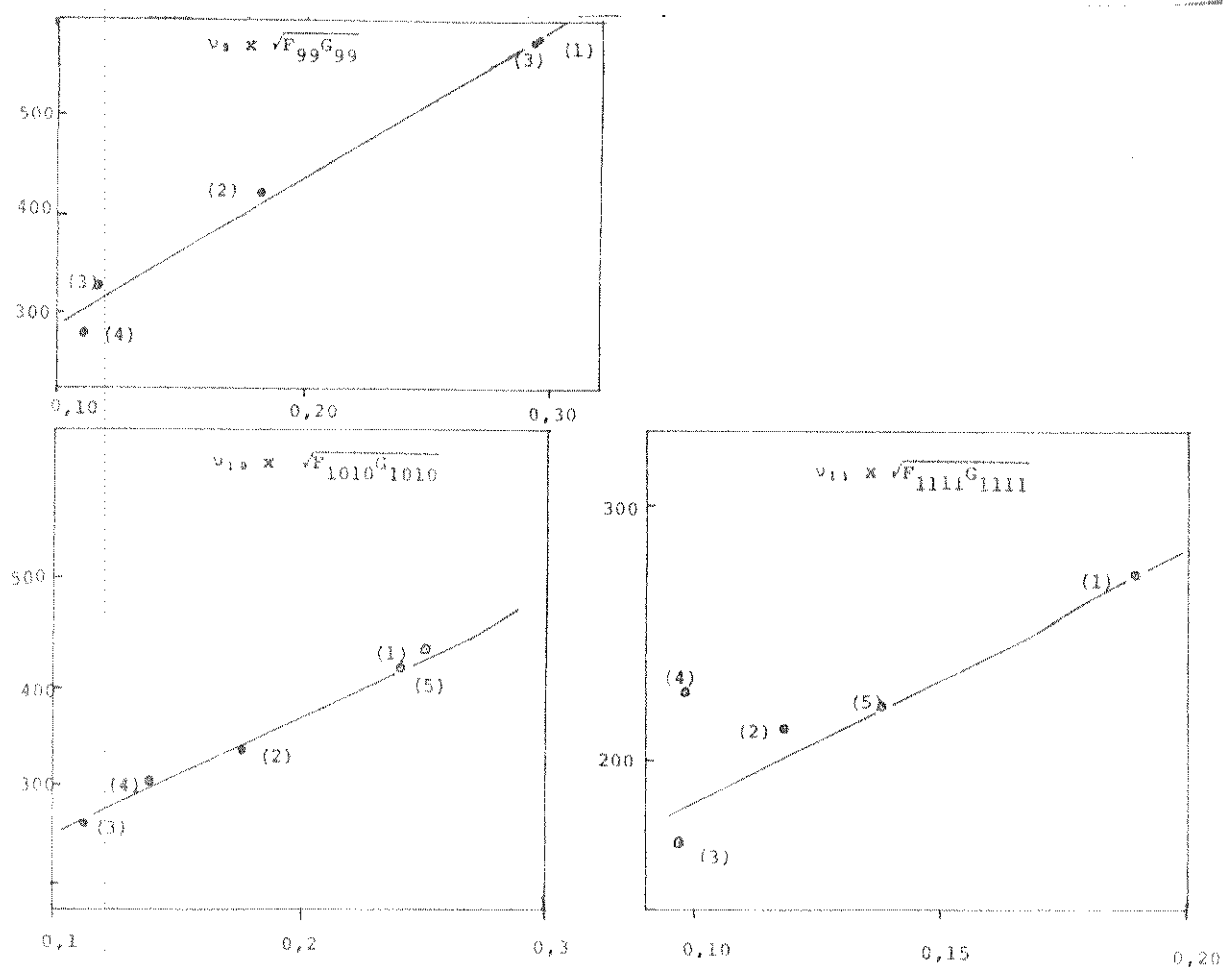


Figura 5.4 - Relações entre ν_i e $\sqrt{F_{ii}}$ e ν_j e $\sqrt{F_{jj}G_{jj}}$ envolvendo os modos normais i e j das moléculas do tipo MF_5X .

O lado esquerdo desta relação é experimental, enquanto que o direito é obtido a partir do campo de força calculado e dos elementos da matriz para a energia cinética. A diferença entre os dois fornece a importância da contribuição dos elementos fora da diagonal, em cada caso. Usando-se as definições dos elementos das matrizes F e G para as moléculas MF_6 e MF_5X , pode-se obter as definições para as relações acima para cada par de modos normais i e j das moléculas MF_6 e MF_5X , respectivamente. Estas definições estão na Tabela 5.23.

TABELA 5.23 - Relações entre o elemento diagonal da matriz secular para as moléculas MF_6 e MF_5X para cada par de modos normais i e j respectivamente. Nesta tabela r_o e r são as distâncias M-F nos MF_6 e nos MF_5X , respectivamente, R é a distância M-F axial e D é a distância internuclear M-X.

relação entre os modos normais	definição do elemento
v_1/v_2	$\sqrt{F_{11}/F_{22}}$
v_2/v_4	$\sqrt{\mu_F/\mu_X + \mu_M} \sqrt{F_{22}/F_{44}}$
v_2/v_5	$\sqrt{F_{22}/F_{55}}$
v_3/v_1	$\sqrt{\mu_F + 2\mu_M/\mu_F + \mu_M} \sqrt{F_{33}/F_{11}}$
v_3/v_8	$\sqrt{F_{33}/F_{88}}$
v_4/v_3	$r/r_o \sqrt{F_{44}/F_{33}}$
v_4/v_9	$r/r_o \sqrt{2\mu_F + 8\mu_M/3\mu_F + 2\mu_M} \sqrt{F_{44}/F_{99}}$
v_5/v_7	$r/r_o \sqrt{F_{55}/F_{77}}$
v_5/v_{10}	$r/r_o \sqrt{2\mu_F/\mu_F + 2\mu_M} \sqrt{F_{55}/F_{1010}}$
v_6/v_6	$r/r_o \sqrt{F_{66}/F_{66}}$
v_6/v_{11}	$1/r_o \left 2\mu_F / \left 1/\sqrt{R} \mu_F + 2\sqrt{1/D} (\mu_X + \mu_M) \right \right ^{1/2} \sqrt{F_{66}/F_{1111}}$

A diferença entre os valores experimentais da relação v_i/v_j e o valor teórico calculado a partir das definições dadas na tabela 5.23 pode ser vista na Tabela 5.24, mostrando para cada par de modos normais a importância dos elementos fora da diagonal, cuja contribuição é em geral maior para os modos relacionados com a deformação de ângulos.

TABELA 5.24 - Valores experimentais e calculados (entre parenteses) para as relações entre os modos normais de vibração das moléculas MF_6 e MF_5Cl .

relação entre os modos normais	SF_5Cl	SeF_5Cl	TeF_5Cl	WF_5Cl
ν_1/ν_2	(1,223) 1,094	(1,081) 1,080	(1,059) 0,945	(1,096) 1,039
ν_2/ν_4	(1,192) 1,598	(1,492) 1,715	(1,414) 1,633	(1,434) 1,695
ν_2/ν_5	(1,035) 1,032	(1,036) 1,036	(1,029) 1,030	(1,054) 1,053
ν_3/ν_1	(1,437) 1,109	(1,551) 1,068	(1,117) 1,062	(0,990) 0,960
ν_3/ν_8	(1,126) 1,043	(1,123) 1,045	(1,055) 1,036	(1,083) 1,063
ν_4/ν_3	(1,755) 1,022	(1,230) 0,991	(0,941) 1,042	(1,113) 0,992
ν_4/ν_9	(1,215) 1,062	(1,313) 1,036	(1,220) 1,002	(0,852) 0,907
ν_5/ν_7	(1,045) 1,037	(1,061) 1,066	(1,043) 1,040	(0,779) 0,849
ν_5/ν_{10}	(0,972) 1,186	(1,049) 1,213	(1,165) 1,212	(0,883) 1,060
ν_6/ν_6	(1,172) 1,147	(1,123) 1,048	(0,993) 0,895	(0,623) 0,653
ν_6/ν_{11}	(1,085) 1,267	(1,020) 1,239	(0,856) 1,180	(0,505) 0,566

Baseado nas relações fornecidas na tabela 5.23 e dos valores calculados na tabela 5.24, estas podem ser classificadas em três conjuntos: aquele onde a relação entre os modos normais é independente das massas atômicas e neste conjunto o desvio médio entre o valor calculado e o valor experimental é menor que 10%, com exceção para a relação ν_4/ν_3 que relaciona deformações dos ângulos fora do plano equatorial; aquele cuja relação depende, além da energia potencial, das massas atômicas dos átomos central e de fluor e neste caso se observa

o mesmo comportamento anterior, isto é, a diferença entre o valor experimental e o calculado é menor que 10%, a não ser para a relação ν_4/ν_3 , que relaciona modos normais de deformação do ângulo perpendicular ao plano equatorial; aquelas cujas relações dependem, além da energia potencial, das massas atômicas de todos os átomos e neste caso a discrepância entre o valor calculado e o experimental é maior que 10%, indicando desta forma uma mistura maior das coordenadas normais nos dois tipos moleculares envolvidos.

Uma outra análise que pode ser feita, com respeito a estes dados, se refere ao comportamento das relações experimentais entre $\nu_i(\text{MF}_6)/\nu_j(\text{MF}_5\text{X})$, na série dos MF_5Cl e na série dos SF_5X , podendo-se observar na tabela 5.24 que os valores experimentais das relações que independem das massa dos ligantes X são, para cada par específico de frequências, aproximadamente constantes, dentro de uma margem de erro de aproximadamente 10%, com exceção dos modos normais ν_6 , que não são observados experimentalmente. Para estes modos normais, nós propuzemos um método para a previsão de frequências de vibração da classe molecular MF_5Cl , que está baseado em se considerar que a relação entre as frequências $\nu_i(\text{MF}_6)/\nu_j(\text{MF}_5\text{Cl})$ pode ser dada pelo valor médio das relações da tabela 5.25 para cada par de modos normais i e j . Tendo-se então a frequência de vibração i da espécie hexafluorada, a frequência do correspondente pentafluorado pode ser dada pela relação :

$$\nu_j(\text{MF}_5\text{Cl}) = \frac{\nu_i(\text{MF}_6)}{c} \quad (5.4)$$

onde c = coeficiente médio das relações da tabela 5.24.

Os modos normais dos MF_5Cl que podem ser calculados desta forma são : ν_1, ν_2, ν_3 e ν_4 do bloco de simetria A_1 ; ν_5 do bloco de simetria B_1 ; ν_7 do bloco de simetria B_2 ; ν_8, ν_9 e ν_{10} do bloco de simetria E. As duas outras frequências ν_6 e ν_{11} apresentam uma dispersão maior dos pontos e isto pode ser atribuído a muitos fatores, entre eles o fato de que o modo normal ν_6 dos MF_6 não é observado experimentalmente, o mesmo ocorrendo para os MF_5Cl . Para estes dois modos normais pode-se observar que os valores para os átomos mais pesados diminuem mui

to, de modo que se pode propor, como aproximação, que para átomos centrais de massas próximas as relações são aproximadas e deste modo se pode estimar as frequências de vibração das moléculas que os contêm através dos coeficientes obtidos para as moléculas de massas moleculares mais próximas.

Este método de cálculo aproximado foi aplicado para as moléculas ReF_5Cl , já sintetizada (42) e para a qual se dispõe de um espectro infravermelho de resolução baixa, e UF_5Cl , ainda não sintetizada. Os valores das frequências calculadas através do coeficiente médio, com exceção dos modos normais ν_6 e ν_{11} para os quais se utilizou o coeficiente das moléculas contendo tungstênio. Estes valores estão na Tabela 5.25, bem como o valor experimental obtido para o ReF_5Cl e o erro porcentual cometido. Eles se referem a massa atômica média do rênio e massa atômica igual a 238,0508 para o urânio, já que estas correspondem as frequências dos respectivos MF_6 utilizados. Elas se referem ainda a massa de cloro-35, já que esta foi utilizada nos cálculos das relações experimentais e portanto determinaram o coeficiente c da equação (5.4).

TABELA 5.25 - Frequências de vibração (em cm^{-1}) para as moléculas ReF_5Cl e UF_5Cl obtidas a partir das relações de frequências com os hexafluoretos.

	ReF_5Cl			UF_5Cl	
	calc.	exp.	%	calc.	c
ν_1	681,1	689,0	1,0	596,3	1,04975
ν_2	725,1	732,0	2,7	641,7	1,0395
ν_3	254,0	250,0	-1,6	183,8	1,01175
ν_4	404,1	389,0	-3,9	321,6	1,66025
ν_5	646,6	-	-	514,6	1,03775
ν_6	225,1	-	-	219,1	0,6530
ν_7	295,6	-	-	200,4	0,998
ν_8	683,1	640,0	-6,7	598,0	1,04675
ν_9	256,6	330,0	22,2	185,7	1,00175
ν_{10}	247,5	287,0	11,0	167,8	1,192
ν_{11}	259,7	227,0	-14,4	252,8	0,566

Destes resultados se pode concluir que ao menos na série homóloga MF_5Cl , se pode estimar as frequências de vibração com uma porcentagem de erro não muito grande, para a maioria dos modos normais de vibração. A partir destes resultados se pode fazer uma previsão da presença ou não das frequências de bandas de combinação na região de emissão do laser de CO_2 . Na *Figura 5.5* nós mostramos a presença das bandas fundamentais e de combinação ativas na região do infravermelho para as moléculas MF_6 , mostrando como cada uma delas muda na série estudada aqui e identificamos nesta a região de emissão do laser, evidenciando desta forma a possibilidade de excitação seletiva. Na *Figura 5.6* mostramos as bandas fundamentais e de combinação ativas na região do infravermelho, procurando identificar agora as bandas dos MF_5Cl ressonantes com este laser. Através destas duas figuras fica claro que a quebra de simetria provoca o aparecimento de muitas bandas de combinação na região de emissão do laser de CO_2 , sendo que elas apresentam efeitos isotópicos devido ao átomo central ou do ligante cloro ou dos dois simultaneamente.

Na previsão das frequências dos modos normais de vibração do SF_5I o modelo que nós propomos está baseado na relação que existe entre as frequências de vibração das moléculas da série SF_5X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ e I). Se nós comparamos as relações existentes entre as frequências de modos normais correlatos entre as moléculas de massa molecular mais próximas, vê-se que estes apresentam valores próximos, isto significando que a troca de frequência de um dado modo normal com a mudança do ligante X ocorre por um mesmo fator. Na *Tabela 5.26* estão os valores para as relações entre as frequências dos modos normais $\nu_i(\text{SF}_6) / \nu_j(\text{SF}_5\text{Cl})$ e $\nu_j(\text{SF}_5\text{Cl}) / \nu_j(\text{SF}_5\text{Br})$, bem como os seus valores médios.

A partir desta tabela se observa que os dois valores mais discrepantes se referem aos modos normais ν_6 que não são observados experimentalmente e que tiveram suas frequências determinadas a partir de bandas de combinação para o SF_6 e calculadas a partir da análise de coordenadas normais para as outras espécies.

Para o cálculo das frequências de vibração do SF_5I pode-se usar o mesmo procedimento anterior que consistiu em se

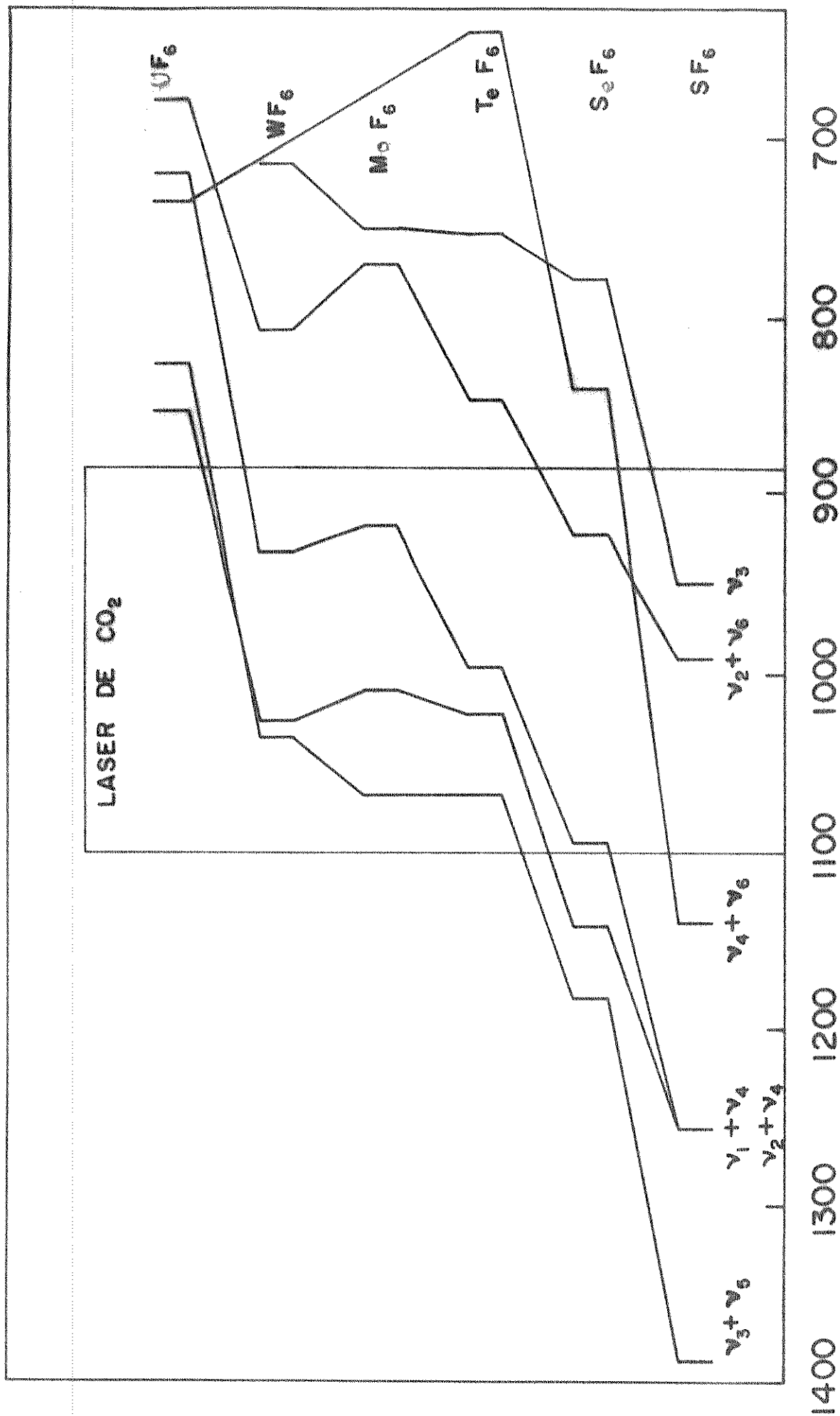


FIGURA 5.5- Bandas de combinação e fundamentais das moléculas MF_6 ($M = \text{S, Se, Te, Mo, W e U}$) na região do infravermelho e próximas a emissão do laser de CO_2

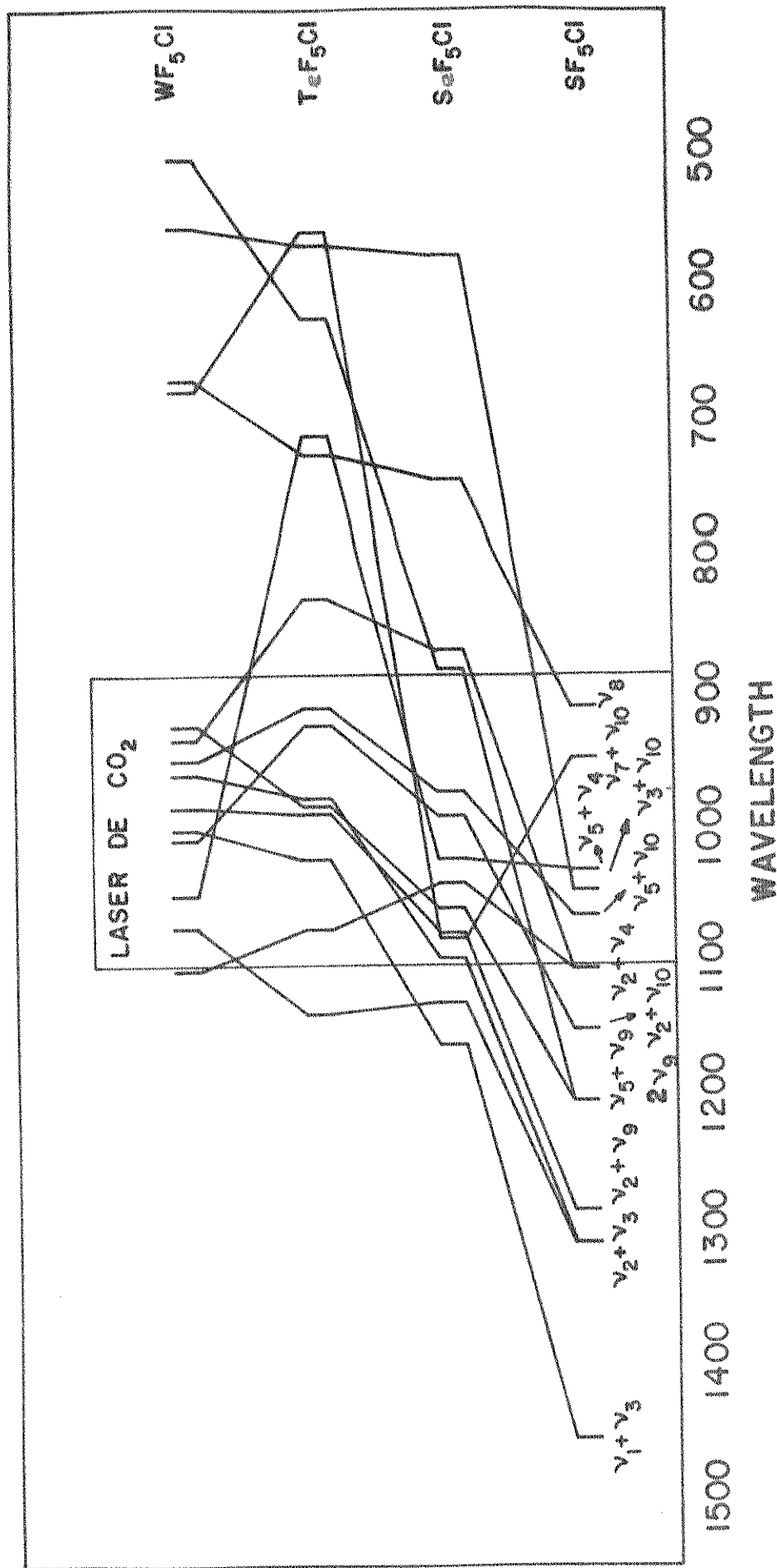


FIGURA 5.6 - Bandas fundamentais e de combinação das moléculas MF_5Cl ($M = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ e W) na região do infravermelho e próximas a emissão do laser de CO_2 .

usar o coeficiente médio dado na tabela 5.26 e as frequências de vibração da molécula de massa molecular mais próxima, no caso o SF₅Br, que se relacionam através da equação (5.5).

$$\nu_i(\text{SF}_5\text{I}) = \frac{\nu_i(\text{SF}_5\text{Br})}{c}$$

(5.5)

Os valores calculados deste modo estão na TAbela 5.27.

TABELA 5.26 - Valores experimentais para as relações entre os modos normais de vibração correlatos das moleculas SF₅X (X=F, Cl, Br).

i	j	$\nu_i(\text{SF}_6)/\nu_j(\text{SF}_5\text{Cl})$	$\nu_j(\text{SF}_5\text{Cl})/\nu_j(\text{SF}_5\text{Br})$	c
1	2	1,094	1,022	1,070
2	4	1,598	1,482	1,540
2	5	1,032	1,004	1,018
3	1	1,109	1,007	1,058
3	8	1,043	1,017	1,030
4	3	1,022	1,018	1,020
4	9	1,062	1,007	1,035
5	7	1,037	1,008	1,023
2	10	1,186	1,055	1,046
6	6	1,147	0,628	-
6	11	1,267	1,230	1,249

TABELA 5.27 - Frequências de vibração do SF₅I calculadas a partir das relações definidas na tabela 5.26

modo normal	valor	modo normal	valor
ν_1	802,5	ν_7	488,8
ν_2	646,7	ν_8	868,0
ν_3	579,4	ν_9	554,6
ν_4	176,0	ν_{10}	399,6
ν_5	609,0	ν_{11}	177,7
ν_6	-		

Para estas duas séries , MF_6 e MF_5X nós vemos portanto que ocorre um aumento do número de bandas ressonantes com a emissão do laser de CO_2 , como pode ser visto comparativamente na figuras 5.5 e 5.6.

5.3 - Previsão de Intensidades de Bandas Ativas na Região do
Infravermelho para as Moléculas MF_6 e MF_5X

Um outro fator importante , além da ressonância com a emissão do laser é o coeficiente de absorção destas bandas na região do infravermelho. Assim, se nós dizemos que é impor-
tante a quebra de simetria de modo a proporcioanr bandas ro-
vibracionais na região de emissão do laser de CO_2 , é necessário que o coeficiente de absorção das moléculas neste região não se-
ja muito pequeno. Para tentar mostrar como estes coeficientes de absorção mudam quando se passa da série dos MF_6 para os MF_5X nós fizemos um estudo da previsão de intensidades das bandas -
fundamentais ativas no infravermelho para estas duas séries, conforme o método descrito no capítulo III. Os tensores polar-
res atômicos utilizados neste trabalho estão na Tabela 5.28.

TABELA 5.28 - Tensores polares atômicos a serem usados no cálcu
lo de intensidades de bandas nas moléculas MF_6 e
 MF_5X , expressos em múltiplos de $(e u^{-1/2})$ (45).

<i>molécula</i>	$P_{\sim X}^F$			$P_{\sim X}^X$			$P_{\sim X}^M$		
MF_6	-0,25	0,0	0,0				3,0	0,0	0,0
	0,0	-0,25	0,0				0,0	3,0	0,0
	0,0	0,0	-1,0				0,0	0,0	3,0
MF_5Cl	-0,25	0,0	0,0	-0,23	0,0	0,0	2,98	0,0	0,0
	0,0	-0,25	0,0	0,0	-0,23	0,0	0,0	2,98	0,0
	0,0	0,0	-1,0	0,0	0,0	-0,45	0,0	0,0	2,45
SF_5Br	-0,25	0,0	0,0	-0,22	0,0	0,0	2,97	0,0	0,0
	0,0	-0,25	0,0	0,0	-0,22	0,0	0,0	2,97	0,0
	0,0	0,0	-1,0	0,0	0,0	-0,30	0,0	0,0	2,35

Usando-se estes tensores atômicos e as matrizes para as coordenadas normais obtidas durante a análise de coordenadas normais, discutida anteriormente, e fazendo-se uso da equação (3.11), pudemos obter as intensidades das bandas dos MF_6 e dos MF_5X , mostradas nas Tabelas 5.29 e 5.30, respectivamente.

TABELA 5.29 - Intensidades calculadas para as moléculas MF_6 ($\text{M} = \text{S, Se, Te, Mo, W e U}$) em unidades de km mol^{-1} .

intensidades	SF_6	SeF_6	TeF_6	MoF_6	WF_6	UF_6
A_3	1143,2	633,3	485,7	535,8	421,7	413,2
A_4	27,0	69,3	63,5	90,1	95,6	43,9

TABELA 5.30 - Intensidades calculadas para as moléculas do tipo MF_5Cl ($\text{M} = \text{S, Se, Te e W}$) e SF_5Br , em unidades de km mol^{-1} .

intensidades	SF_5Cl	Se_5Br	SeF_5Cl	TeF_5Cl	WF_5Cl
A_1	244,5	233,7	121,7	100,6	61,0
A_2	0,23	0,03	1,43	0,07	41,1
A_3	3,7	0,27	12,0	2,3	8,4
A_4	0,7	0,01	0,42	6,5	10,8
A_8	367,4	365,0	213,0	174,8	149,7
A_9	5,4	0,1	5,23	6,1	0,06
A_{10}	4,9	0,12	2,40	0,07	11,04
A_{11}	6,9	4,46	1,52	0,3	0,003

Para discutir se estes dados são razoáveis ou não, seria necessário que se dispusesse dos respectivos valores experimentais. A medida experimental de intensidades de bandas ativas na região do infravermelho não é fácil, e não foi feita para a maioria das moléculas MF_6 e MF_5X , criando desta forma o mesmo problema encontrado por muitos autores de não poderem estimar a porcentagem de erro para os valores calculados. De qualquer maneira, apesar dos valores não terem sido obtidos, pa-

ra grande parte dos MF_6 , sempre se observou que a intensidade do modo normal ν_3 (F_{1u}), associado ao estiramento assimétrico, é maior que a do ν_4 (F_{1u}), associado a deformação dos ângulos, sendo que os valores medidos experimentalmente para o SF_6 foram $A_3 = 1075$ e $A_4 = 63 \text{ km mol}^{-1}$, e para o UF_6 foram $A_3 = 417,1$ e $A_4 = 39,8 \text{ km mol}^{-1}$, respectivamente (44). Se estes valores forem comparados com os valores obtidos, vê-se que a porcentagem de erro cometido para o modo normal ν_4 é maior do que para o modo ν_3 .

A comparação entre os valores calculados e experimentais para a série dos MF_5X é mais difícil, já que não se dispõe dos dados experimentais e os espectros são de resolução baixa. Na Tabela 5.31 estão as atribuições qualitativas das intensidades obtidas experimentalmente, devendo-se ressaltar que o modo normal ν_8 , associado ao estiramento assimétrico das ligações M-F equatoriais é, em geral, mais intenso que o modo ν_1 , associado ao estiramento da ligação M-F axial. A comparação destes valores ao longo da série, entretanto, é difícil, já que os trabalhos mostram espectros obtidos em condições experimentais de pressão, resolução e caminho óticos diferentes. Quando se compara qualitativamente estes dados com os calculados, verifica-se que a concordância entre as intensidades relativas dos modos normais ν_1 e ν_8 é razoável, mas para os outros modos, nem mesmo a ordem experimental é obedecida. Além disso, o modo normal ν_4 , associado ao estiramento da ligação M-X é sempre menosprezado, revelando desta forma a presença de dois problemas: um deles se referindo às coordenadas normais e o outro à própria escolha do tensor polar atômico.

Não é nosso objetivo aqui tentar encontrar explicações para este comportamento observado para os valores calculados, e nem tentar evidenciar quais dos problemas acima predominam neste caso, pois correríamos o risco de cair em nível especulativo, mas nos parece que o fato do cálculo subestimar a intensidade da banda ν_4 associada a um estiramento é menos devido a imprecisão nas coordenadas normais do que no tensor polar, já que, em geral, as constantes de força associadas a estiramentos são bem determinadas. Nos parece, para este modo específico, que uma explicação razoável seria equivalente aquela dada para os XF_5 (45), onde se atribuiu uma parte do erro a um efeito de po-

larização, já que neste caso específico, se escolheu moléculas para a transferência do tensor polar que tem, inclusive, o sentido do momento de dipólo orientado de modo inverso a orientação da ligação M-X que no caso das moléculas em estudo aqui.

A conclusão qualitativa que se pode chegar destes cálculos, apesar de suas limitações, é que as bandas das moléculas MF₅X apresentam coeficientes de absorção menores do que as equivalentes MF₆.

TABELA 5.31 - Intensidades relativas dos modos normais fundamentais para as moléculas do tipo MF₅X.

modo normal	SF ₅ Cl	SeF ₅ Cl	TeF ₅ Cl	WF ₅ Cl	SF ₅ Br
v ₁ (A ₁)	MF	F	m	MF	MF
v ₂ (A ₁)	m	f	Mf	m	m
v ₃ (A ₁)	F	MF	F	f	m
v ₄ (A ₁)	F	m	F	F	mf
v ₈ (E)	MF	MF	MF	m	MF
v ₉ (E)	mf	F	mF	f	m
v ₁₀ (E)	m	m	m	m	mf
v ₁₁ (E)	MF	—	—	—	—
referência	(37,38)	(30)	(35)	(39)	(33)

M= muito, F= forte, m= média, f= fraca.

5. - As Propriedades Espectroscópicas das Moléculas MF₆ e MF₅X e a Dissociação Seletiva Isotopicamente

Conforme nós já comentamos nos capítulos I e II as moléculas do tipo MF₆ podem ser dissociadas seletiva isotopicamente pela excitação com o laser e o rendimento isotópico diminui com o aumento da massa do átomo central, devido a dois efeitos: diminuição na separação de frequências das bandas ro-vibracionais devidas aos isótopos diferentes do átomo central e aumento na separação dos ramos rotacionais PQR , levando portanto a uma sobreposição maior das bandas. Estes dois efeitos foram calculados neste capítulo para as moléculas MF₆, onde M= S, Se, Te,

Mo, W e U , mostrando sistemáticamente, desta forma, suas importâncias relativas.

Para o caso dos MF_5X , $\text{X} = \text{Cl}$, NF_2 e SF_5 , observou-se experimentalmente que, independente do modo normal excitado, a ligação que se quebra mais facilmente é a ligação M-X, que é a - mais fraca. Este comportamento, conforme já discutimos, se deve ao forte acoplamento entre os estados ro-vibracionais que se dá tanto através de acoplamentos rotacionais, quanto vibracionais. Tem-se mostrado que os acoplamentos vibracional-rotacional são muito importantes dentro dos processos de dissociação multifotônica induzida por lasers, já que segundo estes autores estes acoplamentos dão origem a quebra de degenerescência de níveis de energia, condição importante para a compensação da anharmonicidade da curva de energia potencial molecular, permitindo desta forma a absorção sempre ressonante de muitos fótons da emissão do laser (50-53). O fator que mede esta magnitude do acoplamento rotacional-vibracional é , justamente, a constante de Coriolis . Os valores destas constantes calculados neste trabalho, através da equação 3.4 para o modo normal degenerado ν_8 para as diversas moléculas estudadas aqui foram : SF_5Cl , $\zeta_8 = 0,618$; SeF_5Cl , $\zeta_8 = 0,443$; TeF_5Cl , $\zeta_8 = 0,385$; WF_5Cl , $\zeta_8 = 0,263$ e SF_5Br , $\zeta_8 = 0,635$. Esta constante de Coriolis, que corresponde ao modo normal degenerado do SF_5Cl que é excitado pelo laser e que está relacionado com os estiramentos assimétricos das ligações M-F equatoriais, gera um componente do momento angular na direção do eixo z, que é a direção da ligação M-X. É de se esperar, portanto, um acoplamento forte entre os modos normais degenerado ν_8 e o modo normal ν_1 , que corresponde ao estiramento M-F axial ν_4 que corresponde ao estiramento M-X, ambos na direção do eixo z. É interessante que se frize ainda que os valores para as constantes de Coriolis calculados para os MF_5X são, em geral, maiores que os obtidos para os MF_6 , mostrando desta forma que a importância relativa deste efeito é maior para o caso das moléculas do tipo pião simétrico.

Em relação a seletividade isotópica do processo , observou-se experimentalmente, conforme também já comentamos, que ela é sistematicamente menor que para o caso do SF_6 , independente do ligante X, sendo que os experimentos foram feitos para $\text{X} = \text{Cl}$ (46,47), NF_2 (48) e SF_5 (49), sendo que a menor de todas é a do

cloro. Observou-se ainda para o caso do SF_5Cl (46) que o enriquecimento isotópico em enxofre-34, na amostra que não reagiu, foi maior quando a linha de excitação foi a 914 cm^{-1} do que para $905,0\text{ cm}^{-1}$. Se nós comparamos estes resultados com os da tabela 5.20, vemos que o valor calculado para o modo normal ν_8 relacionado com o enxofre-32 e enxofre-34 tem as frequências de $909,0$ e $892,0\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Como estas bandas ro-vibracionais são perpendiculares e não apresentam contorno PQR, foi comentado que a sobreposição entre elas é grande, sendo necessário portanto, que se excite fora da região central da banda para que o rendimento isotópico seja maior.

Além destes fatores deve-se considerar também o coeficiente de absorção menor para os MF_5X do que os MF_6 , que deverá refletir, não na eficiência do processo de enriquecimento isotópico, mas na eficiência do rendimento quântico da excitação. Este aspecto entretando, não está claro, pois apesar dos MF_5X terem um coeficiente de absorção menor que os correspondentes MF_6 , para as bandas relacionadas ao mesmo tipo de movimento, elas precisam de uma fluência menor do laser para produzir a mesma porcentagem de dissociação, devido a maior densidade de estados de energia. O resultado disto é que estes dois efeitos parecem se compensar, resultando portanto, numa diminuição da importância do coeficiente de absorção no rendimento da reação, em relação aos efeitos de separação de frequências por efeito isotópico e do contorno rotacional para a seletividade do processo.

A conclusão principal deste capítulo é que seus resultados permitiram explicar algumas conclusões experimentais e mais do que isto, propôs um método sistemático para o estudo de propriedades espectroscópicas, de moléculas simétricas simples, importantes na eficiência dos processos de enriquecimento isotópico induzido pela excitação molecular pelo laser. Este procedimento tem a vantagem de utilizar métodos simples e já bem estabelecidos, apesar das limitações que possam sofrer pelas aproximações utilizadas, e que devido a isto se tornam ineficientes para moléculas maiores e menos simétricas.

R E F E R E N C I A S

- (1) - H. H. Claassen - J. Chem. Phys. 30(4), 968 (1959).
- (2) - "Handbook of Chemistry and Physics", 49th, 1968-69, Robert C. Weast, The Chemical Rubber Co., Ohio.
- (3) - V. C. Ewing and L. E. Sutton, Trans. Far. Soc. 59, 1241, (1963).
- (4) - H. M. Seip and R. Seip, Acta Chem. Scand. 20, 1535 (1966)
- (5) - H. M. Seip and R. Seip, Acta Chem. Scand. 20, 2698 (1968)
- (6) - H. M. Seip - Acta Chem. Scand. 19, 1955 (1965).
- (7) - R. S. McDowell, J. P. Aldridge and R. F. Holland, J. Phys. Chem. 80, 1203 (1976).
- (8) - P. Labonville, J. R. Ferraro, M. C. Wall, S. M. C. and J. L. Basile - Coord. Chem. Rev. 7, 257 (1972).
- (9) - R. S. McDowell, R. J. Sherman, L. B. Asprey and R. C. Kennedy, J. Chem. Phys. 62(10), 3974 (1975).
- (10) - R. S. McDowell and L. B. Asprey, J. Mol. Spectrosc. 48, 254 (1973).
- (11) - R. S. McDowell, L. B. Asprey and R. T. Paine, J. Chem. Phys. 61(9), 3571 (1974).
- (12) - S. Abramowitz and I. W. Levin - Inorg. Chem. 6(3), 538, (1967).
- (13) - H. H. Claassen, G. L. Goodman, J. H. Holloway and H. Seilig, J. Chem. Phys. 53(1), 341 (1970).
- (14) - W. F. Edgell and R. E. Moynihan, J. Chem Phys. 27, 155, (1957).
- (15) - H. Kim, P. A. Souder and H. H. Claassen, J. Mol. Spectrosc. 26, 46 (1968).
- (16) - R. V. Ambartsumyan, Yu. a. Gorokhov, V. S. Letokhov and G. N. Makarov, JETP Lett. 21(6), 171 (1975)
- (17) - H. L. Roberts and N. H. Ray, J. Chem. Soc. 665, (1960).
- (18) - B. Cohen and A. G. McDiarmid, Inorg. Chem. 4(12), - 1782 (1965).
- (19) - F. Nyman and H. L. Roberts, J. Chem. Soc. 3180 (1962).
- (20) - C. W. Tullock, D. D. Coffman and E. L. Muetterties - J. Am. Chem. Soc. 82, 539 (1960).
- (21) - C. J. Schack, R. D. Wilson and M. G. Warner, Chem. Commun. 1110, (1969).

- (22) - T. A. Kovacina, A. D. Berry and W. B. Fox , J. Fluorine Chem. 7, 430 (1976).
- (23) - C. J. Schack, R. D. Wilson and J. F. Hon , Inorg. Chem. 11, 208 (1972).
- (24) - C. Lau and J. Passmore - Inorg. Chem. 13, 2278 (1974).
- (25) - G. W. Fraser, M. M. Mercer and R. D. Peacock , Chem. Soc A, 1091 (1967).
- (26) - J. H. Holloway, H. Selig and H. H. Claassen , J. Chem. Phys. 54(10), 4305 (1971).
- (27) - R. Kewley, K. S. R. Murty and T. M. Sudgen, Trans. Far. Soc. 56, 1732 (1960).
- (28) - A. C. Legon, Trans. Far. Soc. II, 69, 29 (1973).
- (29) - A. C. Legon, Trans. Far. Soc. 65, 2595 (1969).
- (30) - K. O. Christe, C. J. Schack and E. C. Curts , Inorg. Chem. 11, 585 (1972).
- (31) - "Nature of the Chemical Bond" , L. Pauling, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1960, pg. 229.
- (32) - D. F. Smith and G. M. Begun , J. Chem. Phys. 43, 2001 (1965).
- (33) - K. O. Christe, E. C. Curts, C. J. Schack and A. Roland , Spectrochim Acta, 33A, 69 (1977).
- (34) - E. W. Neuvar and A. W. Jache , J. Chem. Phys. 39(3), 596 (1963).
- (35) - W. V. Brooks, M. Eshaque , C. Lau and J. Passmore , Can. J. Chem. 54, 817 (1976).
- (36) - A. J. Kale and K. Sathianandan , Spectrochim. Acta, 26A 1337 (1970).
- (37) - F. E. Griffiths , Spectrochim. Acta, 23A, 2145 (1967).
- (38) - R. E. Nofle, R. R. Smardzewski and W. B. Fox , Inorg. Chem. 16(12), 3380 (1977),
- (39) - D. M. Adams, G. W. Fraser, D. M. Morris and R. D. Peacock J. Chem. Soc. A, 1131 (1968).
- (40) - S. L. Gerhard and D. M. Dennison , Phys. Rev. 43, 197 , (1963).
- (41) - "Spectroscopy" volume II, S. Walker and H. Straw , Chapman and Hall Ltd & Science Paperbacks , capítulo 4, paginas 114-121.
- (42) - R. D. Peacock and D. F. Stewart, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 3, 255 (1967).

- (43) - J. H. Newton and W. B. Person , J. Chem. Phys. 64(7) , 3036 (1976).
- (44) - P. N. Schatz and D. F. Hornig , J. Chem. Phys. 21(9) , 1516 (1953).
- (45) - B. J. Krohn, W. B. Person and J. Overend , J. Chem. Phys 67(11), 5091 (1977).
- (46) - K. M. Leary, J. L. Lyman, L. B. Asprey and S. M. Freund J. Chem. Phys. 68(4), 1671 (1978).
- (47) - R. R. Karl Jr. and J. L. Lyman, J. Chem. Phys. 69(3) 1196, (1978).
- (48) - J. L. Lyman, W. C. Danen, A. C. Nilson and A. V. Nowak , J. Chem. Phys. 71(3), 1206 (1979).
- (49) - J. L. Lyman and K. M. Leary, J. Chem. Phys. 69(5), 1858, (1978).
- (50) - H. W. Galbraith and C. D. Cantrell - The Significance of nonlinearity in the Natural Sciences - 227, (1977)
- (51) - H. W. Galbraith and J. R. Ackerhalt - Opt. Lett. 3, 152 (1978).
- (52) - H. W. Galbraith - Opt. Lett. 3, 154 (1978).
- (53) - H. W. Galbraith, C. D. Cantrell, B. J. Krohn and J. R. Ackerhalt - "Primer Seminario Latinoamericano sobre el Laser y sus aplicaciones a la Fisica y a la Quimica, 1978.

C A P Í T U L O VICONCLUSÃO E PROPOSTAS

Várias conclusões puderam ser obtidas neste trabalho apesar de que algumas delas ainda serem preliminares. Entre elas nós citamos como conclusões particulares dos capítulos discutidos, que as reações do SF_6 com H_2 induzidas pelo laser pulsado de CO_2 nas condições de pressão utilizadas em nosso trabalho: não foram seletivas isotopicamente; apresentaram a formação preferencial, na amostra sem os sólidos, de SiF_4 , SOF_2 e SOF_4 e, na amostra contendo sólido, de SOF_2 e SOF_4 , sendo o primeiro com rendimento menor; a proporção dos produtos de reação foi diferente daquela obtida nas reações induzidas por descarga elétrica e aquecimento; o sólido participa da reação como um agente supressor eficiente de energia; a fluência do laser determina o mecanismo da reação.

Conclui-se ainda que as reações do SF_6 induzidas por laser em presença de sólidos não são um caminho eficiente para a fluoração destes, se estes estiverem na forma de pó. Mostrou-se também que se o sólido estiver na forma de filme ou de superfície contínua, a fluoração é eficiente e no caso específico do vidro, este age como um supressor químico dos radicais formados. Se este comportamento pode, ou não, ser observado em condições de pressão baixa, é um aspecto que nós não exploramos, mas é muito importante que isto seja feito, já que a condição de pressão baixa é essencial ao enriquecimento isotópico. A sistematização deste estudo abordando os aspectos da pressão do gás, efeitos de fluência do laser e da temperatura deve ser realizada, se for objetivo a complementação do trabalho.

Ainda com respeito a rota termodinâmica de fluoração do vidro da cela de irradiação, se observa que, se esta for feita de outro material, os produtos formados são diferentes. Citando um exemplo, no caso do trabalho ser realizado em uma cela de aço inoxidável, os produtos de reação são preferencialmente o S_2F_{10} e o SF_4 , mostrando desta forma, um aumento da probabilidade de colisões efetivas entre os radicais formados pela disso-

ciação. Um dos inconvenientes destes produtos é que, no caso específico do S_2F_{10} , ele absorve a radiação infravermelha na mesma região do SF_6 , e como consequência, pode também ser dissociado durante a irradiação. Este também é um aspecto que não está claro da literatura, já que a superfície de aço inoxidável não pode ser fluorada neste experimento, de modo que o único caminho de retirada dos radicais da reação é através da dissociação do SF_5 formado, ou a sua recombinação, resultando em SF_4 e S_2F_{10} , respectivamente. Um outro estudo comparativo do efeito das superfícies das celas de irradiação nos parece necessário, para se verificar sua eficiência nos processos de enriquecimento isotópico, uma vez que nós verificamos que se as espécies são desativadas ou impedidas de atingir a superfície do vidro, a eficiência do processo químico diminui.

Um outro motivo para que este efeito das superfícies das celas de reação seja bem estabelecido para o caso do SF_6 , está relacionado como o mesmo tipo de estudo comparativo que deve ser feito com os MF_5X , em específico com o SF_5Cl . Isto se deve ao fato de que nas reações do SF_5Cl induzidas pelo laser e em uma cela de aço inoxidável se observa também a formação de S_2F_{10} , SF_6 e SF_4 , revelando portanto, uma participação importante dos mecanismos de recombinação dos radicais formados. A comparação entre estas duas substâncias deve ser feita ainda com respeito as respectivas reatividades, já que a dissociação do SF_6 leva a radicais fluor e a do SF_5Cl leva a estes e a cloro, ambos com propriedades químicas diferentes.

Do ponto de vista das propriedades espectroscópicas podemos concluir que os métodos para o cálculo das frequências de vibração de moléculas substituídas isotopicamente é eficiente para os sistemas discutidos neste trabalho. Sua extensão a moléculas menos simétricas deve levar a uma imprecisão maior nos resultados, significando portanto que a sua aplicação é limitada. Nós precisamos entretanto procurar obter espectros destas moléculas na região do infravermelho com resolução mais alta, para estimar melhor os erros cometidos no cálculo das grandezas obtidas neste trabalho, principalmente aquelas que dizem respeito a desdobramento rotacional e intensidades de bandas.