



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA



**ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE RADICAIS BENZIL POR
ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO EM DESCARGAS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ROBSON VALENTIM PEREIRA

ORIENTADOR: PROF. Dr. FRANCISCO B. T. PESSINE

Campinas, Julho de 2002.

800306599

UNIDADE	ICA
Nº CHAMADA	TI UNICAMP
	P414e
V	EX
TOMBO BC/	52512
PROC.	124108
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	
Nº CPD	

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

CM00180296-6

BIBID 309605 P414e

Pereira, Robson Valentim

Estudo espectroscópico de radicais benzil
por espectroscopia de emissão em descargas /
Robson Valentim Pereira. -- Campinas, SP:
[s.n.], 2002.

Orientador: Francisco B. T. Pessine.

Dissertação (mestrado) -- Universidade
Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Radical benzil. 2. Espectroscopia de
emissão. 3. Descargas. I. Pessine, Francisco
B. T. II. Universidade Estadual de Campinas.
III. Título.

CURRICULUM VITAE

DADOS PESSOAIS

Nome: Robson Valentim Pereira
Data de nascimento: 04/11/1978
Estado civil: solteiro
Naturalidade/Nacionalidade: Cianorte – PR/ Brasileira
Filiação: João Vargas Pereira
 Maria Aparecida Batalhoto Pereira
RG: 7139820-0 PR
CPF: 026528329-99
Titulo eleitoral: 664004506/71
Reservista: 15252209334-4

FORMAÇÃO EDUCACIONAL

Pós-Graduação

Instituto de Química – Departamento de Físico-Química (UNICAMP)
Mestrado em Ciências
Área: Físico-Química
Início: Março de 2000
Término: Julho de 2002

Graduação

Universidade Estadual de Maringá (UEM)
Licenciatura em Química
Início: Março de 1996
Término: Dezembro de 1999

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

Dissertação de Mestrado: “Estudo espectroscópico de radical benzil por espectroscopia de emissão em descargas”
Orientação: Prof. Dr. Francisco B. T. Pessine
Período: Março de 2000 a Julho 2002
Apoio Financeiro: Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES

Bolsista do Grupo PET (Programa Especial de Treinamento) – Departamento de Química (UEM)

Orientação: Profa. Dra. Florângela Maionchi

Período: Janeiro de 1997 a Dezembro de 1999

Apoio Financeiro: Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES

TRABALHOS APRESENTADOS

“Estudo cinético da hidrólise em meio ácido do herbicida Simazina” apresentado no VII Encontro de Química da Região Sul, na Universidade do Sul de Santa Catarina, em Santa Catarina – SC de 03-05 de 1999.

“Laranja Mecânica” apresentado no V Encontro de Química da Região Sul, na Universidade do Rio Grande do Sul, em Porto Alegre – RS de 16 a 17 de 1997.

TRABALHOS PUBLICADOS

Periódicos Nacionais

Hioka, N.; Santin, O.; Menezes, A. J.; Yonehara, F. J.; Berbamaski, K.; Pereira, R. V.; Pilhas de Cu/Mg Construídas com Material de Fácil Obtenção; *Química Nova na Escola*, **2000**, 11, 40.

Pereira, R. V.; Pessine, F. B. T.; Espectroscopia Optogalvânica: Alguns Aspectos Relevantes; *Química Nova*. (Submetido)

Periódicos Internacionais

Menezes, A. J.; Pereira, R. V.; Silva, J. A. L.; Yonehara, F. J.; Actualidade do Ciclo de Krebs; *Química*, **2001**, 81, 58.

Pereira, R. V.; Pessine, F. B. T.; Miyao, Y.; Optical Emission Spectroscopy of Benzyl Radicals Produced in a Radio-Frequency Plasma; *Spectrochimica Acta A*. (Submetido)

Pereira, R. V.; Pessine, F. B. T.; Miyao, Y.; Differences in Emission Spectra of N₂ Plasma Produced in RF and dc Discharges (Em preparação)

DEDICO

A DEUS

A TODA À MINHA FAMÍLIA, EM ESPECIAL:

A ANDREA, PELO AMOR E COMPREENSÃO

**A MINHA MÃE MARIA APARECIDA B. PEREIRA E AO MEU PAI JOÃO
VARGAS PEREIRA**

E AO MEU IRMÃO WILER JUNIOR PEREIRA

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Francisco B. T. Pessine, pela orientação, ensinamentos, amizade, e paciência em todos os momentos.

Ao Prof. Yamato Miyao, pela ajuda, ensinamentos, amizade e sugestões que contribuíram para a conclusão deste trabalho.

As oficinas do Instituto de Química, e seus funcionários, pela estrutura disponível.

Aos Colegas Cláudio, Débora, Edeilza, Melissa, Milene, Neife, Rita e Silvia pela amizade e companheirismo.

A CAPES, pela bolsa concedida.

ÍNDICE

CURRICULUM VITAE.....	v
AGRADECIMENTOS.....	viii
ÍNDICE.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xvi
LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS.....	xvii
RESUMO.....	xix
ABSTRACT.....	xx
CAPÍTULO I.....	01
I. Introdução.....	01
I.1. Espectroscopia de Radicais Livres.....	04
I.2. Métodos mais usados para produzir radicais livres.....	06
I.3. Radical benzil: Identificação.....	07
I.4. Radical benzil: Propriedades.....	09
I.5. Radical benzil: Informações espectroscópicas.....	11
I.6. Radical benzil: Transições eletrônicas.....	14
I.7. Supressão de fluorescência.....	16
I.8. Espectroscopia optogalvânica.....	19
I.8.1. Introdução.....	19
I.8.2. Vantagens e desvantagens.....	21
I.8.3. Aplicações.....	22
I.8.4. Espectroscopia optogalvânica: Radicais livres.....	23
I.9. Influência de parâmetros externos sobre a dinâmica de descargas.....	24
OBJETIVOS.....	26
CAPÍTULO II.....	27
II. Materiais e métodos.....	27
II.1. Materiais.....	27

II.1.1. Reagentes.....	28
II.2. Metodologia.....	29
II.2.1. Adição de gases na descarga.....	32
CAPÍTULO III.....	33
III. Resultados e Discussão.....	33
III.1. Obtenção de radical benzil a partir de diferentes precursores.....	33
III.2. Influência de parâmetros externos nas bandas de emissão do radical benzil (450, 480 e 518nm).....	38
III.2.1. Comportamento das bandas de fluorescência do radical benzil (450, 480 e 518nm) com relação à variação na pressão de vapor.....	39
III.2.2. Comportamento das bandas de fluorescência do radical benzil (450, 480 e 518nm) com a potência de RF.....	43
III.2.3. Comportamento das bandas de fluorescência do radical benzil (450, 480 e 518nm) com relação à distância entre os eletrodos.....	55
III.3. Influência dos gases Ar, He, Ne e N ₂ nas intensidades das bandas vibrônicas.....	58
III.3.1. Supressão de fluorescência - Equação de Stern-Volmer.....	61
III.4. Radical benzil: Descarga <i>dc</i>	65
CAPÍTULO IV.....	68
IV. Conclusões.....	68
CAPÍTULO V.....	70
V. Referências bibliográficas.....	70

CAPÍTULO VI – ANEXOS

Espectroscopia optogalvânica: Alguns aspectos relevantes

Optical emission spectroscopy of benzyl radicals produced in a radio-frequency plasma

LISTA DE FIGURAS

Figura 01. Transições eletrônicas do radical atômico H. (a) espectro do radical atômico H na região do visível (série de Balmer); (b) diagrama de energia mostrando as transições correspondentes a esta série.....	02
Figura 02. Esquema dos métodos mais usados para a produção de radicais livres.....	06
Figura 03. Formas de ressonância do radical benzil.....	10
Figura 04. Elementos de simetria do radical benzil ($X=CH_2$).....	11
Figura 05. Transições eletrônicas do radical benzil mostrando as simetrias e energias respectivamente.....	15
Figura 06. Simetrias dos orbitais p do radical benzil no estado eletrônico fundamental 1^2B_2 (a) e do primeiro estado eletrônico excitado 1^2A_2 (b).....	15
Figura 07. Esquema dos processos de supressão dinâmica (a) e estática (b)..	17
Figura 08. Esquema experimental usado em experimentos de espectroscopia optogalvânica.....	20
Figura 09. Plasmas de N_2 em várias pressões: (a) 100mTorr, (b) 500mTorr, (c) 1Torr, (d) 2Torr.....	25

Figura 10. Esquema do arranjo experimental usado para a obtenção dos espectros de emissão do radical benzil, mostrando: (a) o acoplador de impedância (AI), a fotomultiplicadora (PMT), o monocromador (MC) e o computador (PC).....	29
Figura 11. Ilustração da cela de ionização usada para a produção de radicais livres, na fase vapor, alinhada com o monocromador (11) e com a fotomultiplicadora (12). Também são mostrados, a ampola com o precursor (1), as janelas de quartzo (4, 8), as conexões para entrada de vapor (2), saída (7), manômetro (10) e os eletrodos (5, 6) sobre os quais é aplicado um campo de RF utilizando o acoplador de RF (3).....	31
Figura 12. Espectros de fluorescência do radical benzil em descargas (100mTorr de pressão e 10W de potência de RF), com os seguintes precursores: (a) álcool benzílico; (b) benzilamina; (c) cloreto de benzila; (d) tolueno.....	34
Figura 13. Fórmula molecular estrutural dos precursores do radical benzil, com os respectivos valores de energia de dissociação. (a) álcool benzílico; (b) cloreto de benzila.....	36
Figura 14. Espectros de emissão do radical benzil (400-600nm) em 10W de RF, nas pressões: (a) 10mTorr; (b) 30mTorr.....	39
Figura 15. Espectros de emissão do radical benzil (400-600nm) em 10W de RF, nas pressões: (a) 100mTorr; (b) 250mTorr; (c) 500mTorr e (d) 1000mTorr.....	40
Figura 16. Intensidade de fluorescência das bandas vibrônicas do radical benzil, com a pressão.....	41

Figura 17. Espectros de emissão de radical benzil em pressão de 10mTorr (distância entre os eletrodos de 7cm), nas seguintes potências de RF: (a) 8W; (b) 10W; (c) 14W; (d) 20W.....	44
Figura 18. Intensidades das bandas vibrônicas do radical benzil com a potência de RF em pressão de vapor de 10mTorr (distância entre os eletrodos de 7cm).....	45
Figura 19. Espectros de emissão de radical benzil em pressão de 100mTorr (distância entre os eletrodos de 7cm), nas seguintes potências de RF: (a) 8W;(b) 10W; (c) 14W; (d) 20W.....	46
Figura 20. Intensidade das bandas vibrônicas do radical benzil com a potência de RF em pressão de 100mTorr (distância entre os eletrodos de 7cm).....	47
Figura 21. Espectros de emissão de radical benzil em pressão de 500mTorr (distância entre os eletrodos de 7cm), em função da potência de RF: (a) 8W; (b) 10W; (c) 14W; (d) 20W.....	48
Figura 22. Intensidade das bandas vibrônicas do radical benzil com a potência de RF, em pressão de 500mTorr (distância entre os eletrodos de 7cm).....	49
Figura 23. Espectros de emissão de radical benzil em pressão de 10mTorr (distância entre os eletrodos de 9cm), em função da potência de RF: (a) 8W; (b) 10W; (c) 14W; (d) 20W.....	50

Figura 24. Intensidades das bandas vibrônicas do radical benzil com a potência de RF, em pressão de 10mTorr (distância entre os eletrodos de 9cm).....	51
Figura 25. Espectros de emissão de radical benzil em pressão de 100mTorr (distância entre os eletrodos de 9cm), em função da potência de RF: (a) 8W; (b) 10W; (c) 14W; (d) 20W.....	52
Figura 26. Intensidades das bandas vibrônicas do radical benzil com a potência de RF, em pressão de 100mTorr (distância entre os eletrodos de 9cm).....	53
Figura 27. Intensidade da banda vibrônica em 450nm com a potência de RF (distância entre os eletrodos: 7 e 9cm; pressão de vapor: 10 e 100mTorr).....	55
Figura 28. Intensidades das bandas vibrônicas em 480 e 518nm com a potência de RF (distância entre os eletrodos: 7 e 9cm; pressão de vapor: 10 e 100mTorr).....	56
Figura 29. Intensidade da banda vibrônica ($\lambda=450\text{nm}$) do radical benzil com a adição de gases. P_x ($x= \text{Ar, He, Ne e N}_2$).....	58
Figura 30. Intensidades das bandas vibrônicas do radical benzil com a adição de gases. P_x ($x= \text{Ar, He, Ne e N}_2$); (a) $\lambda=480\text{nm}$; (b) $\lambda=518\text{nm}$	59

Figura 31. Comportamento das bandas de fluorescência segundo a equação de Stern-Volmer para supressão dinâmica. (a) $\lambda=450\text{nm}$ e (b) $\lambda=480\text{nm}$	62
Figura 32. Comportamento da banda vibrônica em $\lambda=518\text{nm}$ de acordo com a equação de Stern-Volmer para supressão dinâmica.....	63
Figura 33. Foto do sistema experimental usado para obter radical benzil, em descargas <i>dc</i>	65

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Tabela de caracteres do grupo C_{2v}	11
Tabela II. Radicais estudados por espectroscopia optogalvânica	23
Tabela III. Condições usadas nos experimentos com a adição de gases à descarga.....	32
Tabela IV. Parâmetros calculados com a equação de Stern-Volmer para a supressão das bandas vibrônicas do radical benzil.....	64

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

RF: Rádio-frequência

MW: Microondas

R: Radical livre

RX: Precursor do radical livre

EPA: 5 de éter/ 5 de isopentano/ e 2 de etano, v/v/v

3MePP: 3 de 3-metil pentano/ 2 de isopentano, v/v

PMeH: 3 de isopentano/ 2 de cicloexano, v/v

eV: energia em elétron-volt

Q: Supressor

F: Emissor no estado fundamental

F*: Emissor no estado excitado

(F.Q)*: Complexo formado pelo supressor e o emissor

F₀: Intensidade de fluorescência na ausência do supressor

F: Intensidade de fluorescência na presença do supressor

K_D: Constante de supressão dinâmica de Stern-Volmer

K_S: Constante de supressão estática de Stern-Volmer

[Q]: Concentração do supressor

FIL: Fluorescência induzida por laser

AI: Acoplador de impedância

PMT: Fotomultiplicadora

MC: Monocromador

PC: Computador

I_{em} : Intensidade de emissão

v' : Nível vibracional do estado eletrônico excitado

v'' : Nível vibracional do estado eletrônico fundamental

c : Velocidade da luz

$N_{v'}$: Número de moléculas no nível v' do estado eletrônico excitado

ν : Frequência da transição

R_e : Momento de transição eletrônico

$\int \psi_{v'} \psi_{v''} dr$: Integral de Franck-Condon

V : Diferença de potencial entre os eletrodos

E : Campo elétrico entre os eletrodos

L : Distância entre os eletrodos

P : Pressão

X : Gases adicionados (Ar, He, Ne e N₂)

RESUMO

ESTUDOS SOBRE RADICAIS BENZIL POR ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO EM DESCARGAS

Este trabalho descreve o estudo espectroscópico de radicais benzil, na fase gasosa, por espectroscopia de emissão óptica. O arranjo experimental usado para produzir estes radicais em fase gasosa foi desenvolvido neste laboratório, e radical benzil foi produzido em descargas de RF (13,56MHz) usando vários precursores. Nesta descarga um campo de RF é dirigido para uma cela de pirex, a qual possui dois eletrodos de cobre presos, um conectado através de um acoplador de impedância a um oscilador de rádio-frequência operando em 13,56MHz e potência variável, e o outro eletrodo foi aterrado. Essa configuração usando descarga de RF demonstrou-se eficiente para produzir radical benzil, com muitas vantagens em relação a descargas *dc*.

O espectro de fluorescência da transição eletrônica $1^2A_2 \leftrightarrow 1^2B_2$ (450nm) do radical benzil, produzido em descargas de RF, foi estudado em função de vários parâmetros da descarga: pressão do precursor, potência RF, distância dos eletrodos externos e misturas com gases inertes (Ar, He, Ne e N₂). Assim, as condições mais apropriadas foram obtidas para o estudo deste radical por espectroscopia de emissão e optogalvânica.

ABSTRACT

SPECTROSCOPY STUDY OF BENZYL RADICAL BY OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY IN DISCHARGES

This work describe the study of benzyl radical by optical emission spectroscopy in gas phase. The experimental setup used to produced this radical in gas phase was developed in this laboratory, and the benzyl radical was produced in a radio-frequency (13,56MHz) discharge using several precursors. In this discharge the RF field is delivered to a pirex cell, which has two copper foil electrodes, one connected through an impedance coupler to a radio-frequency oscillator working at 13,56MHz, and variable power and the other one was grounded. This configuration using RF discharge showed efficient to produced benzyl radical, with many advantages in relation *dc* discharges.

The fluorescence spectra of $1^2A_2 \leftrightarrow 1^2B_2$ (450nm) electronic transition of benzyl radicals, produced in a radio-frequency discharge, was studied as a function of several parameters of the discharge: pressure of the precursor, RF power, distance of the external electrodes and mixtures with inert gases (Ar, He, Ne and N₂). Therefore, the more appropriate conditions was obtained to study this radical by optical emission and optogalvanic spectroscopy.

CAPÍTULO I

I. INTRODUÇÃO

Uma das formas mais antigas, simples e utilizadas para o estudo espectroscópico de átomos, moléculas, radicais livres, é analisar a luminosidade desses sistemas quando são excitados, como em uma descarga entre eletrodos (descarga *dc*), por exemplo. Esta técnica recebe o nome de espectroscopia de emissão, sendo usada há muito tempo por espectroscopistas, como Balmer em 1885, que observou transições em átomos de hidrogênio na região do visível¹ (chamada série de Balmer) em descargas de H_2 , além de outros trabalhos clássicos como os de Herzberg^{1,2} na investigação de sistemas atômicos, moleculares e radicalares. As transições, no visível, do radical atômico H também foram observadas por Herzberg³ em 1927 em descargas *dc* com H_2 . A Figura 01 mostra o espectro desta série obtido por Herzberg neste trabalho (a) e o diagrama de energia do radical atômico H, mostrando as transições associadas a esta série⁴ (b). A primeira transição desta série é representada por H_α em $\lambda=657\text{nm}$ (15228cm^{-1}). A próxima transição desta série ocorre em $\lambda=486\text{nm}$ (20571cm^{-1}), sendo representada por H_β . A próxima transição é representada por H_γ , em $\lambda=427\text{nm}$ (23638cm^{-1}).

Observa-se, ainda, que as linhas desta série começam a se empacotar em direção ao UV, o que de acordo com o diagrama de energia mostra a proximidade do limite de ionização do radical atômico H.

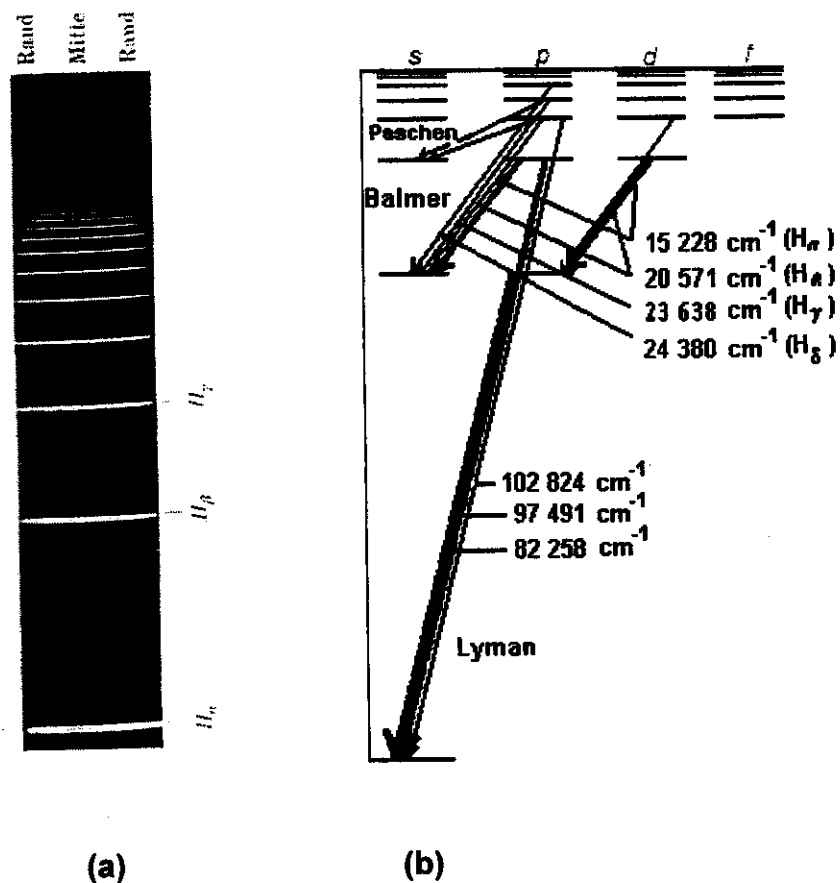


Figura 01. Transições eletrônicas do radical atômico H. (a) espectro do radical atômico H na região do visível (série de Balmer); (b) diagrama de energia mostrando as transições possíveis.

Quando um gás monoatômico (He, Ar, Ne, etc.), molecular (H_2 , O_2 , N_2 , etc.), ou o vapor de uma substância orgânica é excitado em uma descarga entre eletrodos, várias espécies podem ser formadas: moléculas e átomos em vários estados de excitação, íons atômicos e moleculares, radicais livres, etc., sendo que a luminosidade (ou fluorescência) emitida por estas espécies é, então, estudada. As espécies que podem ser produzidas em uma descarga, são descritas na literatura como constituintes de um plasma (palavra de origem grega que significa substância moldável ou gelatina, introduzida pela primeira vez por Langmuir em 1928, em seus estudos pioneiros sobre gases ionizados)^{5,6}.

Plasmas podem ser produzidos de diversas maneiras como um simples aquecimento de um gás (ou vapor), através de descargas (várias formas de descargas podem ser usadas, como aquelas entre eletrodos, descargas com radiação eletromagnética) ou, ainda, por meio de lasers de alta potência como os de Nd:vidro ou CO_2 ⁶. Porém, plasmas produzidos mediante descargas entre dois eletrodos *dc* apresentam algumas desvantagens: o campo elétrico entre os eletrodos não é uniforme, havendo, portanto, uma distribuição, em diferentes estados, de espécies excitadas entre os eletrodos⁷; pode ocorrer *sputtering*, ou seja, o material dos eletrodos pode ser removido por colisões com elétrons ou com outras espécies, levando a uma contaminação da descarga; limita o número de espécies que podem ser investigadas, pois exclui substâncias corrosivas e instáveis que podem reagir com os eletrodos, etc. Estas desvantagens são reduzidas em descargas efetuadas com rádio-frequência

(RF) e com microondas (MW) nas quais o campo elétrico é mais uniforme, e, conseqüentemente, o número de espécies produzidas também, o processo de *sputtering* é eliminado, e, ainda, pode-se estudar gases corrosivos e espécies instáveis.

Assim, a espectroscopia de emissão constitui uma técnica simples e importante para a caracterização das espécies que emitem radiação no plasma^{8,9}, além de permitir uma análise do comportamento destas espécies frente a mudanças de parâmetros externos (pressão, potência de RF e de MW, mudança de tensão em uma descarga *dc*, distância, configuração e tamanho dos eletrodos, etc.), sendo possível otimizar esses parâmetros para o estudo, por espectroscopia de emissão, das espécies presentes em descargas.

I.1. ESPECTROSCOPIA DE RADICAIS LIVRES

Radicais livres e íons radicalares* podem ser investigados espectroscopicamente através da análise de sua luminosidade, quando são formados e excitados em chamas (CH, C₂, OH, etc.), em descargas elétricas contínuas ou pulsadas (CN, BO, NH, etc.), por fotólise (NCO, NH₂, etc.), ou, ainda, estudando espectros de cometas, os quais são, em sua maioria, provenientes dessas e de outras espécies (CO⁺, CH⁺, C₃, etc.). Porém, é

*Para um conhecimento mais detalhado sobre espectros de radicais livres e sua estrutura, consultar os trabalhos de G. Herzberg^{2,11}, R. G. W. Norrish¹⁰ e de D. A. Ramsay¹².

importante também estudar o espectro de absorção desses radicais, para auxiliar na identificação e na determinação de seus parâmetros estruturais, o que não é trivial, devido, principalmente, à dificuldade de produzir uma concentração suficiente de espécies para essa finalidade, pois essa técnica é, inerentemente, menos sensível², e ainda, esses sistemas apresentam um tempo de vida curto, o que dificulta os estudos espectroscópicos a serem feitos com instrumentação convencional.

Assim, até 1950 existiam poucas informações espectroscópicas sobre radicais poliatômicos (existiam vários espectros de emissão observados em chamas e em descargas, como por exemplo os de HCO e NH₂, mas não havia certeza quanto à sua estrutura, pois estes não haviam sido observados com espectroscopia de absorção). O primeiro espectro de radical poliatômico definitivamente identificado foi o de CF₂, observado primeiramente por emissão em descarga. Posteriormente, obteve-se o espectro de absorção em condições semelhantes às de emissão¹¹.

A espectroscopia de absorção de radicais livres, principalmente os poliatômicos, expandiu-se significativamente com o desenvolvimento de duas técnicas experimentais: a fotólise relâmpago (Flash-photolysis¹³⁻¹⁵), primeiramente por Porter e Norrish em Cambridge¹³ e, posteriormente e independentemente, por Herzberg e Ramsay em Ottawa¹⁴ e por Davidson e col. em Pasadena¹⁵, e a técnica de estabilização em matrizes sólidas em baixas temperaturas por Lewis e Lepkin¹⁶, possibilitando o estudo e identificação de um grande número de radicais livres.

I.2. MÉTODOS MAIS USADOS PARA PRODUZIR RADICAIS LIVRES

Como descrito no item I.1., existem várias maneiras de se produzir radicais livres. A Figura 02 mostra um esquema dos principais métodos usados para a produção de radicais livres (R) a partir dos precursores (RX). Aquecimento é uma das formas mais antigas e simples para esta finalidade. Outras formas são: através de descargas elétricas contínuas ou pulsadas, onde o mecanismo principal responsável pela produção dos radicais envolve colisões da molécula do precursor (RX), com elétrons produzidos na descarga, por fotólise que consiste em iluminar o precursor com fótons no UV e fotólise relâmpago, onde o precursor é iluminado com pulsos de radiação UV ou IV.

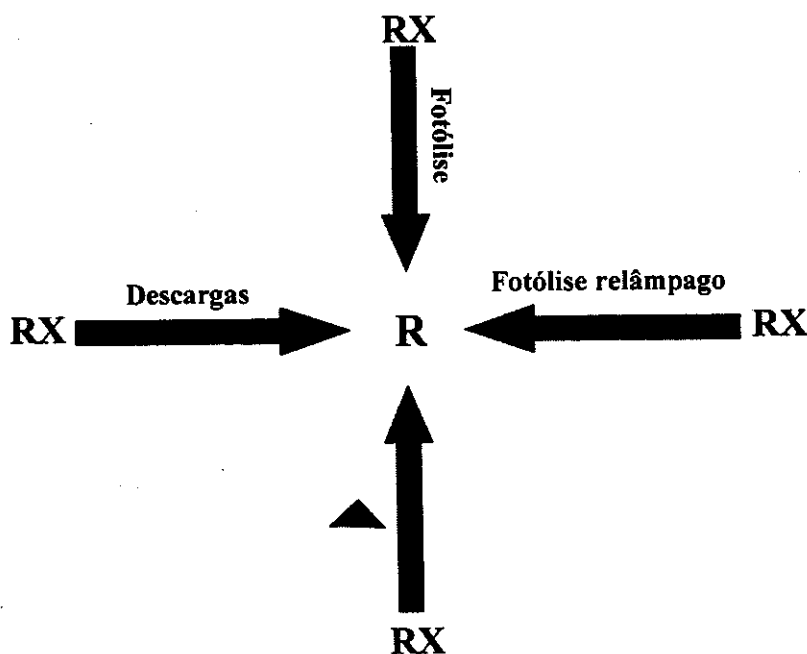


Figura 02. Esquema dos métodos mais usados para a produção de radicais livres.

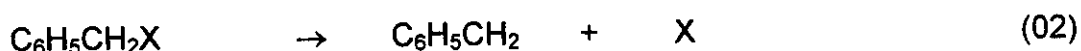
I.3. RADICAL BENZIL: IDENTIFICAÇÃO

O primeiro radical aromático foi observado em 1900, por Gomberg¹⁷, e atribuído à espécie metil trifenil, sendo produzido por um método não descrito na Figura 02, ou seja, através de uma reação química entre trifenilclorometano e cloreto de zinco, como mostra a reação 01. Segundo Gomberg, este radical apresenta grande estabilidade podendo ser guardado em geladeira por semanas, o que é justificado pela ressonância do elétron desemparelhado, nos 3 anéis aromáticos.



Radicais benzil também podem ser gerados através de uma reação química, mas em geral, é mais comum serem produzidos pelos métodos mencionados na Figura 02. A sua identificação iniciou-se com os trabalhos de emissão de luz em vapores orgânicos (derivados de benzeno) em descargas elétricas, por Walker e col.¹⁸, observando que a emissão de luz dessas descargas, deveria ser devido à $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\bullet$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}\bullet$ ou $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$.

Posteriormente Porter e col.¹⁹ usando a técnica de fotólise relâmpago, com os precursores: cloreto de benzila, etilbenzeno, benzilamina e álcool benzílico analisou o espectro e concluiu como sendo devido ao radical benzil, justificando a existência deste através dos seguintes processos fotoquímicos (reações 02-04):



onde X= Cl, Br, CH₃, CH₂CH₃, NH₂, etc.

Segundo esses autores¹⁹, existem fortes evidências de que o espectro observado não é devido ao radical fenil (reação 04), pois nenhum espectro parecido foi observado de precursores como clorobenzeno e bromobenzeno e, ainda, as energias de dissociação C-Cl e C-Br são menores do que a de dissociação da ligação C-CH₃ e, portanto, o radical fenil não deve ser observado.

A reação (03) a princípio pode ocorrer com a formação de um átomo de carbono divalente, mas evidências obtidas por Porter e col.¹⁹, mostram que o espectro observado a partir de diferentes precursores como tolueno, cloreto de benzil e triclorobenzeno, produzem espectros diferentes, eliminando a possibilidade de decomposição segundo a reação (03).

Esses autores atribuíram a dissociação à reação (02) e, portanto, o espectro observado como sendo do radical benzil. Desde então, este radical tem sido produzido e estudado por diferentes métodos, como em descargas elétricas por Walker e col.^{18,20,21}, e por Porter e col.^{19,22-26} com espectroscopia de absorção em experimentos com fotólise relâmpago em fase gasosa^{22,23} e com fotólise relâmpago e fotólise em matrizes rígidas²²⁻²⁶ como: EPA (5 de éter/ 5 de isopentano/ 2 de etano, v/v/v), 3MePP (3 de 3-metil pentano/ 2 de

isopentano, v/v), PMeH (3 isopentano/ 2 de cicloexano, v/v), além de outras, as quais podem ser resfriadas em nitrogênio líquido (77K), e então aprisionar o radical nesta matriz, aumentando sensivelmente a estabilidade do radical. Nesses estudos, esses pesquisadores mostraram que de diferentes precursores (etil benzeno, benzilamina, cloreto de benzila, tolueno, álcool benzílico, etc.) originam espectros semelhantes ao do radical benzil.

1.4. RADICAL BENZIL: PROPRIEDADES

Após o desenvolvimento das técnicas de fotólise, fotólise relâmpago e estabilização em matrizes, expandiu-se bastante o conhecimento sobre radicais livres, em especial os radicais poliatômicos. A primeira classe de radicais livres extensivamente estudados por espectroscopia compreende os aromáticos dos quais o benzil (Figura 03) é o protótipo²⁷. Este radical apresenta uma energia de estabilização de 25 kcal/mol, em relação a molécula do precursor tolueno, devido à ressonância do elétron desemparelhado com o anel aromático, fazendo com que não participe de reações com as moléculas do solvente facilmente^{28,29}. A Figura 03 mostra as formas canônicas desta ressonância que confere estabilidade a este radical.

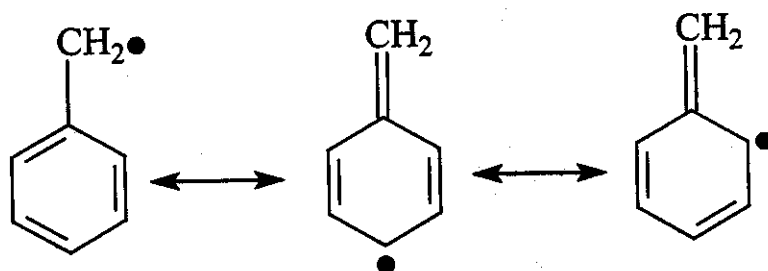
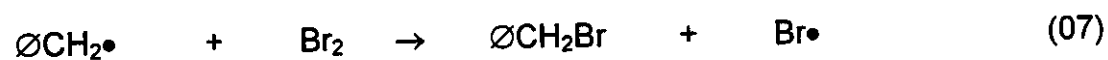
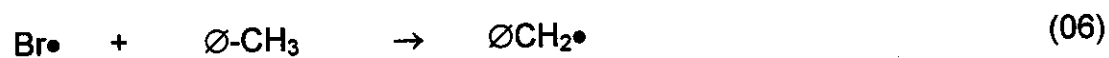


Figura 03. Formas de ressonância do radical benzil.

Este radical é intermediário em reações de bromação e de foto-oxidação de alquilbenzenos, levando à formação de poluentes atmosféricos como nitrato de benzila e benzaldeído^{30,31}. Portanto, o conhecimento detalhado das propriedades deste radical auxilia no entendimento da estrutura e reatividade de radicais semelhantes, que apresentam conjugação eletrônica²⁷. A título de ilustração, as etapas de 05-07 mostram o mecanismo da reação de bromação de tolueno, envolvendo a formação de radical benzil²⁹.



onde $h\nu$ é a energia necessária para dissociar a molécula Br_2 e Ø representa o anél aromático (C_6H_5).

I.5. RADICAL BENZIL: INFORMAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS

O radical benzil pertence ao grupo de simetria C_{2v} e, portanto, apresenta os elementos de simetria: E , C_2 , $\sigma_v(xz)$, $\sigma_v(yz)$, com as coordenadas cartesianas representadas na Figura 04.

Tabela I. Tabela de caracteres do grupo C_{2v}

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
A_1	+1	+1	+1	+1	z
A_2	+1	+1	-1	-1	
B_1	+1	-1	-1	-1	x
B_2	+1	-1	+1	+1	y

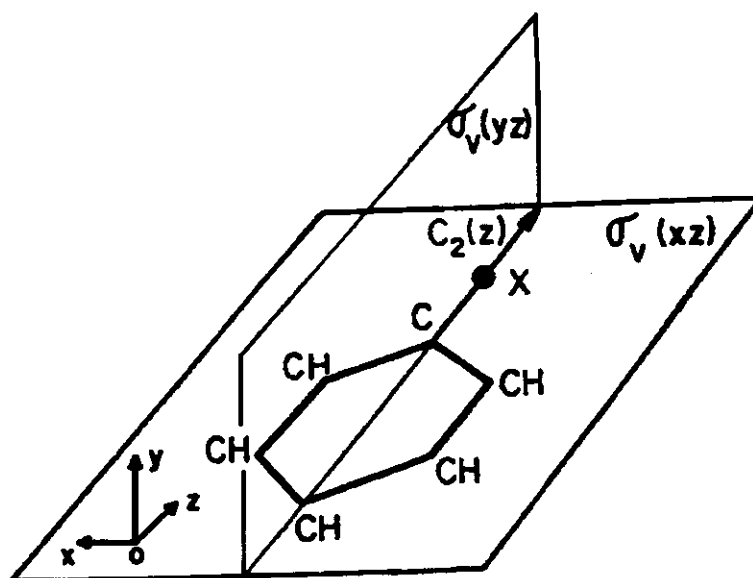


Figura 04. Elementos de simetria do radical benzil ($X = CH_2$).

Cálculos teóricos sobre este radical³²⁻³⁵ mostram que ele apresenta 4 estados eletrônicos excitados dubletes: 1^2A_2 , 2^2B_2 , 2^2A_2 e 3^2B_2 e o estado fundamental tem simetria 1^2B_2 .

A transição eletrônica de maior energia foi observada pela primeira vez por Porter e col²³, e atribuída a transição $3^2B_2 \leftrightarrow 1^2B_2$ que ocorre em 260nm. O estado excitado de simetria 2^2A_2 também foi observado por esses autores^{22,25}, pois a absorção em 310nm foi atribuída à transição $2^2A_2 \leftrightarrow 1^2B_2$. A transição eletrônica de menor energia do radical benzil, indicada por $1^2A_2 \leftrightarrow 1^2B_2$ ^{22,26} ocorre em 450nm quando a espécie está em fase gasosa, e 460nm quando em matriz rígida.

A transição de menor de menor energia (450nm – visível) do radical benzil foi a mais estudada, devido a estrutura incomum que apresentava, o que causou muito interesse por parte dos cientistas e muitas divergências quanto a atribuição desta banda, tanto por parte dos teóricos, como por parte dos experimentalistas.

Do ponto de vista teórico, e assumindo grupo de simetria C_{2v} , este radical deve apresentar o primeiro estado excitado de simetria 2^2B_2 ou 2^2A_2 de acordo com a teoria de Orbitais Moleculares. Por exemplo, Baudet e Suard³⁵, usando configurações baseadas no estado fundamental molecular, encontraram que o estado eletrônico 1^2B_2 deveria ter uma energia de 2,80 eV, enquanto que o estado de simetria 1^2A_2 deveria possuir uma energia de 2,88 eV. Entretanto, esta ordem deveria ser alterada de acordo com o trabalho de Mori³⁴, onde o

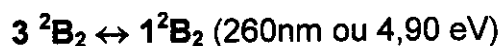
primeiro estado excitado do radical benzil foi indicado como sendo de simetria 2B_2 .

Do ponto de vista experimental, também ocorreram divergências quanto à atribuição desta transição eletrônica. Leach e Grajcar³⁶ analisaram o espectro de fluorescência de radical benzil em matriz de cicloexano (77K) e concluíram que a primeira transição eletrônica deveria ser $1^2A_2 \leftrightarrow 1^2B_2$ (em 460nm, correspondendo à banda 0-0). Entretanto, Johnson e Albrecht³⁷ usando técnicas de fotoseleção em 3 passos em matriz rígida a 77K, estudou a polarização das transições desse radical e concluíram que a transição nesse comprimento de onda deveria ser $2^2B_2 \leftrightarrow 1^2B_2$. O impasse foi resolvido quando Cossart-Magos e Leach²⁷ atribuíram a primeira transição eletrônica como $1^2A_2 \leftrightarrow 1^2B_2$ através da análise de contorno rotacional das bandas vibrônicas do espectro de emissão de $C_6H_5CH_2$, $C_6H_5CD_2$, $C_6D_5CD_2$ em fase gasosa. Posteriormente, os autores³⁸ mostraram que a transição $2^2B_2 \leftrightarrow 1^2B_2$ ocorre na mesma região da transição $1^2A_2 \leftrightarrow 1^2B_2$ (estando o estado 2^2B_2 entre 430 e 480cm^{-1} acima do estado eletrônico 1^2A_2), havendo acoplamento vibrônico entre estes dois estados via os modos vibracionais 6b e 18b, justificando a estrutura incomum do espectro de fluorescência. Posteriormente Friedrich e Albrecht³⁹ confirmaram a atribuição feita por Cossart-Magos e Leach, justificando que a contradição surgiu pelo fato do radical benzil aprisionado na matriz rígida se difundir rotacionalmente durante o tempo do experimento. Aumentando a viscosidade da matriz eles conseguiram reduzir a difusão destes radicais, e confirmaram a atribuição feita por Cossart-Magos e Leach²⁷.

Com o surgimento de lasers, novas informações espectroscópicas sobre esse radical surgiram (trabalhos envolvendo na maioria dos casos, a região próxima à transição eletrônica $1^2A_2 \leftrightarrow 1^2B_2$ em 450nm), como: a observação de novas bandas de emissão no visível em matriz rígida em 77K⁴⁰, medidas sobre o tempo de vida⁴¹, obtenção de espectros com maior resolução em matriz de Ar sólido⁴² e em jato^{43,44}, além de trabalhos com fluorescência induzida por lasers na fase gasosa⁴⁵ e em jato⁴⁶⁻⁴⁸, os quais possibilitaram melhor entendimento da estrutura deste radical aromático.

1.6. RADICAL BENZIL: TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

Como descrito no item 1.5. o radical benzil apresenta 4 estados eletrônicos dubletes, de acordo com cálculos teóricos e dados experimentais e as transições observadas são:



A figura 05 mostra um diagrama representando os estados eletrônicos dubletes excitados e o fundamental deste radical, e na Figura 06 são apresentados os orbitais p, correspondendo às simetrias deste radical.

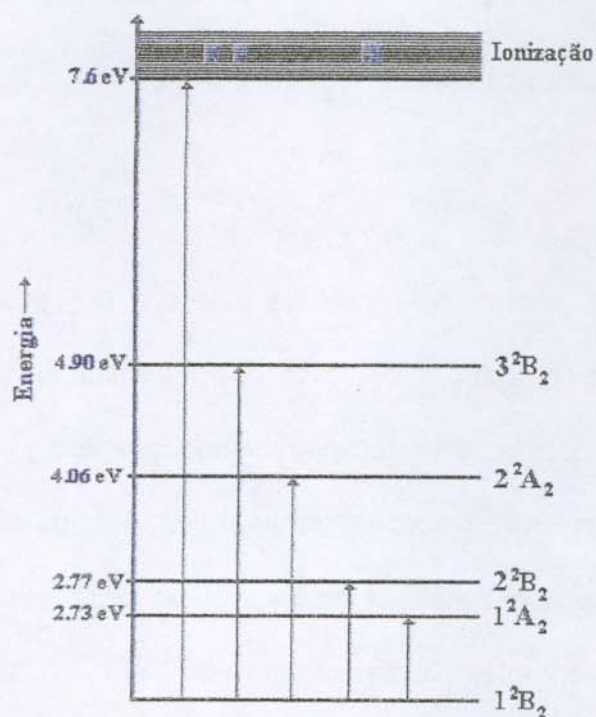


Figura 05. Transições eletrônicas do radical benzil mostrando as simetrias e energias respectivamente.

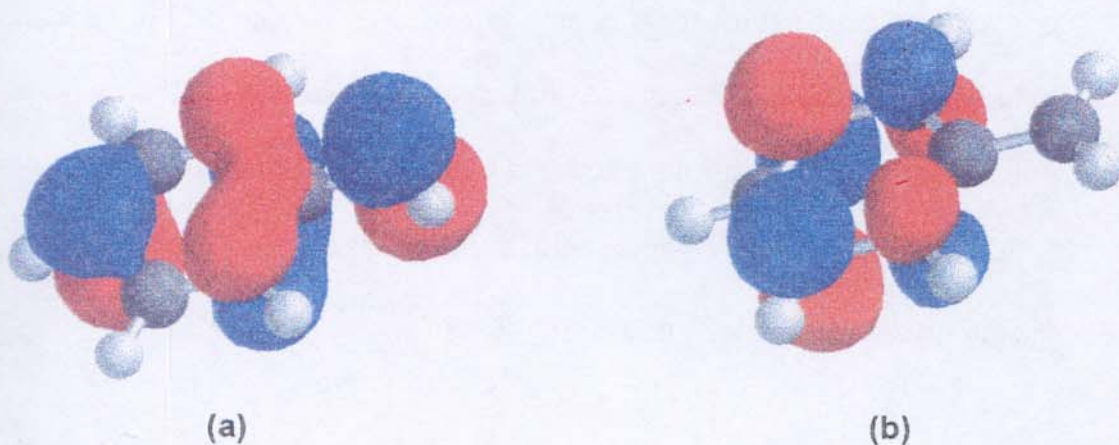


Figura 06. Simetrias dos orbitais p do radical benzil no estado eletrônico fundamental 1^2B_2 (a) e do primeiro estado eletrônico excitado 1^2A_2 (b). Obs. admita uma cor com sinal + e a outra com sinal - na Figura 06.

I.7. SUPRESSÃO DE FLUORESCÊNCIA

A supressão de fluorescência se refere a processos que diminuem a intensidade de fluorescência de uma dada substância⁴⁹. Vários processos podem contribuir para esse fenômeno, sendo que entre os mais importantes destacam-se a supressão colisional ou dinâmica, decorrente de colisões entre o supressor e a espécie que esta emitindo fluorescência, e a estática, onde existe formação de um complexo entre o supressor e o emissor (Figura 07). Em ambos, a supressão necessita de interações entre o emissor e o supressor, sendo que na colisional, esta interação ocorre durante o tempo de vida deste no estado excitado. No processo de supressão estática, existe a formação de complexo entre o supressor e o estado excitado, e o complexo formado não emite fluorescência, diminuindo assim sua intensidade⁴⁹.

A Figura 07 mostra um esquema desses dois mecanismos de supressão de fluorescência, onde F representa o emissor no estado fundamental, F^{*} o emissor no estado excitado e Q o supressor.

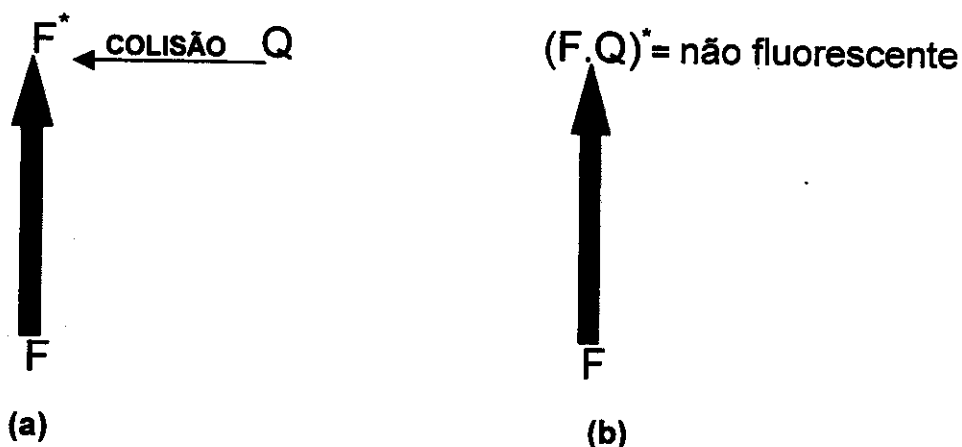


Figura 07 . Esquema dos processos de supressão dinâmica (a) e estática (b).

A Figura 07 mostra os processos de supressão dinâmica (a), onde a seta indica colisão do supressor com o emissor, reduzindo sua intensidade de fluorescência e alterando o tempo de vida da espécie. Na supressão estática (b) a molécula do supressor forma um complexo $(F.Q)^*$ que, de modo geral não fluoresce, reduzindo, portanto, a intensidade de emissão total.

A supressão de fluorescência dinâmica pode ser descrita pela equação de Stern-Volmer (Equação 08):

$$F_0 / F = 1 + K_D [Q] \quad (08)$$

onde F_0 e F é a intensidade de fluorescência na ausência e presença do supressor respectivamente, $[Q]$ é a concentração do supressor e K_D é a constante de Stern-Volmer.

O tratamento matemático para a supressão estática também é descrito por essa equação, mas em vez de K_D tem-se agora K_S que é a constante de supressão estática (Equação 09).

$$F_0 / F = 1 + K_S [Q] \quad (09)$$

Um parâmetro importante do tratamento de Stern – Volmer (para supressão dinâmica ou estática) está associado à relação $F_0 / F = 2$, a qual indica, a concentração do supressor necessário para reduzir em 50% a intensidade de fluorescência.

Portanto, de acordo com essas equações (08-09) plotando F_0 / F versus $[Q]$, o comportamento tanto para supressão dinâmica, como para supressão estática, se ajustam a uma função linear, com coeficiente linear igual a 1 e coeficiente angular igual a K_D ou K_S .

Como os dois processos são descritos pela mesma equação matemática, em princípio é difícil distinguir entre eles. Porém, existem alguns parâmetros que podem auxiliar esta distinção: o tempo de vida de fluorescência; difusão no meio e temperatura, já que a supressão dinâmica depende da difusão, ou seja, altas temperaturas resultam em grandes coeficientes de difusão e, ainda, o aumento de temperatura diminui a estabilidade do complexo formado por processos estáticos e, assim, a supressão dinâmica é mais favorecida.

I.8. ESPECTROSCOPIA OPTOGALVÂNICA

I.8.1 INTRODUÇÃO

Quando um gás ou o vapor de uma substância é ionizado mediante uma descarga elétrica efetuada entre dois eletrodos, através de radiação de microondas ou de rádio frequência, várias espécies podem ser produzidas, como íons (atômicos, moleculares ou radicalares), átomos e/ou moléculas excitadas, radicais livres, etc. Ao iluminar uma amostra assim produzida com radiação ressonante à de absorção eletrônica da espécie formada, ocorrem alterações em suas propriedades elétricas. Este fenômeno é conhecido como efeito optogalvânico, o qual constitui a base da espectroscopia optogalvânica, uma das principais ferramentas espectroscópicas, com aplicações nas áreas de Física⁵⁰⁻⁷⁰, Química⁵⁰⁻⁷⁰, Biologia⁷¹ e Engenharia⁷². Entretanto, de modo geral, observa-se que ela é raramente utilizada por químicos embora apresente várias vantagens quando comparada com outras técnicas espectroscópicas, como fluorescência induzida por lasers, absorção atômica ou mesmo espectrometria de massas.

A expansão desta técnica como ferramenta espectroscópica, deu-se somente na década de 70 com o desenvolvimento dos lasers sintonizáveis, os quais apresentavam grandes intensidades e principalmente alto grau de monocromaticidade.

A figura 08 mostra um esquema de um sistema experimental frequentemente usado para trabalhos com espectroscopia optogalvânica.

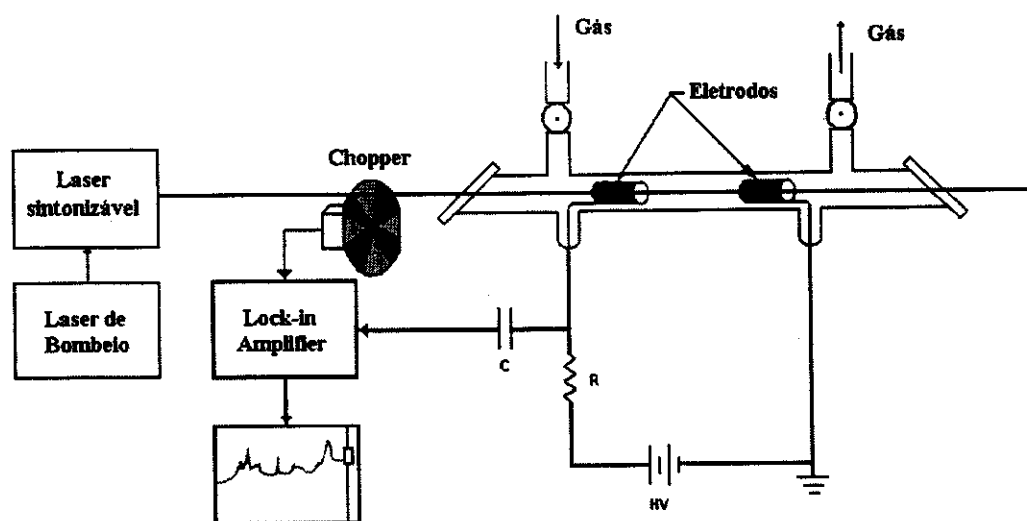


Figura 08. Esquema de um sistema experimental típico usado em experimentos de espectroscopia optogalvânica.

Essa Figura mostra a fonte de luz, constituída de um laser sintonizável (laser de corante, $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$), bombeado por outro laser (geralmente Nd:YAG, N_2 , diodo, excímero). A luz é direcionada à região da descarga (produzida pelos eletrodos mostrados na figura 08) e se esta radiação for ressonante a uma transição eletrônica de uma espécie presente no plasma, esta absorve a radiação. A excitação de moléculas de um estado para outro altera a impedância da descarga entre os eletrodos, constituindo o sinal optogalvânico que é extraído.

1.8.2. VANTAGENS E DESVANTAGENS DA ESPECTROSCOPIA OPTOGALVÂNICA

Entre as principais vantagens desta técnica espectroscópica destacam-se principalmente:

- ângulo de detecção de 4π , ou seja toda a superfície do eletrodo é susceptível a variações de impedância na descarga.
- é uma técnica ótica com detecção não óptica (o próprio eletrodo usado para produzir a descarga é usado como detector).
- não existem problemas com radiação espalhada como ocorre em outras técnicas usadas para o estudo de espécies em descargas, como a fluorescência induzida por lasers (FIL).
- como uma descarga produz espécies em vários estados (metaestáveis, excitados, íons, etc.), pode-se estudar transições destes estados para estados de energia mais alta, os quais sem esta técnica só seriam possíveis usando espectroscopia de absorção no vácuo.

Entre as principais desvantagens destacam-se:

- o sinal optogalvânico não é linear entre os eletrodos e depende da posição do feixe de laser entre estes e das condições da descarga.
- é uma técnica muito sensível a ruídos RF, como os produzidos por descargas elétricas pulsadas, como a de um laser de N_2 .

1.8.3. APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA OPTOGALVÂNICA

A espectroscopia optogalvânica pode ser empregada para o estudo de espécies em diferentes tipos de descarga, como: lâmpadas de catodo oco, descargas elétricas, chamas, sendo que nesta última os eletrodos são posicionados paralelos à chama. Assim, pode-se estudar várias espécies como, átomos, moléculas e sistemas radicalares. --

Em relação às principais contribuições da espectroscopia optogalvânica como técnica espectroscópica destacam-se:

- descobrimento de novas bandas de N_2 no visível, as quais foram observadas somente em pressão de vapor menor que 50mTorr.
- observação de séries de Rydberg de $He\ 2s^1S - np^1P$ de $n=22$ para $n=36$, sendo que transições acima de $n=22$ não haviam sido observadas com nenhuma outra técnica espectroscópica.
- novas transições de He na região do IV, entre 2,61 e 2,70 μm , a qual demonstrou que a espectroscopia optogalvânica também pode ser empregada nessa região espectral.
- com relação a química analítica, limites de detecção no intervalo de ppt
- descobrimento de novas bandas de LaO em chamas, as quais não podem ser estudadas por espectroscopia de emissão devido à elevada luminosidade residual da chama e nem por LIF devido à radiação espalhada do laser.

I.8.4. ESPECTROSCOPIA OPTOGALVÂNICA: RADICAIS LIVRES

Desde a expansão da espectroscopia optogalvânica com o surgimento dos lasers sintonizáveis, vários trabalhos envolvendo estudos espectroscópicos de sistemas atômicos e moleculares tem sido demonstrados. Entretanto, são poucos aqueles envolvendo o estudo sobre radicais livres usando esta técnica. A Tabela II mostra os radicais livres estudados por espectroscopia optogalvânica até o momento.

Tabela II. Radicais estudados por espectroscopia optogalvânica

Radical	Descarga	Região espectral	ano	Referência
NH ₂	dc	570 – 610nm	1979	57,67
HCO	RF	580 – 620nm	1982	62
N ₂ ⁺	dc	391nm	1983	61,63
CO ⁺	dc	590 - 620	1983	65,69
CN	dc	548 – 682nm	1984	67
H α	dc	656nm	1979	57

1.9. INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS EXTERNOS SOBRE A DINÂMICA DE DESCARGAS

Uma descarga, constituída por átomos, moléculas, radicais livres, em vários estados (metaestáveis, excitados, ionizados) pode ser consideravelmente influenciada por parâmetros externos que controlam sua dinâmica. O comportamento dessas espécies com relação à alteração nesses parâmetros pode ser acompanhada pela análise da fluorescência emitida.

Entre os parâmetros mais críticos que influenciam a dinâmica do plasma, destacam-se a pressão do gás (ou vapor) na descarga, a tensão entre os eletrodos, a distância, a geometria dos eletrodos, a natureza e pressão de um gás inerte propositadamente adicionado, etc. A influência da pressão sobre a dinâmica do plasma pode ser observada visualmente, como mostra a Figura 09, em descargas *dc* de N_2 (a configuração da descarga usada neste experimento é descrita no item III.4 deste trabalho) observada neste laboratório.

Como mostra essa Figura, a dinâmica das espécies que emitem fluorescência é consideravelmente afetada pela pressão do gás (ou vapor) dentro da descarga. O plasma foi produzido por uma descarga *dc* mantendo os eletrodos distanciados por 3cm, aplicando um potencial de 1000V. Ele, apresenta maior intensidade de emissão em pressão de vapor de 100mTorr, e com o aumento da pressão ele é confinado na região entre os eletrodos.

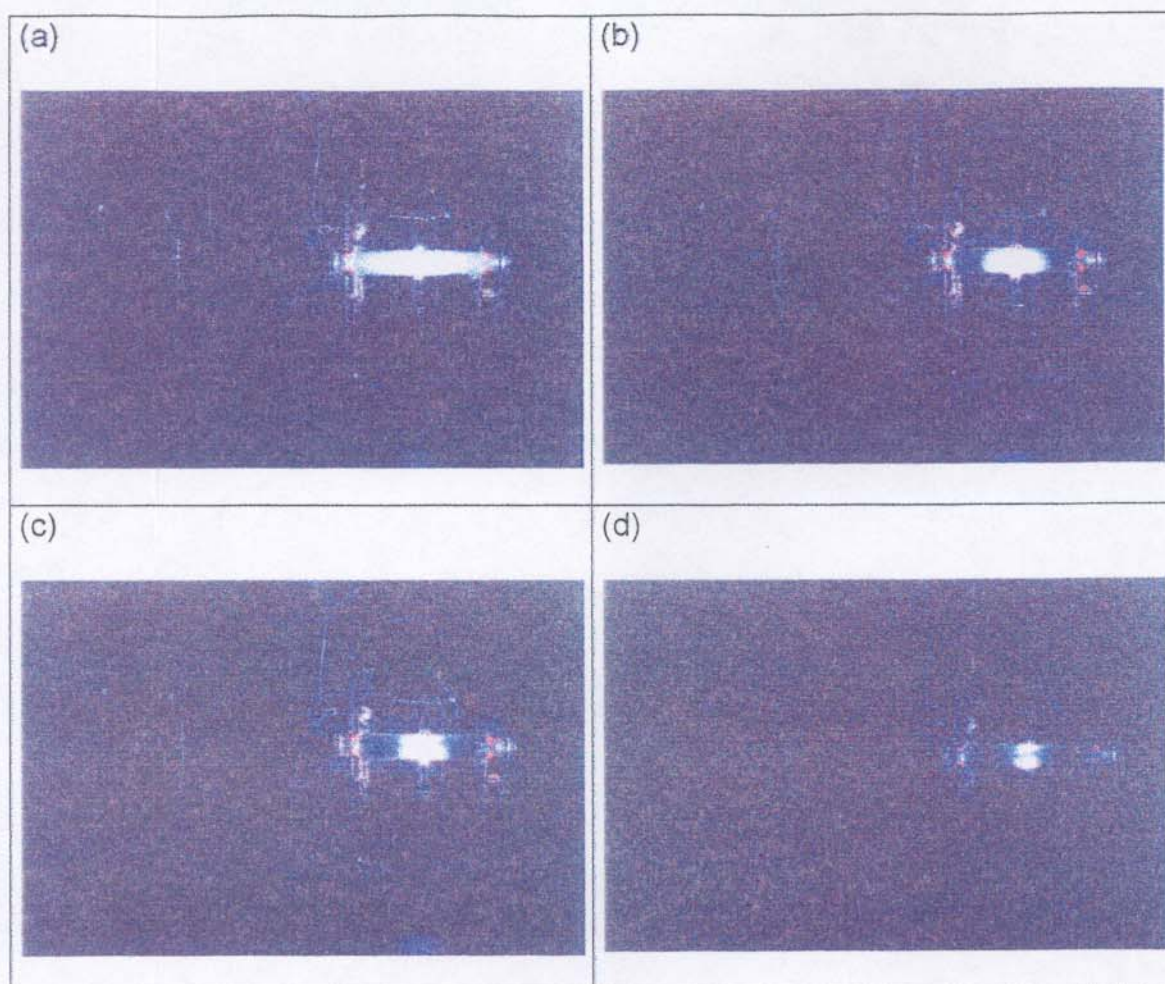


Figura 09. Plasmas de N_2 em várias pressões: (a) 100mTorr, (b) 500mTorr; (c) 1Torr, (d) 2Torr.

OBJETIVOS

Como são poucos os radicais estudados por espectroscopia optogalvânica, aspira-se neste trabalho encontrar as condições mais adequadas para um estudo futuro sobre o radical benzil por esta técnica em descarga. O comportamento deste radical é estudado analisando a luminosidade desta espécie na descarga, através do método mais simples para caracterizar as espécies presentes no plasma: a espectroscopia de emissão. Assim os principais objetivos deste trabalho são:

- projeto, construção, operação e aplicação de um sistema para a produção de plasmas.
- obtenção de radical benzil a partir de diferentes precursores em descargas (álcool benzílico, benzilamina, cloreto de benzila e tolueno).
- obtenção dos espectros deste radical na região de 450nm por espectroscopia de emissão, mediante mudanças em parâmetros importantes na estabilidade do plasma: como pressão, potência de RF, e distância entre eletrodos.
- estudar possíveis mudanças no espectro de emissão deste radical, com a adição de gases inertes (Ar, He, Ne e N₂).
- encontrar as condições mais adequadas para o estudo do radical benzil, por espectroscopia optogalvânica.

CAPÍTULO II

II. MATERIAIS E MÉTODOS

II.1. MATERIAIS

Os materiais usados neste trabalho são:

- linha de vácuo com bombas mecânica e difusora à óleo.
- cela para ionização, que consiste de um tubo de vidro pirex (comprimento: 30cm, diâmetro interno: 1cm), confeccionada na vidraria do Instituto de Química. A cela tem aberturas para entrada/saída de gás (ou vapor) e para a conexão a um manômetro. A Figura 10 mostra os detalhes desta cela.
- gerador de rádio-frequência (RF) modelo SSB Transceiver DBR-550 II, marca Delta, operando em 13,56 MHz e em potência variável, conectado a um acoplador de RF.
- monocromador Jarrell-Ash, modelo 82-4405, com 0,25m de caminho ótico e grade de difração com 1180 ranhuras por mm, cujo mecanismo barra-seno é movimentado por um motor de passo, marca Slo-Syn, modelo MO61-F008, com 200 passos por revolução completa.
- fonte de tensão, marca Tectrol, modelo TCA 40-05, para alimentar o motor de passo.
- fotomultiplicadora EMI/GENCOM, modelo 6256S, que apresenta a curva de resposta entre 300 e 800nm.

- fonte de tensão, marca Power Supply, modelo S-502, para alimentar a fotomultiplicadora.
- integrador síncrono, marca Stanford Research Systems, constituídos por três módulos: o Integrador propriamente dito, modelo SR250; a Interface, modelo SR245 e o Processador Analógico modelo SR235, todos alimentados por uma fonte de tensão modelo SR280, cujo *display* permite, também, visualizar a intensidade do sinal processado.
- programa TRLSPACK^{73,74}, responsável pelo controle do motor de passo que movimenta o mecanismo barra seno do monocromador, de parâmetros do integrador Boxcar, e para aquisição e manuseio dos dados de fluorescência obtidos.
- microcomputador para observação, em tempo real, dos espectros na tela do monitor.
- manômetro de capacitância, marca Edwards, modelo 600A Barocel.

II.1.1. REAGENTES

Os compostos usados ao longo deste trabalho são:

- álcool benzílico (Merck PA 99%), benzilamina (Aldrich PA 99%), cloreto de benzila (Aldrich PA 99%), tolueno (Aldrich PA 99,5%), todos usados sem purificação.
- gases: Ar, He, Ne e N₂ (pureza: 99.999%), adquiridos da Air Liquide.

II.2. METODOLOGIA

A cela de ionização foi montada, sendo fixadas as janelas de quartzo Herasil III (com transmissão entre 320 e 800nm) em suas extremidades, e feitas as conexões para entrada de gás (ou vapor), saída para a linha de vácuo e o manômetro. Em seguida a cela é alinhada com a fenda de entrada (25μ) do monocromador, estando a fenda de saída (25μ) acoplada à fotomultiplicadora. O sinal obtido nesta é conectado ao integrador Boxcar, sendo processado e transmitido para o computador através da interface RS 232C do módulo SR245. A Figura 10 mostra um esquema simplificado do arranjo experimental.

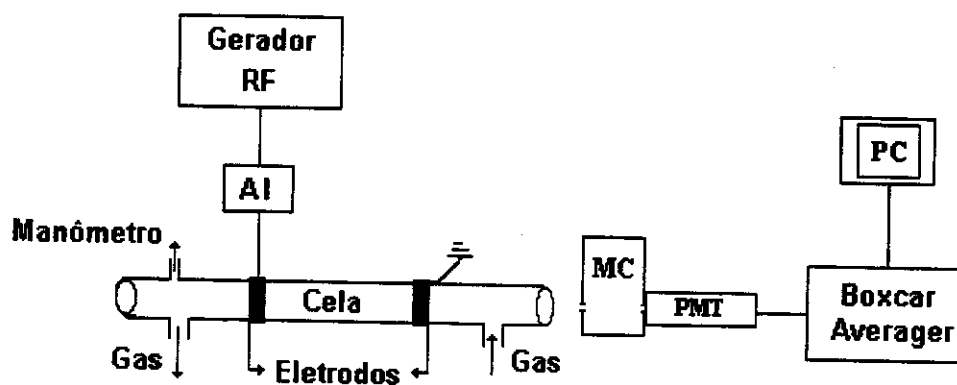


FIGURA 10. Esquema do arranjo experimental usado para a obtenção dos espectros de emissão do radical benzil, mostrando: o acoplador de impedância (AI), a fotomultiplicadora (PMT), o monocromador (MC) e o computador (PC).

A descarga produzida na cela de ionização foi gerada através de dois eletrodos fixados externamente aplicando-se um campo de RF (13,56MHz), que antes de ser dirigida ao eletrodo, passa por um acoplador de impedância, que permite medir a potência real aplicada usada para ionizar o plasma e a potência refletida. Essa configuração apresenta as seguintes vantagens em relação a descargas com eletrodos internos, como descargas *dc*:

- problemas com sputtering são eliminados.
- espécies instáveis produzidas pela descarga não reagem com os eletrodos, já que estes são fixados externamente à cela.
- pode-se estudar plasmas de substâncias corrosivas.

A cela de ionização, monocromador e fotomultiplicadora são mostrados em detalhes na Figura 11. O precursor usado para a obtenção do radical benzil (álcool benzílico, benzilamina, cloreto de benzila e tolueno, etc.) é colocado em uma ampola de vidro provida de uma torneira de teflon (1). As janelas de quartzo Herasil III (4 e 8) são fixadas nas extremidades da cela de ionização, e as outras aberturas da cela são conectadas à entrada de vapor (2), à linha de vácuo (7) e ao manômetro (10).

Posteriormente o sistema foi alinhado com a fenda de entrada do monocromador (25 μ) e fotomultiplicadora e em seguida evacuado. Através da torneira 2 é ajustada a pressão de vapor do precursor usado, e, imediatamente depois, é aplicado um campo de RF (3), através dos dois eletrodos de cobre (largura: 2,5cm, espessura: 1mm) fixados externamente à cela de ionização (5, 6), separados por uma distância variável. O plasma produzido apresenta cor branca, com formação de radical benzil, conforme

mostram os espectros obtidos. Posteriormente é aplicada uma tensão negativa (-1050V) na fotomultiplicadora e a grade do monocromador é movimentada pelo motor de passo através do programa TRLSPACK.

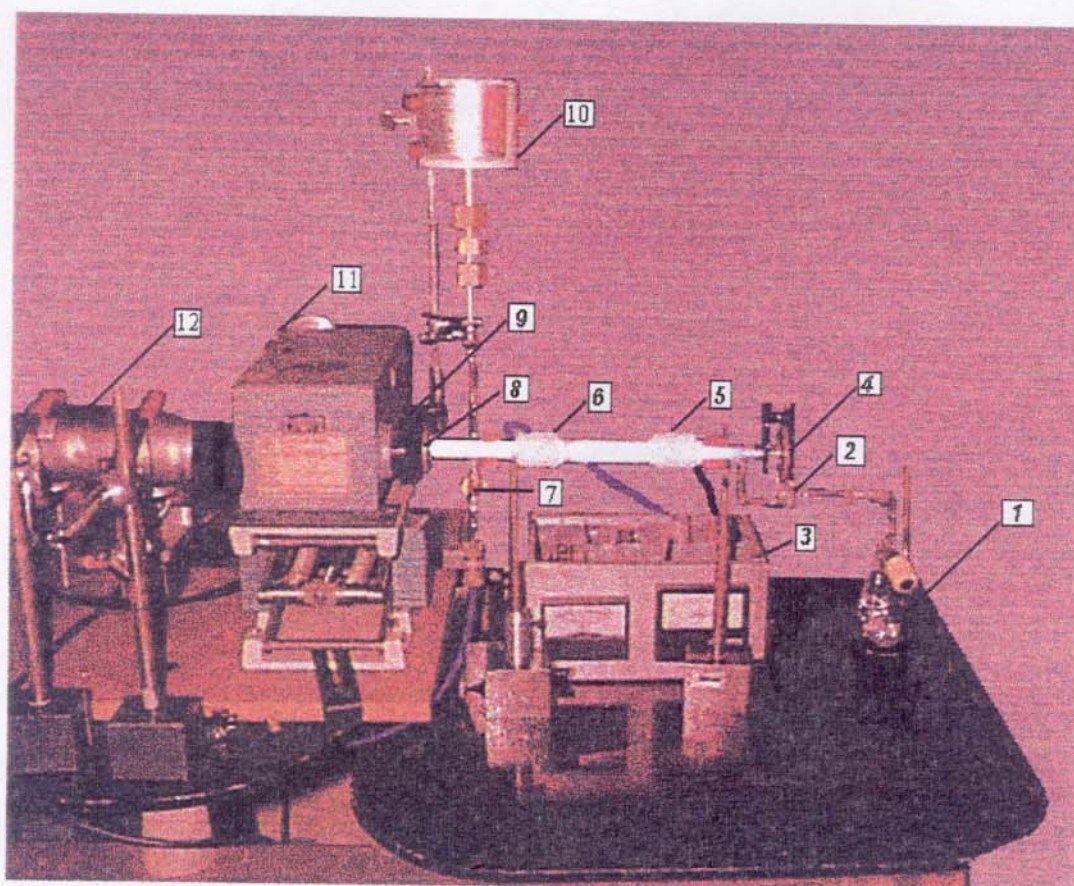


FIGURA 11. Ilustração da cela de ionização usada para a produção de radicais livres, na fase vapor, alinhada com o monocromador (11) e com a fotomultiplicadora (12). Também são mostrados, a ampola com o precursor (1), as janelas de quartzo (4, 8), as conexões para entrada de vapor (2), saída (7), manômetro (10) e os eletrodos (5, 6) sobre os quais é aplicado um campo de RF utilizando o acoplador de RF (3).

Os espectros foram obtidos na região espectral entre 400 e 600nm, usando uma média igual a 10. Todos os espectros foram registrados em triplicata, para minimizar as flutuações existentes no plasma.

II.2.1. ADIÇÃO DE GASES NA DESCARGA

Nos experimentos em que gases inertes (Ar, He, Ne e N₂) foram adicionados à cela de ionização, foi conectada uma válvula de agulha para um controle mais fino da quantidade de gás. Assim, os espectros de fluorescência de radical benzil foram obtidos para as várias condições experimentais. A Tabela III mostra as condições usadas nestes experimentos.

Tabela III. Condições usadas nos experimentos com a adição de gases à descarga

Parâmetros	Condições	Valor
Pressão de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	Fixa	100mTorr
Potência RF	Fixa	10W
Distância entre eletrodos	Fixa	9cm
Gases adicionados (Ar, He, Ne e N ₂)	Variável	100, 250, 500, e 1000mTorr

CAPÍTULO III

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1 OBTENÇÃO DE RADICAL BENZIL A PARTIR DE DIFERENTES PRECURSORES

Os radicais benzil foram produzidos em descargas com RF (potência: 10W) e os precursores: álcool benzílico, benzilamina, cloreto de benzila e tolueno. A Figura 12 mostra os espectros de emissão desse radical, obtido a partir desses precursores, em pressão de vapor de 100mTorr, em fluxo constante, com os eletrodos separados por 7cm, no intervalo espectral de 400 a 600nm, nas mesmas condições experimentais.

Para a obtenção desses radicais em descargas, os precursores benzilamina e tolueno, apresentaram alguns inconvenientes experimentais: benzilamina é um líquido viscoso e adsorve bastante nas paredes da cela de ionização e sobre as janelas de quartzo, o que prejudica a interpretação destes espectros. Já o tolueno possui uma alta pressão de vapor, o que dificulta o controle da pressão dentro da cela de ionização, mesmo usando uma válvula de agulha. Além disso, observou-se rápida decomposição dessa substância na cela de ionização. Os precursores, álcool benzílico e cloreto de benzila não apresentam estes inconvenientes, sendo que as pressões de vapor são facilmente ajustadas dentro da cela.

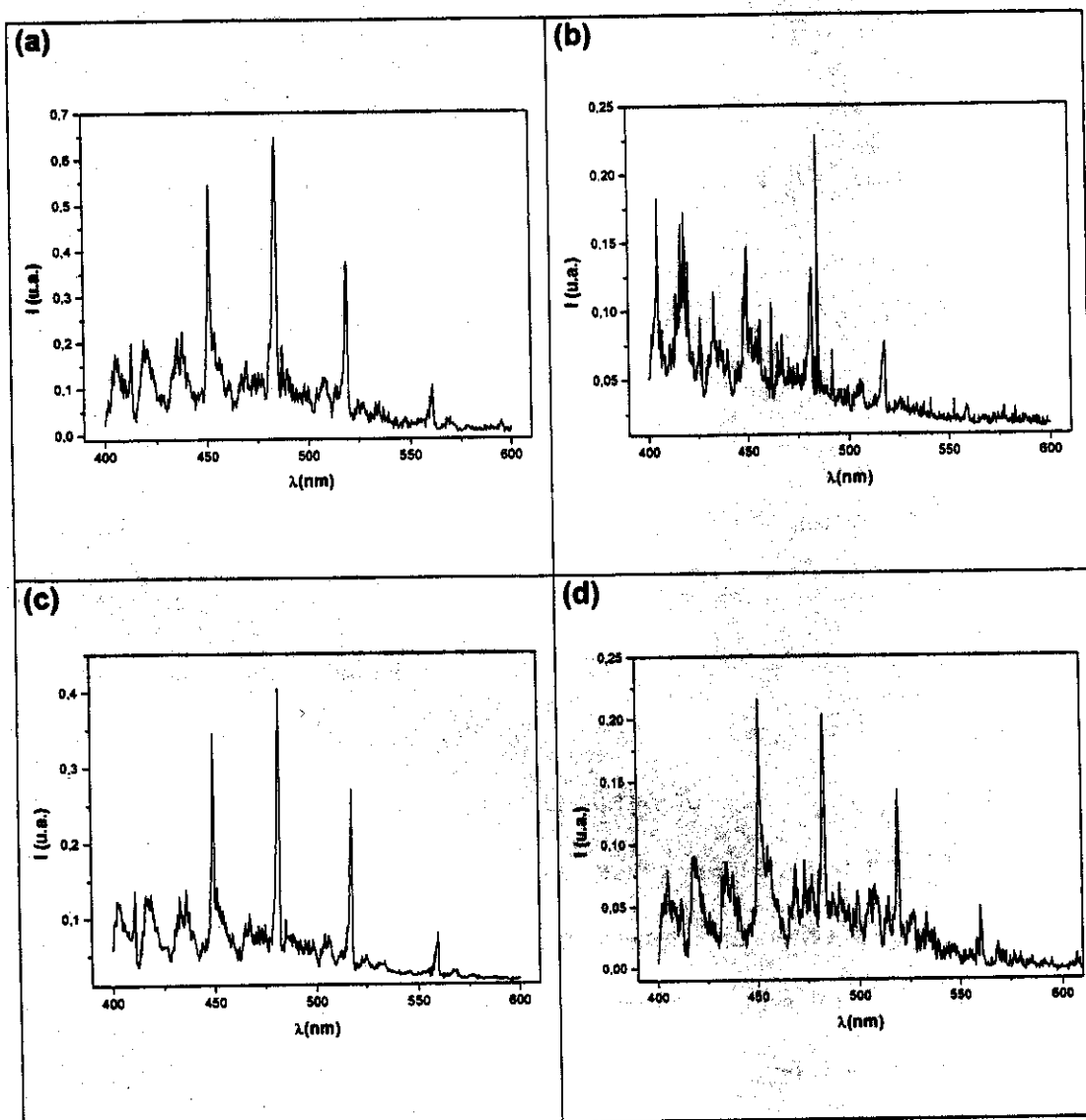


FIGURA 12. Espectros de fluorescência do radical benzil em descargas (100mTorr de pressão e 10W de potência de RF), com os seguintes precursores: (a) álcool benzílico; (b) benzilamina; (c) cloreto de benzila; (d) tolueno.

A intensidade de uma transição eletrônica, está relacionada, entre outros fatores, à distribuição de moléculas nos níveis vibracionais de um dado estado eletrônico excitado (no caso do benzil, está sendo considerado o estado 1^2A_2), como mostra a equação 10. De acordo com os espectros apresentados na Figura 12, observa-se que álcool benzílico, nas condições experimentais utilizadas, é o precursor mais adequado para a obtenção deste radical, já que ele possui as bandas de fluorescência mais intensas (como aquelas com máximos em 450, 480 e 518nm), quando comparado com os outros precursores.

$$I_{em.}^{v'v''} = \frac{64 \pi^4}{3} c N_v v^4 \overline{R_e}^2 \left[\int \psi_{v'} \psi_{v''} dr \right]^2 \quad (10)$$

onde o termo da esquerda da equação é a intensidade de emissão entre o nível vibracional v' do estado eletrônico excitado e o nível v'' do estado eletrônico fundamental.

c é a velocidade da luz

N_v é o número de moléculas no nível V' do estado eletrônico excitado

v é a frequência da transição

R_e é o momento de transição eletrônico

$\int \psi_{v'} \psi_{v''} dr$ representa a integral de Franck-Condon.

A intensidade das bandas vibrônicas do radical benzil é maior para o precursor álcool benzílico do que para o precursor cloreto de benzila. De acordo com a equação 10, a intensidade de emissão de uma transição vibrônica depende, entre outros parâmetros, do número de espécies no estado excitado (N_V). Assim os elétrons produzidos na descarga tem provavelmente uma distribuição de energia mais próxima do valor da energia de dissociação da ligação C—OH do precursor álcool benzílico, do que da energia de dissociação da ligação C—Cl do precursor cloreto de benzila. A Figura 13 mostra as fórmulas moleculares estruturais dos precursores álcool benzílico e cloreto de benzila, com os respectivos valores de energia de dissociação⁷⁵.

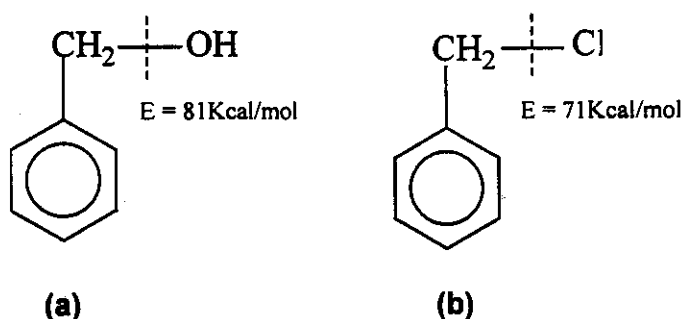


Figura 13. Fórmula molecular estrutural dos precursores do radical benzil, com os respectivos valores de energia de dissociação. (a) álcool benzílico; (b) cloreto de benzila.

Como mostra a Figura 13, a energia de dissociação da ligação C–OH é de 81kcal/mol, enquanto a energia de dissociação da ligação C–Cl é de 71kcal/mol. Assim, os elétrons produzidos na descarga tem uma distribuição de energia próxima à energia de dissociação da ligação C–OH, justificando o maior valor das intensidades das bandas vibrônicas do radical benzil a partir do álcool benzílico.

A observação cuidadosa dos espectros (Figura 12) mostra que, independente do precursor, eles são muito semelhantes, como descrito por Walker e Porter¹⁸⁻²⁶.

A identificação das bandas de emissão, baseou-se em trabalhos da literatura. A transição $1^2A_2 - 1^2B_2$ apresenta máximo em 450nm, para a amostra na fase gasosa e corresponde à transição eletrônica de menor energia. O próximo estado, em ordem crescente de energia, é o 2^2B_2 , que se encontra entre 440 e 480 cm^{-1} (447nm) acima do estado 1^2A_2 . Devido à esta proximidade ocorre acoplamento dos modos vibracionais 6b e 18b, sendo este fato responsável pela estrutura vibrônica incomum deste radical, na região do visível.

Os espectros mostrados na Figura 12 exibem transições vibrônicas que se estendem até 560nm, com bandas intensas em 450, 480 e 518nm. As transições entre 400 e 445nm, são, provavelmente, relacionadas à formação do radical $\dot{\text{C}}\text{H}$. Porém, seriam necessários experimentos com maior resolução para a comprovação desta suspeita.

Em descargas com potência acima de 20W, existe formação de um filme marrom nas paredes da cela de ionização e sobre as janelas de quartzo, relacionada a produtos de decomposição. Este filme absorve consideravelmente na região de interesse (400-600nm), reduzindo significativamente a intensidade das bandas de fluorescência e impedindo a análise dos resultados.

III.2 INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS EXTERNOS NAS BANDAS DE EMISSÃO DO RADICAL BENZIL (450, 480 e 518nm)

Uma das formas mais simples de caracterizar espécies presentes em uma descarga é analisando sua luminosidade. Porém, em plasmas, alguns fatores influenciam sensivelmente a dinâmica destas espécies e, assim, torna-se importante entender o comportamento destas, frente a mudanças nesses parâmetros.

Neste trabalho estudou-se o comportamento das bandas de emissão do radical benzil (450, 480 e 518nm) com relação às mudanças nos parâmetros: pressão de vapor, potência de RF e distância entre os eletrodos.

III.2.1. COMPORTAMENTO DAS BANDAS DE FLUORESCÊNCIA DO RADICAL BENZIL (450, 480 e 518nm) COM RELAÇÃO À VARIAÇÃO NA PRESSÃO DE VAPOR

Os espectros de emissão do radical benzil foram obtidos com o precursor álcool benzílico, em potência de 10W, nas pressões: 5, 10, 30, 100, 250, 500 e 1000mTorr respectivamente. Os espectros foram registrados em triplicata, na região espectral de 400 a 600nm, conforme mostram as Figuras 14 e 15.

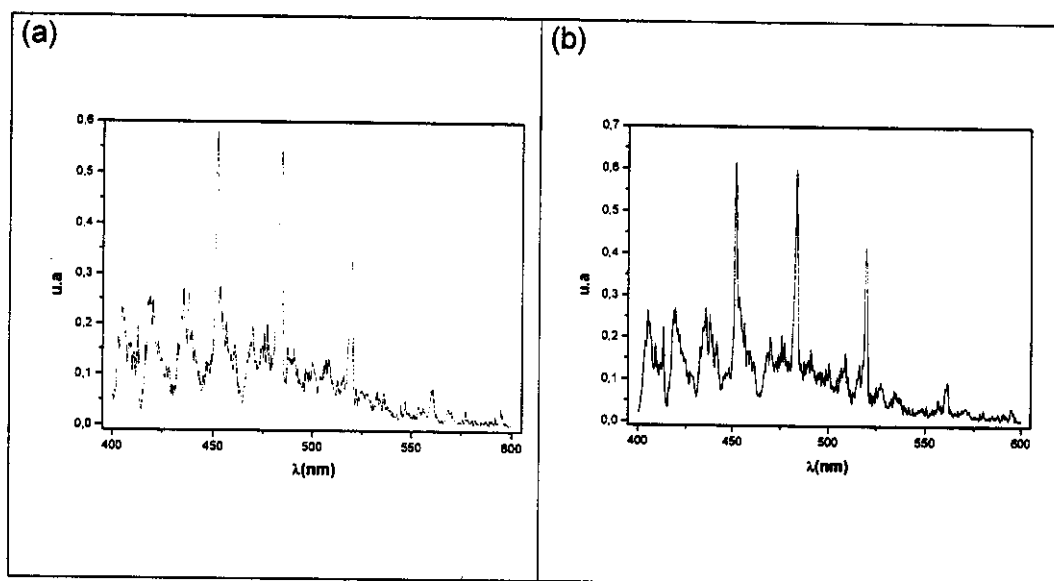


FIGURA 14. Espectros de emissão do radical benzil (400-600nm) em 10W de RF, nas pressões: (a) 10mTorr; (b) 30mTorr.

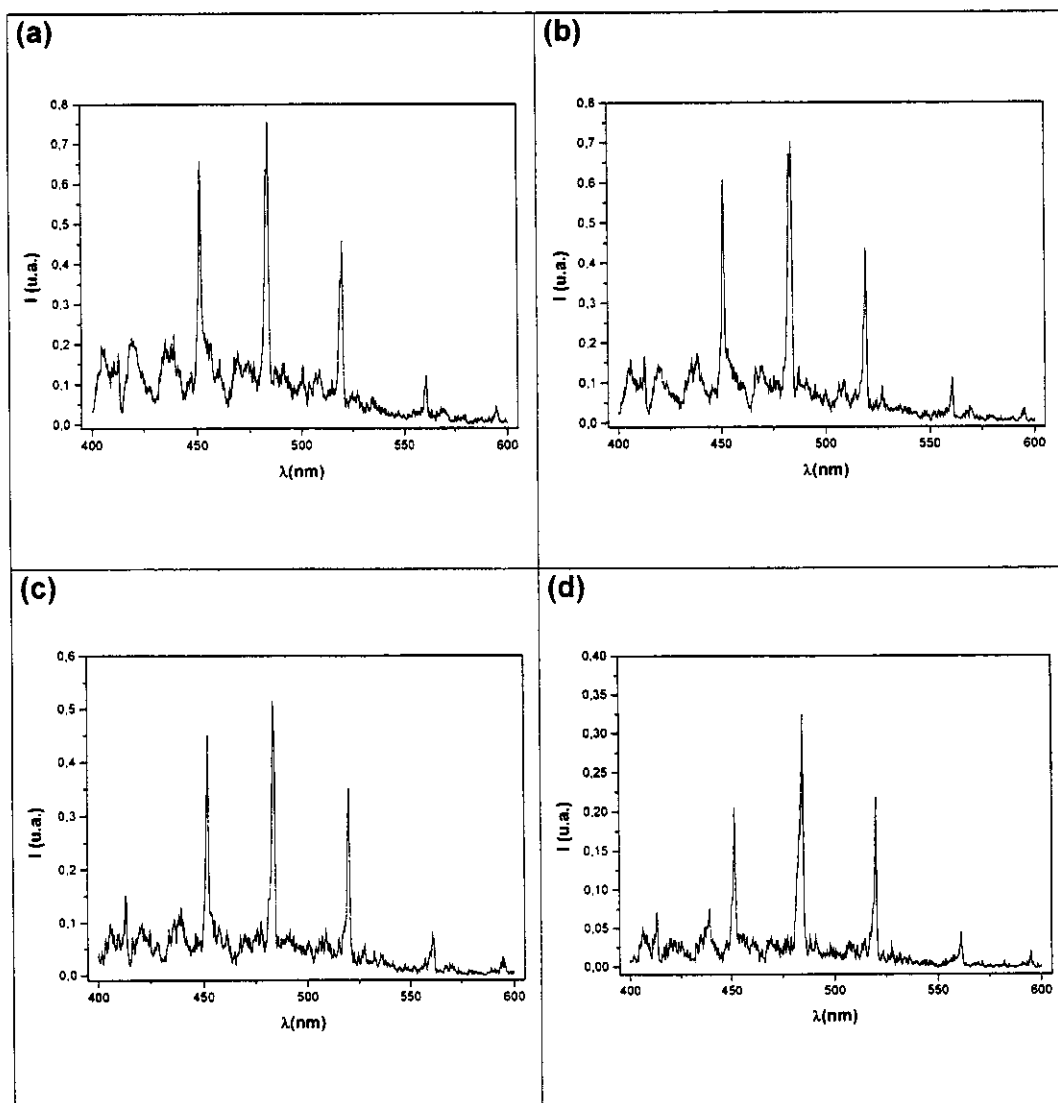


FIGURA 15. Espectros de emissão do radical benzil (400-600nm) em 10W de RF, nas pressões: (a) 100mTorr; (b) 250mTorr; (c) 500mTorr e (d) 1000mTorr.

A intensidade das bandas vibrônicas em 450, 480 e 518nm em função da pressão, está representada na Figura 16.

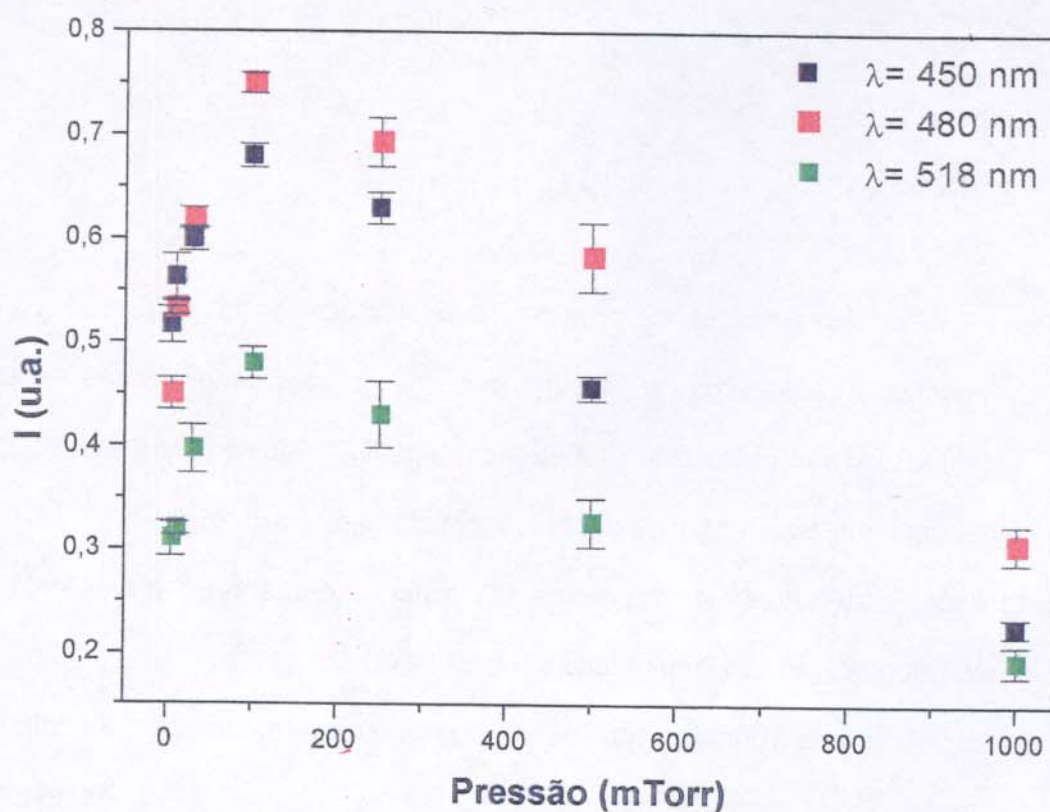
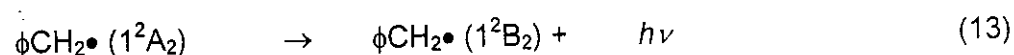
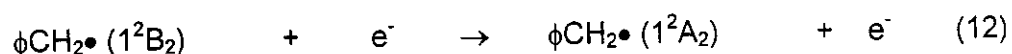
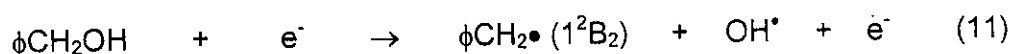


FIGURA 16. Intensidade de fluorescência das bandas vibrônicas do radical benzil, com a pressão.

Como mostra a Figura 16, os máximos de emissão das bandas vibrônicas do radical benzil (450, 480 e 518nm) ocorrem em 100mTorr. Abaixo desta pressão as intensidades das bandas em 450 e 480 são muito semelhantes, e acima de 100mTorr elas se diferenciam, com a intensidade

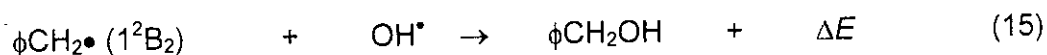
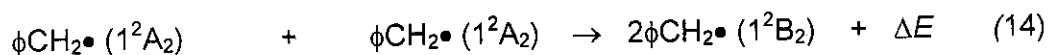
da banda em 480 se sobressaindo em relação à da banda em 450nm.

O aumento da intensidade até um valor máximo de 100mTorr pode ser devido às etapas 11 –13.



Com o aumento da pressão, mais moléculas do precursor estão presentes na descarga, e, assim, maior a probabilidade dessas serem quebradas por impacto com os elétrons (etapa 11). Radicais benzil formados na etapa 11 podem ser levados ao estado eletrônico excitado 1^2A_2 por colisões com outros elétrons (etapa 12), a partir do qual retornam ao estado fundamental emitindo fluorescência (etapa 13).

Acima de 100mTorr as intensidades de emissão começam a diminuir, mostrando que outras etapas se sobrepõem às etapas 11-13. As etapas propostas para explicar a redução nas intensidades são:



onde ΔE é a energia dissipada na forma de calor.

Entretanto, a espécie formada na etapa (14) forma dímeros, produzindo dibenzil em fase gasosa⁷⁶ e em solução⁷⁷, como mostra a etapa (16).



Assim, as etapas 14-16 contribuem para reduzir a concentração de radicais benzil no estado eletrônico 1^2A_2 , com a consequente diminuição das intensidades de emissão.

III.2.2. COMPORTAMENTO DAS BANDAS DE FLUORESCÊNCIA DO RADICAL BENZIL (450, 480 e 518nm) COM A POTÊNCIA DE RF

Foi investigado o efeito da potência de RF sobre as bandas vibrônicas dos radicais benzil. Essa potência foi controlada através de um acoplador de RF (Figura 10), sendo mantidas as demais condições experimentais. Esses experimentos foram feitos com a pressão do precursor de 10, 100 e 500mTorr com a distância entre os eletrodos de 7cm, e com 100mTorr e distância dos eletrodos de 9cm.

A Figura 17 apresenta os espectros de emissão do radical benzil (pressão: 10mtorr, distância entre os eletrodos: 7cm), entre 400 e 600nm. Os valores de potência aplicados são: 4, 8, 10, 14 e 20W, sendo que para as

duas últimas foi necessário fazer uma correção, já que parte da potência é refletida, sendo medida pelo acoplador de RF. Os valores de potência refletidas para 14 e 20W foram 1 e 1,8W, respectivamente.

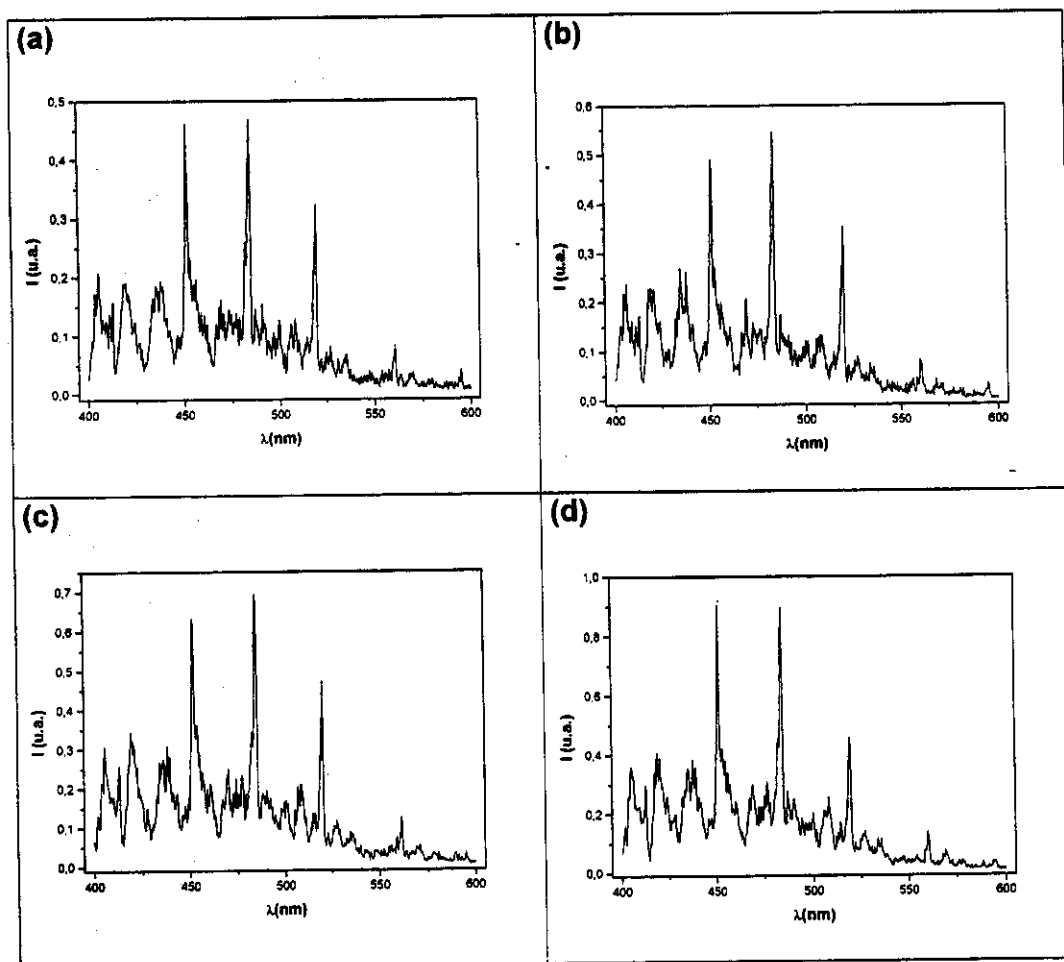


FIGURA 17. Espectros de emissão de radical benzil em pressão de 10mTorr, nas seguintes potências de RF: (a) 8W; (b) 10W; (c) 14W; (d) 20W.

A figura 18, mostra o comportamento das bandas vibrônicas em relação à potência de RF.

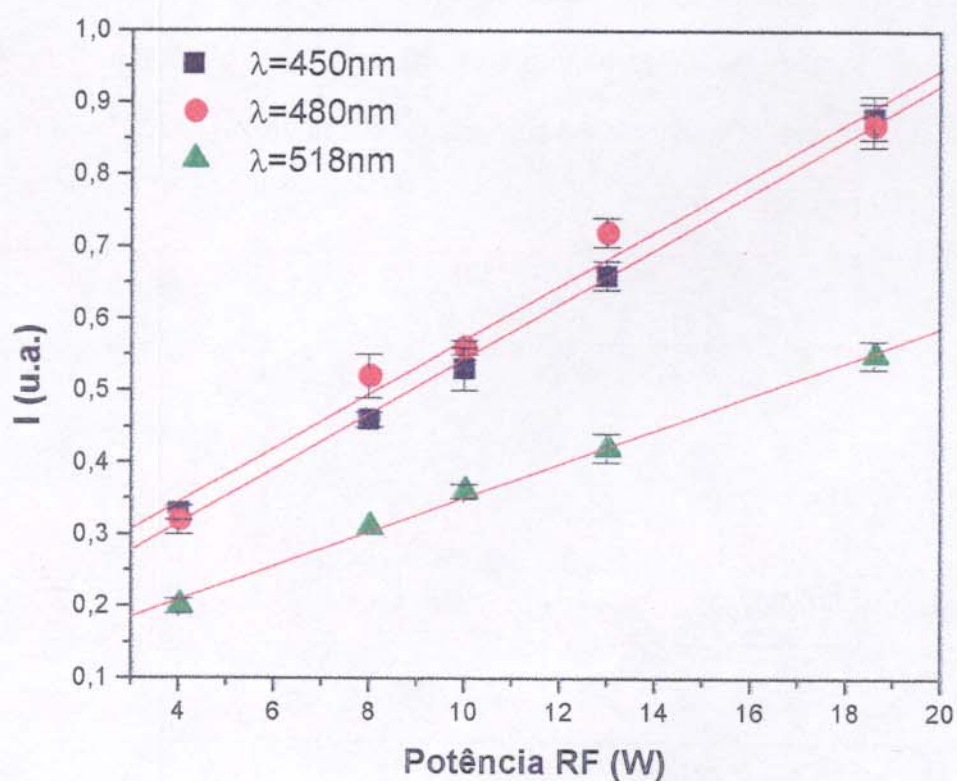


FIGURA 18. Intensidades das bandas vibrônicas do radical benzil com a potência de RF em pressão de vapor de 10mTorr. ■ $\lambda=450\text{nm}$; ● $\lambda=480\text{nm}$ e ▲ $\lambda=518\text{nm}$.

De acordo com as Figuras 17 e 18, ocorre um aumento nas intensidades de fluorescência com a potência, que pode ser ajustada por uma função linear. Além disso, as intensidades das bandas vibrônicas em 450 e 480nm são muito semelhantes na faixa de potência estudada. Este comportamento pode ser explicado pela, maior intensidade do campo elétrico entre os eletrodos, fazendo com que mais elétrons sejam gerados na descarga, contribuindo para as etapas 13-15 (item III.2.1).

A Figura 19 apresenta os espectros de emissão do radical benzil (pressão: 100mtorr, distância entre os eletrodos: 7cm), entre 400 a 600nm, com as mesmas potências. Os valores de potência refletidas em 14 e 20W foram de 0,8 e 1,3W respectivamente.

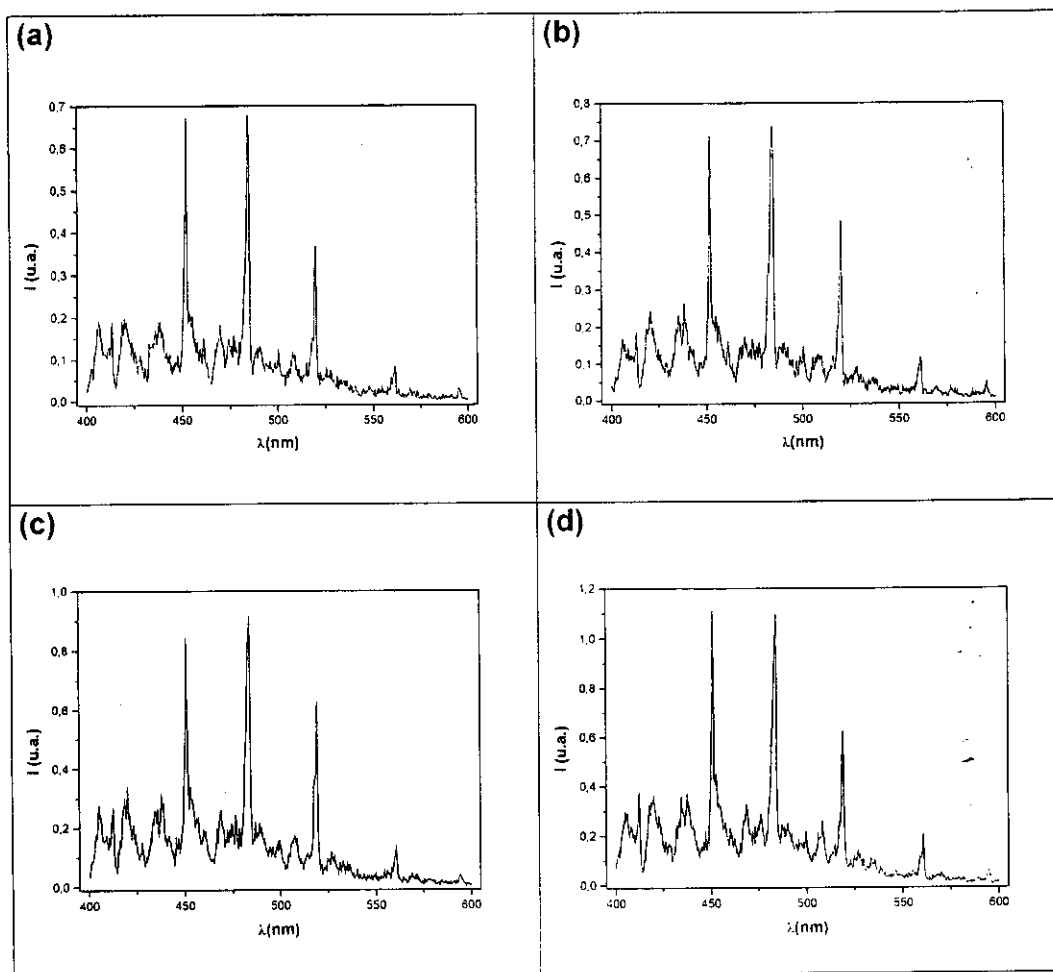


FIGURA 19. Espectros de emissão de radical benzil em pressão de 100mTorr, nas seguintes potências de RF: (a) 8W; (b) 10W; (c) 14W; (d) 20W.

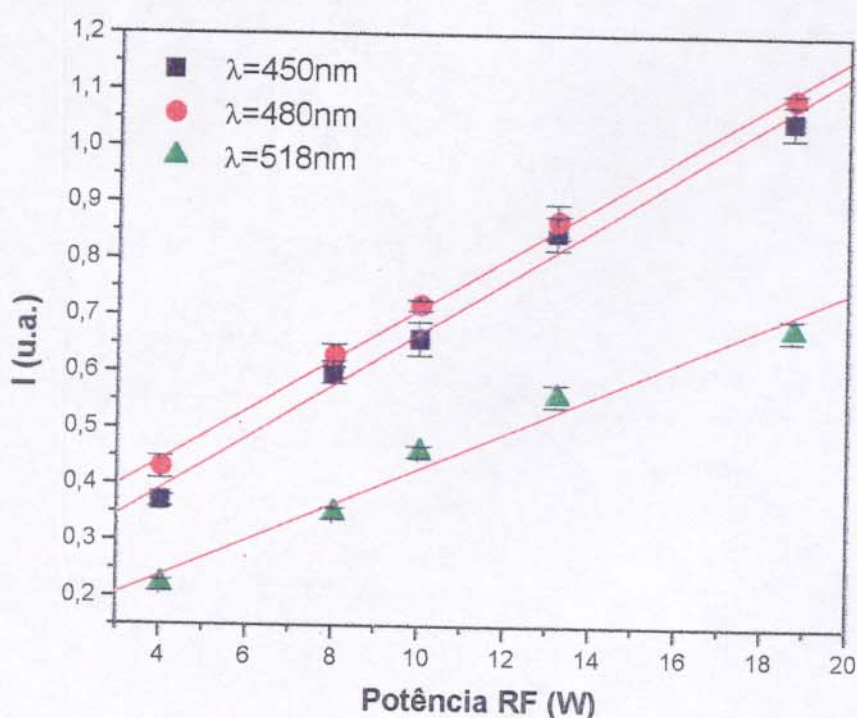


FIGURA 20. Intensidade das bandas vibrônicas do radical benzil com a potência de RF em pressão de 100mTorr. ■ $\lambda=450\text{nm}$; ● $\lambda=480\text{nm}$ e ▲ $\lambda=518\text{nm}$.

A figura 20 mostra o comportamento das bandas vibrônicas em relação à potência de RF à pressão de vapor de 100mTorr. Assim, como para a pressão de 10mTorr, as intensidades aumentam de acordo com uma função linear e, novamente, as intensidades das bandas vibrônicas em 450 e 480 são muito semelhantes entre si.

A Figura 21, mostra os espectros do radical benzil, nas mesmas potências, mas com pressão de precursor na descarga de 500mTorr, mantendo fixa em 7cm a distância entre os eletrodos.

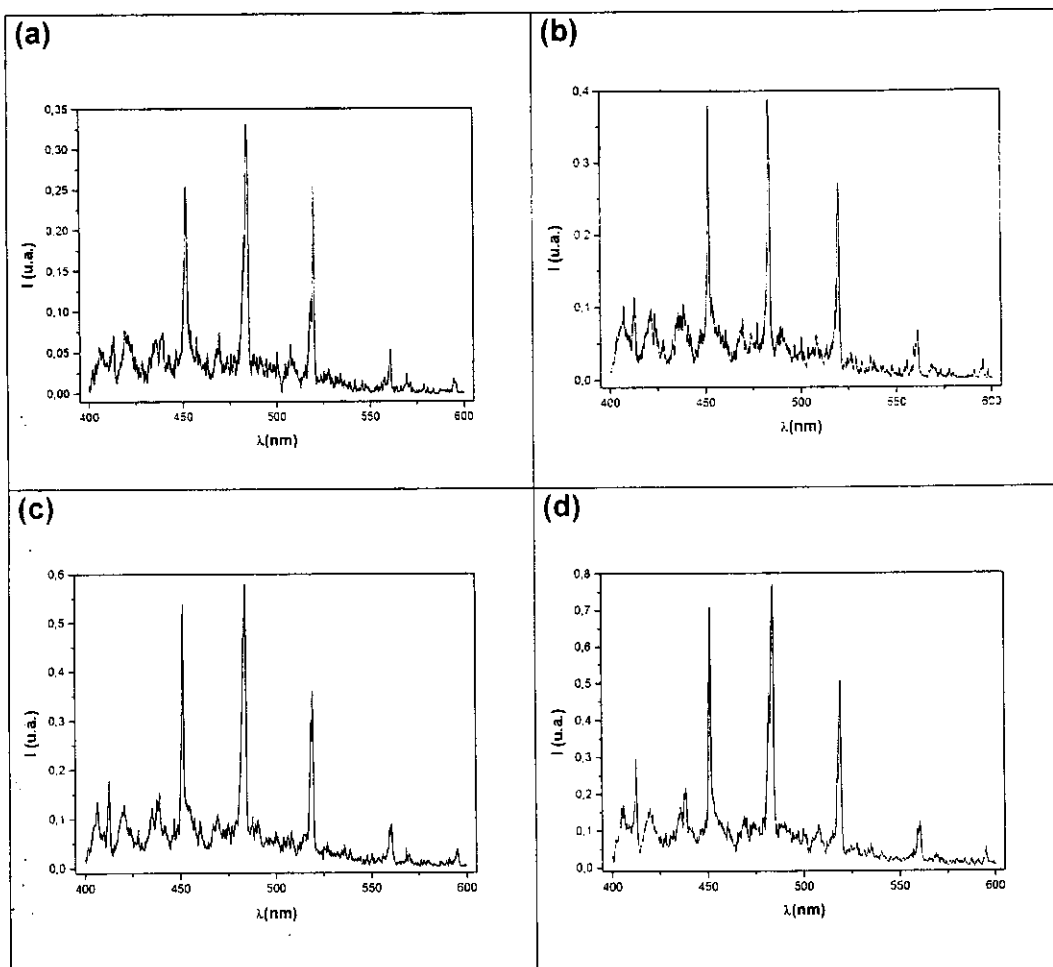


FIGURA 21. Espectros de emissão de radical benzil em pressão de 500mTorr, em função da potência de RF: (a) 8W; (b) 10W; (c) 14W; (d) 20W.

Na Figura 22, são mostradas as intensidades das bandas vibrônicas em função da potência de RF, sendo que os valores de potência refletidas nesta pressão, para as potências de 14 e 20W são: 0,5 e 1,4W respectivamente.

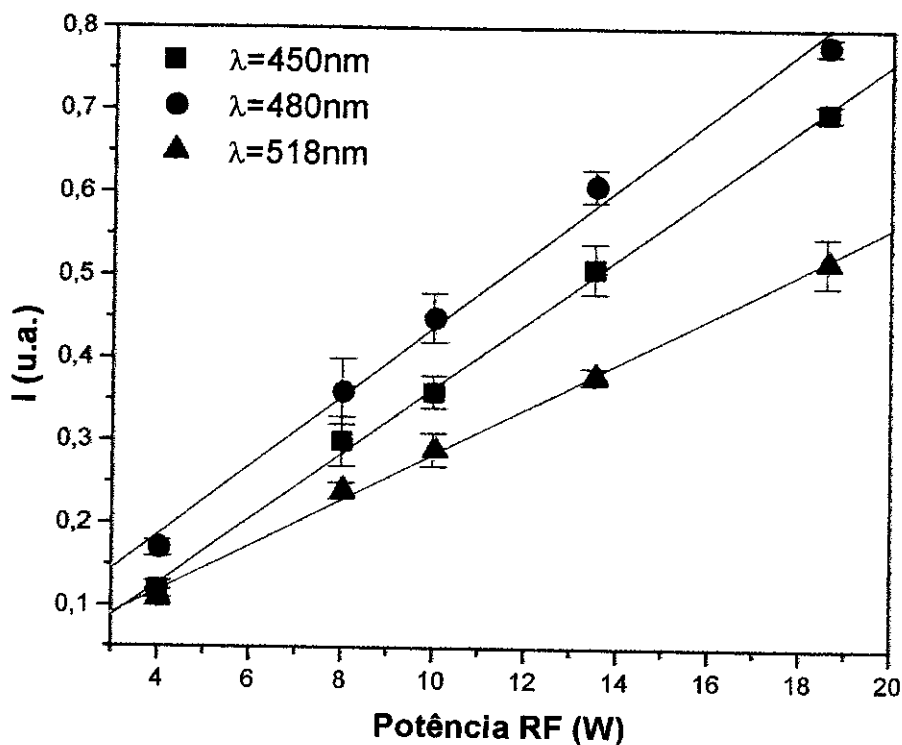


FIGURA 22. Intensidade das bandas vibrônicas do radical benzil com a potência de RF, em pressão de 500mTorr. ■ $\lambda=450\text{nm}$; ● $\lambda=480\text{nm}$ e ▲ $\lambda=518\text{nm}$.

Novamente as intensidades das bandas vibrônicas do radical benzil aumentam com a potência de RF, como ocorre para as pressões de 10 e 100mTorr, mas em 500mTorr observam-se diferenças nas intensidades das bandas em 450 e 480nm.

O estudo do comportamento das bandas de emissão com a potência de RF também foram realizados em pressão de vapor de 10 e 100mTorr, mas agora com a distância entre os eletrodos de 9cm, mantendo os mesmos valores de potência dos estudos anteriores.

A Figura 23 mostra os espectros de radical benzil para as potências de RF, em pressão de 10mTorr, distância entre os eletrodos de 9cm, e a Figura 24 mostra o comportamento destas bandas com a potência de RF.

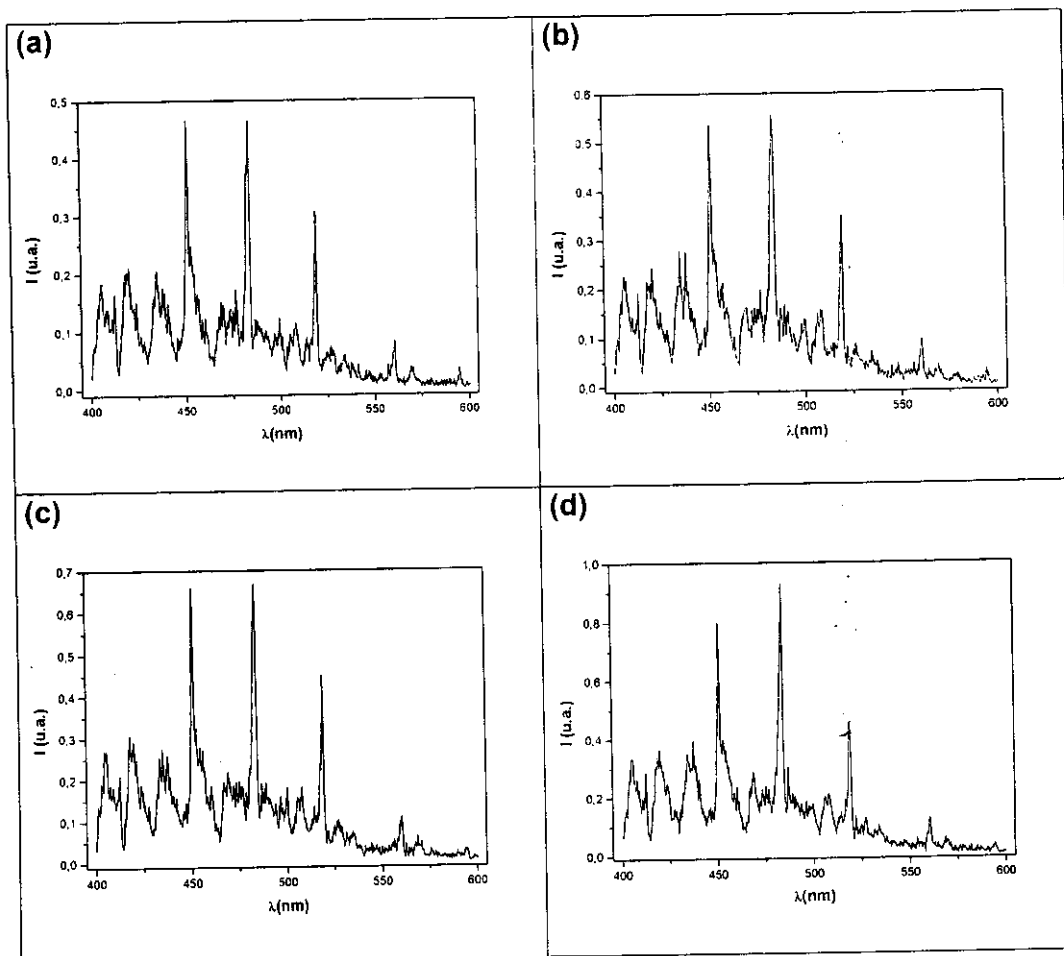


FIGURA 23. Espectros de emissão de radical benzil em pressão de 10mTorr, em função da potência de RF: (a) 8W; (b) 10W; (c) 14W; (d) 20W.

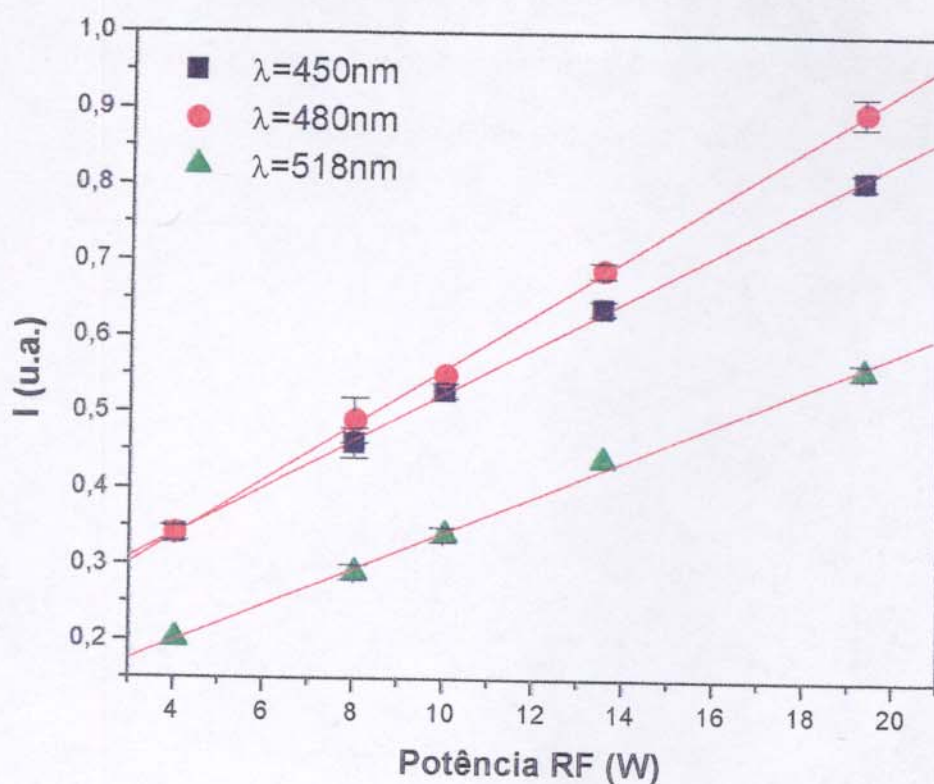


FIGURA 24. Intensidades das bandas vibrônicas do radical benzil com a potência de RF, em pressão de 10mTorr. ■ $\lambda=450\text{nm}$; ● $\lambda=480\text{nm}$ e ▲ $\lambda=518\text{nm}$.

Novamente o comportamento observado é o mesmo, mas o plasma é um pouco mais estável do que quando os eletrodos estão separados por 7cm, o que pode ser notado nas barras de erro. Além disso, as potências refletidas foram menores (0,5 e 0,7W para as potências de 14 e 20W, respectivamente) do que em 10mTorr e eletrodos distanciados por 7cm.

Em seguida obteve-se os espectros de emissão de radical benzil, nas mesmas condições, mas com pressão de vapor em 100mTorr e, mantendo a distância entre os eletrodos fixa em 9cm, como mostra a Figura 25.

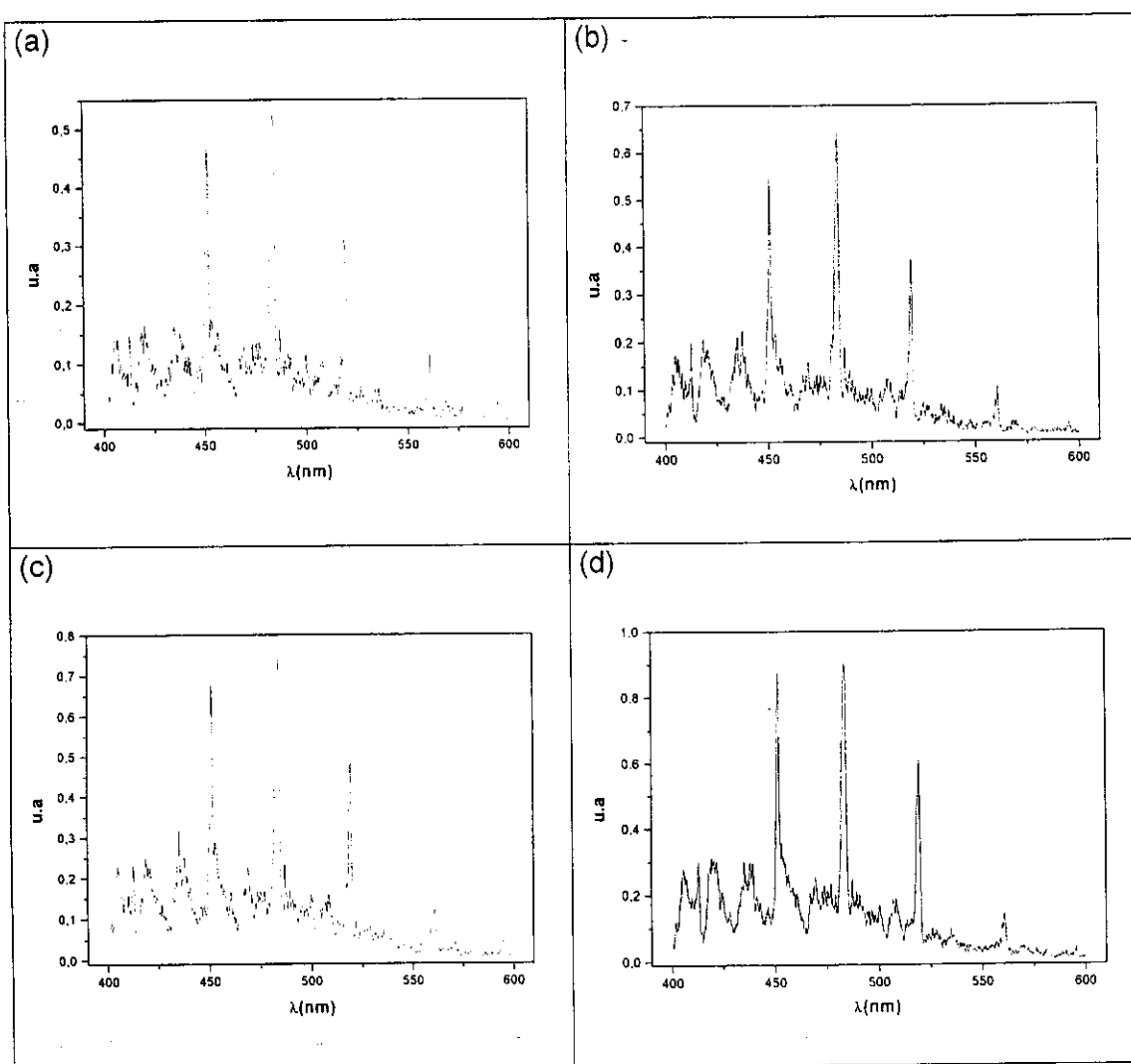


FIGURA 25. Espectros de emissão de radical benzil em pressão de 100mTorr, em função da potência de RF: (a) 8W; (b) 10W; (c) 14W; (d) 20W.

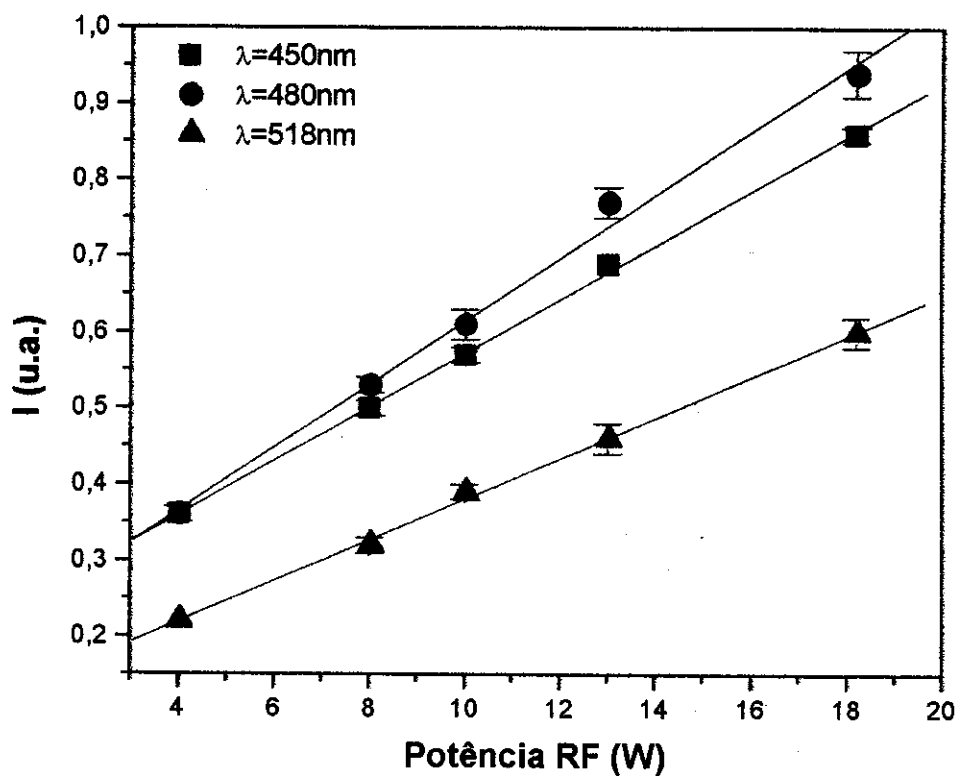


FIGURA 26. Intensidades das bandas vibrônicas do radical benzil com a potência de RF, em pressão de 100mTorr. ■ $\lambda=450\text{nm}$; • $\lambda=480\text{nm}$ e ▲ $\lambda=518\text{nm}$.

As intensidades das bandas vibrônicas do radical benzil apresentados nessa Figura novamente tem ascensão linear com a potência de RF, sendo que diferenças entre as intensidades das bandas em 450 e 480nm são mais evidentes em potências maiores que 8W. As barras de erro com esta separação entre eletrodos de 9cm também são menores de que em 7cm, o que sugere maior estabilidade da descarga com os eletrodos separados por 9cm.

Assim, para todas as pressões investigadas e distância entre os eletrodos de 7 e 9cm, as intensidades das bandas vibrônicas do radical benzil aumentam com a potência de RF, com uma ascensão que se ajusta bem a um comportamento linear. Este aumento pode ser explicado em função do campo elétrico entre os eletrodos, pois aumentando-se a potência aumenta-se também o campo elétrico entre os eletrodos, e portanto mais elétrons são produzidos na descarga, sendo maior a probabilidade de colisão das moléculas do precursor com os elétrons da descarga, contribuindo para as etapas de 11-13.

Em potências maiores que 20W observou-se que as intensidades de fluorescência se desviam da equação da reta e um filme marrom foi produzido sobre as paredes e as janelas da cela de ionização. Este filme também foi observado em descargas de aminas terciárias alifáticas e indica decomposição do precursor⁷⁸. Em descargas com potência acima de 20W, são formados elétrons com alta energia, fazendo com que colisões de moléculas do precursor com os elétrons da descarga levem à ruptura do anel aromático, o que é justificado pelo aumento na intensidade das bandas abaixo de 440nm, que são possivelmente devidas à espécie CH. A formação deste filme prejudica a avaliação das intensidades das bandas monitoradas, devido a absorção de luz.

III.2.3. COMPORTAMENTO DAS BANDAS DE FLUORESCÊNCIA DO RADICAL BENZIL (450, 480 e 518nm) COM RELAÇÃO À DISTÂNCIA ENTRE OS ELETRODOS

A influência da distância entre os eletrodos foi investigada para pressões de vapor do precursor em 10 e 100mTorr. As Figuras 26 e 27 apresentam o comportamento das bandas vibrônicas do radical benzil com relação à distância entre os eletrodos (7 e 9cm), nas pressões de 10 e 100mTorr.

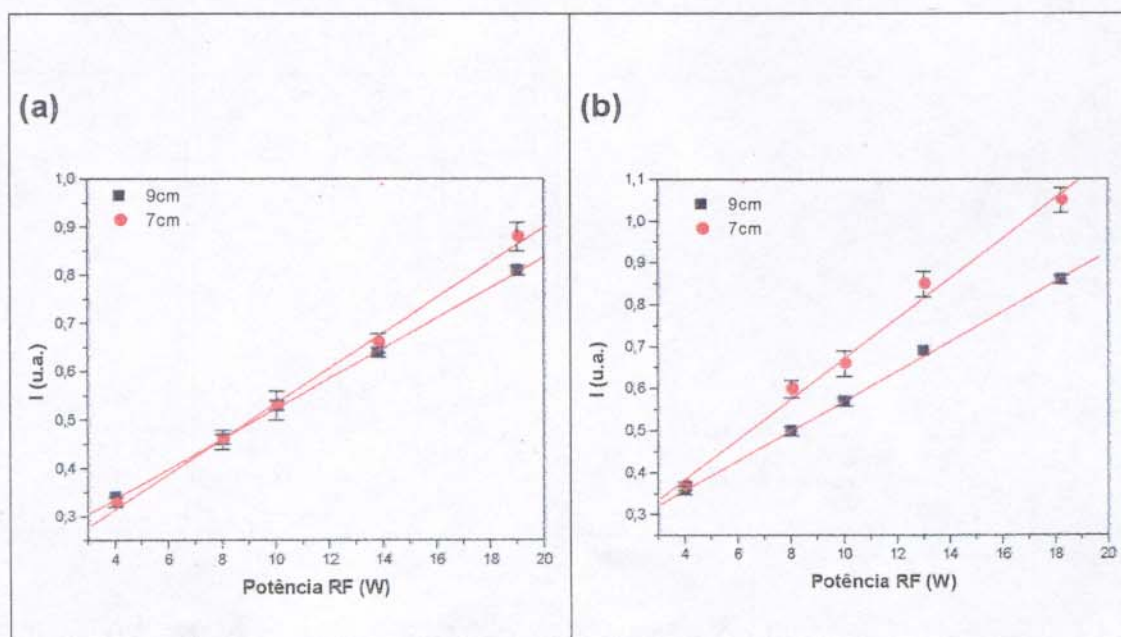


FIGURA 27. Intensidades das bandas vibrônicas em $\lambda=450\text{nm}$ com a potência de RF (distância entre os eletrodos: 7 e 9cm); (a) 10mTorr, (b) 100mTorr.

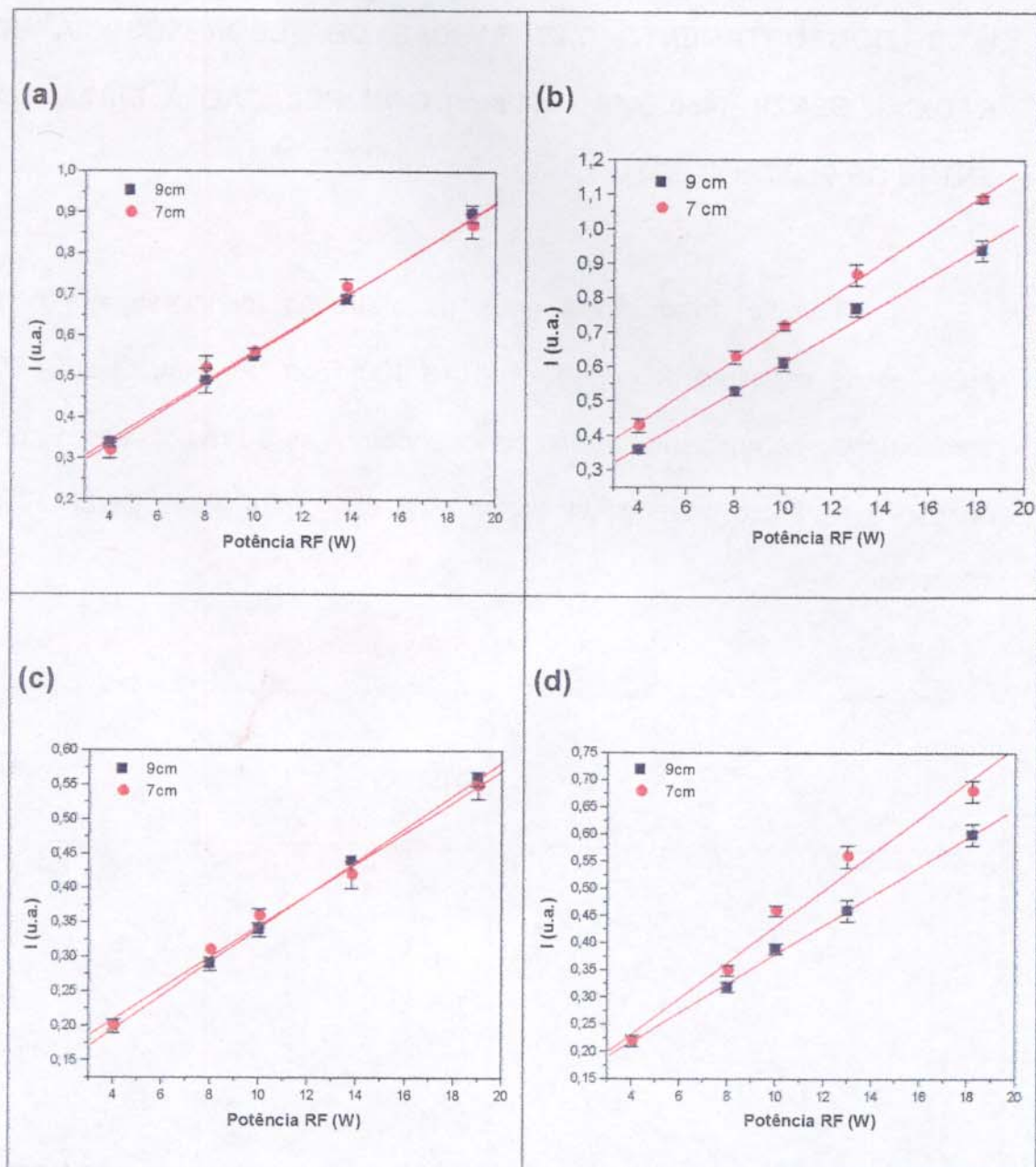


FIGURA 28. Intensidades das bandas vibrônicas em $\lambda=480$ e 518 nm com a potência de RF (distância entre os eletrodos: 7 e 9 cm); (a) 10 mTorr – 480 nm, (b) 100 mTorr – 480 nm, (c) 10 mTorr – 518 nm, (d) 100 mTorr – 518 nm.

As diferenças são visualizadas mais facilmente para a pressão de 100mTorr, e, podem ser explicadas com relação ao campo elétrico (equações 17 e 18), pois este é mais intenso quando os eletrodos estão separados por 7cm, do que quando estão separados por 9cm. Portanto, quanto maior a distância entre os eletrodos menor o campo elétrico entre eles, e, assim, menor o número de elétrons com energia suficiente para formar radicais benzil (etapa 11) e, também, menor o número de elétrons que levam estas espécies ao estado excitado 1^2A_2 (etapa 12).

Em pressão de 10mTorr, é menor a concentração de precursor na descarga, e o efeito de campo não foi tão pronunciado.

$$V = - \int_0^L E dl \quad (17)$$

Como o campo elétrico é constante entre os eletrodos, tem-se:

$$V = |E| \times L \quad (18)$$

onde $|E|$ é o módulo do campo elétrico entre os eletrodos.

V é o potencial entre os eletrodos

L = distância entre os eletrodos

III.3. INFLUÊNCIA DOS GASES Ar, He, Ne e N₂ NAS INTENSIDADES DAS BANDAS VIBRÔNICAS

Os experimentos com a adição dos gases Ar, He, Ne e N₂ (100, 250, 500 e 1000mTorr), foram feitos com pressão de vapor de álcool benzílico fixa em 100mTorr e potência de RF de 10W. Novamente todas as medidas foram feitas em triplicata, no intervalo espectral de 440 a 530nm.

Nas Figuras 29 e 30 estão expostas a variações das intensidade das bandas vibrônicas com a adição de Ar, He, Ne e N₂.

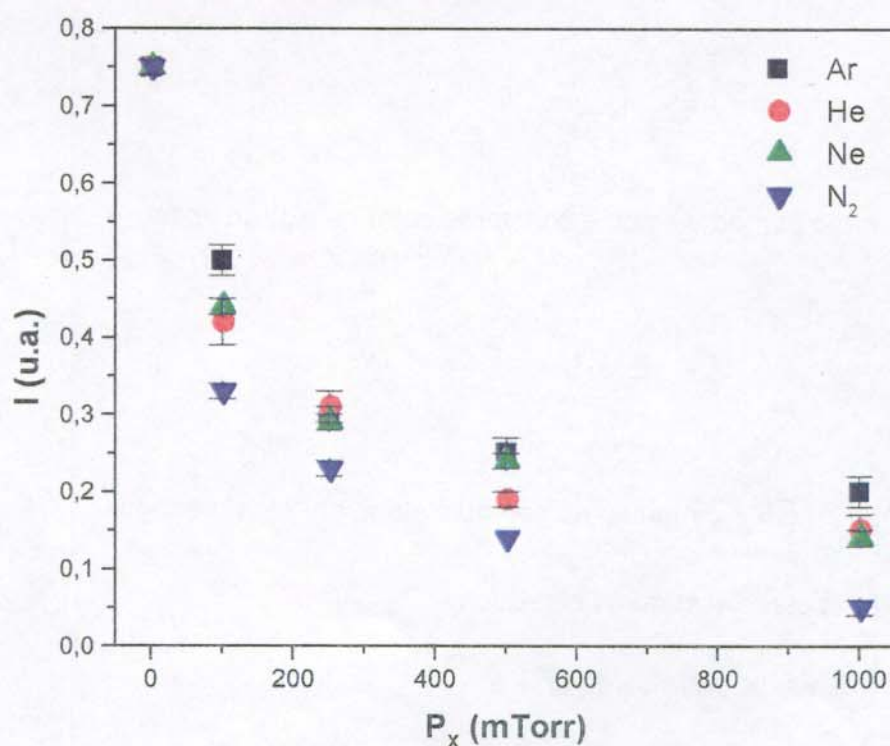


FIGURA 29. Intensidades das bandas vibrônicas ($\lambda=450\text{nm}$) do radical benzil com a adição de gases. P_x (x= Ar, He, Ne e N₂).

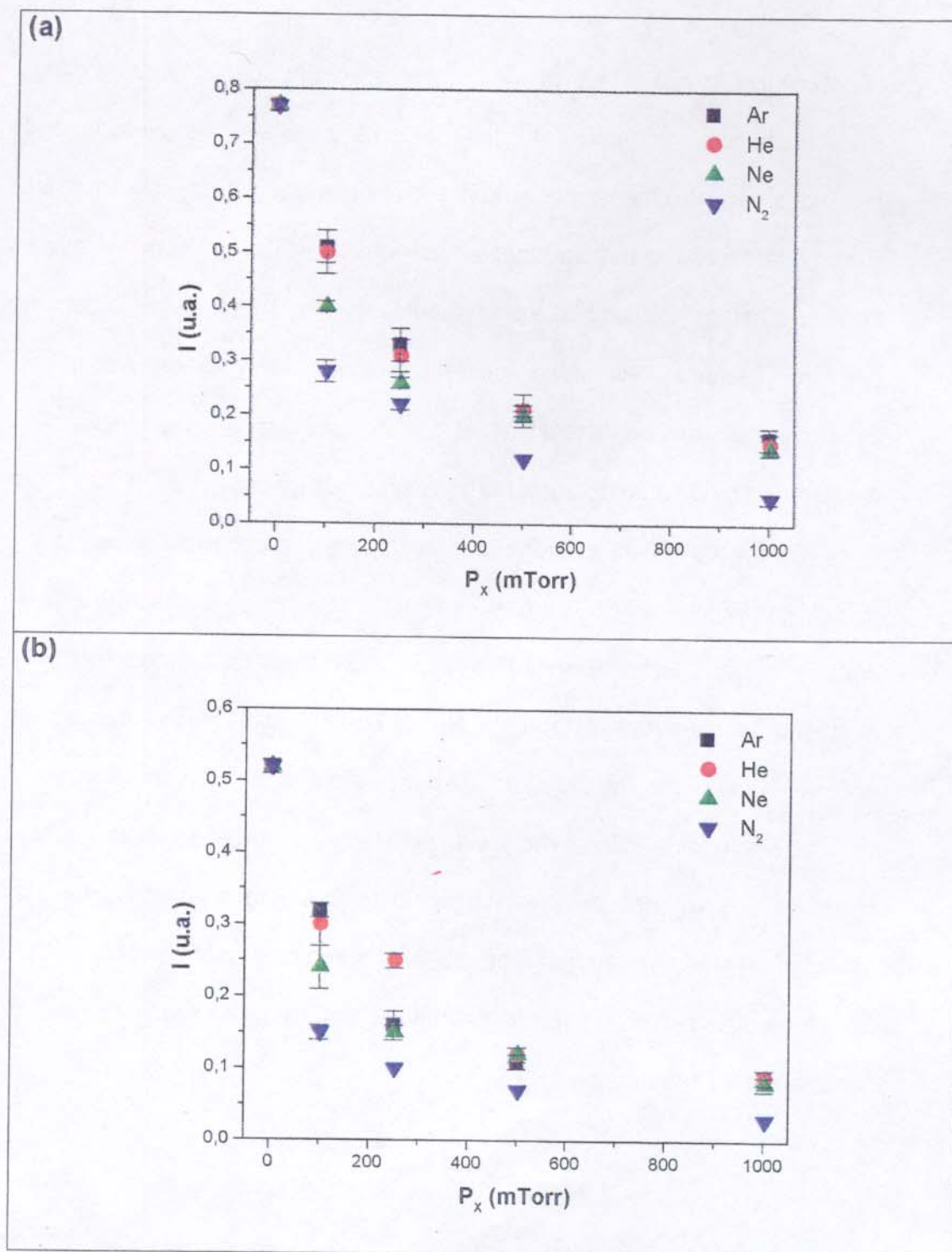


FIGURA 30. Intensidades das bandas vibrônicas do radical benzil com a adição de gases. P_x ($x = \text{Ar, He, Ne e N}_2$); (a) $\lambda = 480\text{nm}$; (b) $\lambda = 518\text{nm}$.

As Figuras 29 e 30 mostram que existe supressão das bandas de fluorescência do radical benzil, independente do gás adicionado à descarga. Para os gases monoatômicos numa mesma pressão, a supressão é da mesma ordem de intensidade, mostrando que a secção de colisão destes gases (excitados, no estado fundamental, ou metaestáveis) com os radicais benzil no estado excitado são semelhantes. Assim, os níveis vibrônicos do primeiro estado excitado deste radical são despovoados e, conseqüentemente as intensidades das bandas vibrônicas diminuem, o mesmo ocorrendo quando aumenta a pressão dos gases.

Dentre os gases adicionados, N_2 foi o supressor mais eficaz, como mostra as Figuras 29-30, porque este apresenta maior secção de colisão com os radicais benzil no estado excitado, do que os gases monoatômicos. A adição de apenas 100mTorr de N_2 reduz a intensidade das bandas em 450 e 480nm em mais de 50%, e a da banda em 518 em mais de 70%.

Como existe supressão de intensidade, a utilização destes gases como gás *buffer* (gás de preenchimento usado para a estabilização das espécies no plasma) não é apropriada, pois como mostrado nas figuras 29 e 30 esses diminuem significativamente as intensidades das bandas de fluorescência do radical benzil.

III.3.1 SUPRESSÃO DE FLUORESCÊNCIA – EQUAÇÃO DE STERN - VOLMER

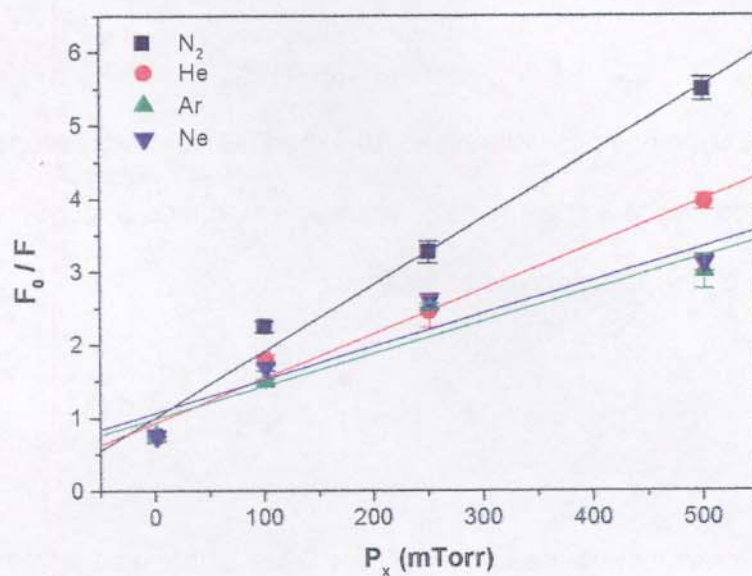
Como ocorreu supressão das bandas de fluorescência do radical benzil, os dados experimentais foram interpretados segundo a equação de Stern–Volmer para supressão dinâmica.

$$F_0 / F = 1 + K_D [Q]$$

Porém, como descrito no item 1.7 a supressão estática também é descrita pela mesma equação matemática, e assim os dois processos de supressão apresentam uma ascensão linear. Porém o tratamento de Stern–Volmer para supressão foi desenvolvido para espécies em solução e, ainda, segundo Stern–Volmer, em viscosidade baixa, o processo de supressão dinâmica deve ser predominante, em relação à supressão estática, já que a mobilidade do supressor é maior⁴⁹.

Portanto, como em gases a viscosidade é muito menor que em solução, o mecanismo de supressão dinâmica deve ser o principal mecanismo envolvido no processo de supressão. A Figura 31 mostra o comportamento dos dados experimentais obtidos no item III.3, segundo a equação de Stern–Volmer para supressão dinâmica.

(a) 450nm



(b) 480nm

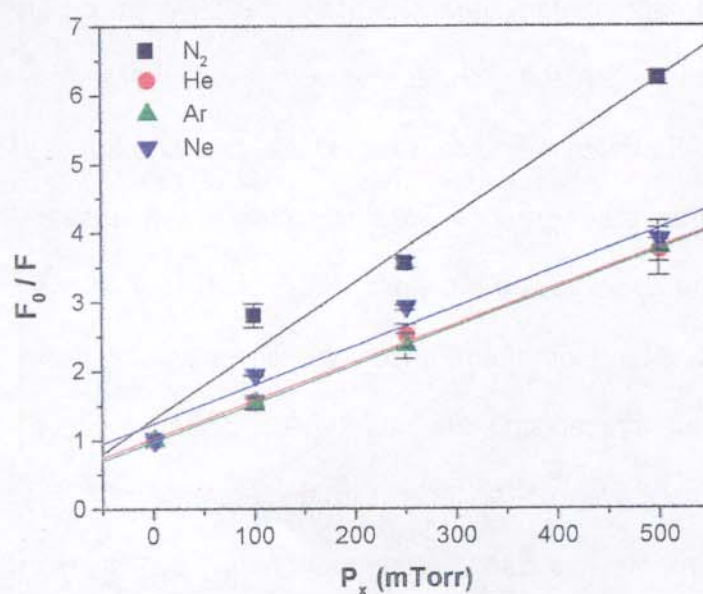


Figura 31. Comportamento das bandas de fluorescência segundo a equação de Stern-Volmer para supressão dinâmica. (a) $\lambda=450\text{nm}$ e (b) $\lambda=480\text{nm}$.

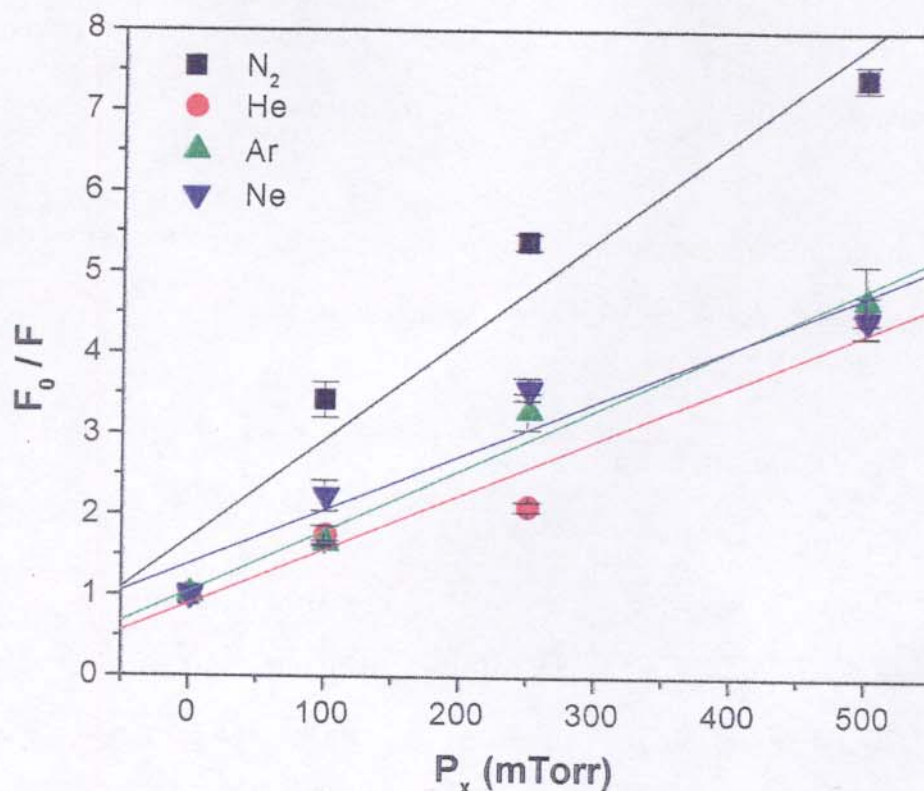


Figura 32. Comportamento da banda vibrônica em $\lambda=518\text{nm}$ de acordo com a equação de Stern-Volmer para supressão dinâmica.

Os dados experimentais sobre a supressão das bandas vibrônicas do radical benzil se ajustam bem ao formalismo de Stern – Volmer e, segundo esse tratamento o parâmetro $F_0 / F = 2$, indica a quantidade de supressor necessária para reduzir em 50% a intensidade de fluorescência do emissor (radical benzil). Outro parâmetro importante, relacionada à equação é o valor de K_D (coeficiente de supressão dinâmica) que é obtido através do valor do coeficiente angular das retas mostradas nas figuras 31 e 32.

A Tabela IV apresenta os valores destes parâmetros calculados com a equação de Stern–Volmer.

Tabela IV. Parâmetros calculados com a equação de Stern-Volmer para a supressão das bandas vibrônicas do radical benzil

Banda	Parâmetro	Ar	He	Ne	N ₂
450nm	$F_0 / F = 2$	260mTorr	200mTorr	250mTorr	100mTorr
480nm	$F_0 / F = 2$	200mTorr	200mTorr	150mTorr	80mTorr
518nm	$F_0 / F = 2$	140mTorr	160mTorr	100mTorr	40mTorr
450nm	$K_D \cdot 10^3$	4,44mTorr ⁻¹	6,11mTorr ⁻¹	4,55mTorr ⁻¹	9,08mTorr ⁻¹
480nm	$K_D \cdot 10^3$	5,55mTorr ⁻¹	5,51mTorr ⁻¹	5,64mTorr ⁻¹	9,88mTorr ⁻¹
518nm	$K_D \cdot 10^3$	7,55mTorr ⁻¹	6,77mTorr ⁻¹	6,71mTorr ⁻¹	12,26mTorr ⁻¹

Como mencionado no item III.3, todos os gases suprimem a intensidade de fluorescência das bandas vibrônicas do radical benzil, sendo N₂ o supressor mais eficiente, apresentando os menores valores de $F_0 / F = 2$ e os maiores valores de K_D . Novamente a banda vibrônica em 518nm foi a mais afetada por esta supressão.

III.4. RADICAL BENZIL: DESCARGA *dc*

A Figura 33 mostra uma foto do sistema usado para a obtenção de radical benzil em descarga *dc*.

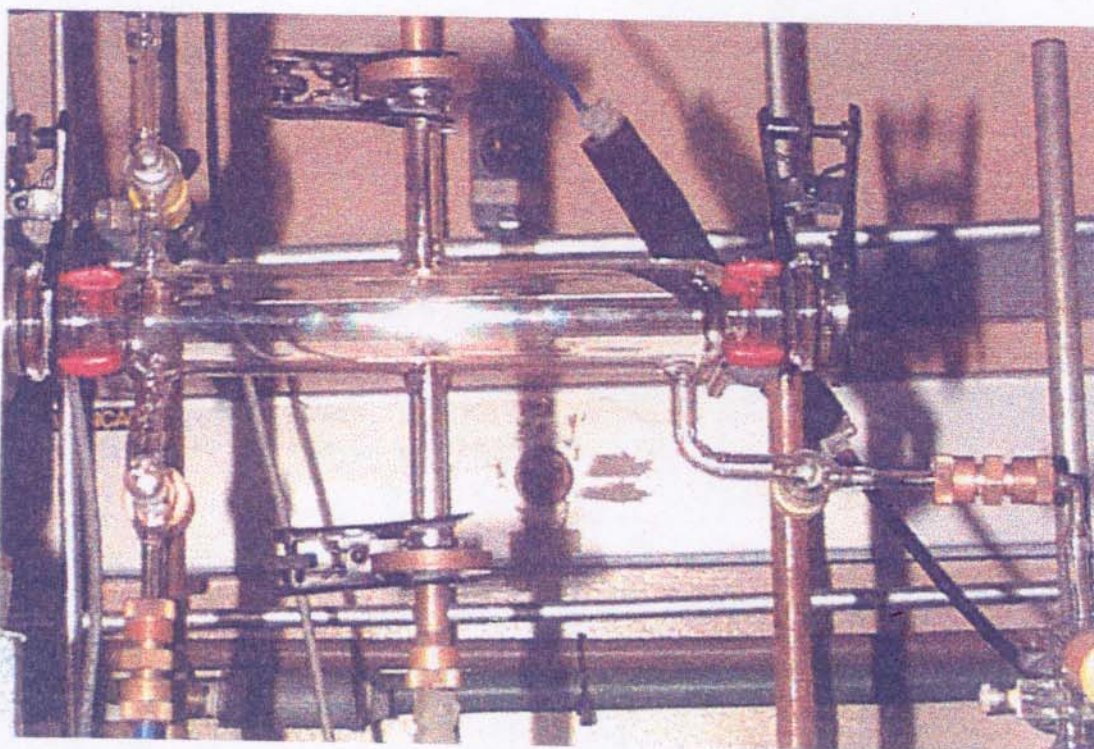


Figura 33. Foto do sistema experimental usado para obter radical benzil, em descargas *dc*.

Este sistema experimental é muito semelhante ao usado em descargas com RF, com algumas modificações, tais como:

- nessa configuração os eletrodos são posicionados dentro da cela de ionização.
- a geometria da cela é um pouco diferente da usada em descargas com RF, confeccionada em forma de cruz, com os eletrodos perpendiculares ao fluxo de gás (Figura 33).

Os eletrodos usados nessas descargas são formados por duas pequenas chapas de aço 316, resistentes à corrosão, posicionados paralelamente um ao outro, sendo a descarga produzida perpendicular ao eixo maior da cela. A descarga é mantida estável por alguns minutos, porém observou-se a formação de um filme escuro sobre a superfície do catodo (produto de decomposição, em decorrência do alto campo elétrico), e em seguida o plasma tornou-se instável, sendo observado então fenômeno de *sputtering*, já que o material depositado apresenta grande quantidade de carbono, e este tem potencial de ionização menor do que os elementos que formam o aço. Assim, íons da descarga colidem com este material, e arrancam partículas, tornando o plasma instável. Por este motivo não foi possível o estudo deste radical produzido em descarga *dc*.

Deste modo, foi possível observar as desvantagens de uma descarga *dc* em relação à descargas com RF para o estudo da fluorescência de espécies:

- descargas com RF são mais estáveis em relação às *dc*.
- descargas com RF não apresentaram *sputtering*.
- em descargas com RF não existe a formação de produto de decomposição sobre os eletrodos, pois estes são externos à cela de ionização.
- a região da descarga é maior (Figura 11), o que facilita a detecção.

CAPÍTULO IV

IV. CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho são:

- 1) O dispositivo experimental construído demonstrou-se eficiente para a produção e o estudo de radical benzil.
- 2) Radicais benzil foram produzidos em descargas de RF a partir de diferentes precursores, sendo que álcool benzílico apresentou-se como o mais eficiente.
- 3) Com relação as bandas vibrônicas do radical benzil, pode-se dizer que:
 - a) são afetadas pela concentração do precursor na descarga
 - b) aumentam com a potência de RF, sendo que até 20W, este aumento tem uma ascensão linear
 - c) são afetadas pela distância entre os eletrodos
 - d) são suprimidas pela adição de outro gás, em especial N₂
- 4) descarga *dc* não se mostrou útil para o estudo deste radical, já que o precursor se decompõe muito facilmente, tornando a descarga instável.

Com relação à espectroscopia optogalvânica, pode-se dizer que as condições mais apropriadas para o estudo do radical benzil por esta técnica são:

precursor: álcool benzílico

pressão de vapor de álcool benzílico entre 10 e 100mTorr

potência de RF entre 10 e 20W



CAPÍTULO V

V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Herzberg, G.; *Molecular Spectra and Molecular Structure: I. Spectra of Diatomic Molecules*, 1ª ed., van Nostrand Reinhold Co., New York, 1950.
- 2 Herzberg, G.; *The Spectra and Structure of Simple Radicals. An Introduction to Molecular Spectroscopy*, 1ª ed., Cornell University Press, New York, 1971.
- 3 Herzberg, G.; Über die spektren des wasserstoffs, *Ann. der Physik*, 1927, 81, 565.
- 4 Atkins, P. W; *Physical Chemistry*, 6ª ed., Oxford University Press, Oxford, 1998.
- 5 Goldston, R. J.; Rutherford, P. H.; *Introduction to Plasma Physics*, IOP Publishing Ltd, Bristol, 1995.
- 6 Gill, R. D.; *Plasma Physics and Nuclear Fusion Research*, Academic Press Inc., London, 1981.
- 7 Engel, A.; *Ionized Gases*, 2ª ed., Oxford University Press, London, 1965.

- 8 Gottscho, R. A.; Miller, T. A.; Optical techniques in plasma diagnostics; *Pure Appl. Chem.*, **1984**, 56, 189.
- 9 Dreyfus, R. W.; Jasinski, J. M.; Walkup, R. E.; Selwyn, G. S.; Optical diagnostics of low pressure plasmas; *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 1265.
- 10 Norrish, R. G. W.; Some isothermal reactions of free radicals studied by kinetic spectroscopy; *Proc. Chem. Soc.*, **1958**, c62, 247.
- 11 Herzberg, G.; Spectra of free radicals; *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, c62, 116.
- 12 Ramsay, D. A.; The spectra of the polyatomic free radicals; *Adv. Spectrosc.*, **1959**, 12, 01.
- 13 Norrish, R. G. W.; Porter, G.; Chemical reactions produced by very high light intensities; *Nature*, **1949**, 15, 658.
- 14 Herzberg, G.; Ramsay, D. A.; *Discuss. Faraday Soc.*, **1950**, 9, 80.
- 15 Davidson, N.; Marshall, R.; Larsh, A. E.; Carrington, T.; Direct observation of the rate of recombination of iodine atoms; *J. Chem. Phys.*, **1951**, 19, 1311.
- 16 Lewis, G. N.; Lipkin, D.; Reversible photochemical processes in rigid media: The dissociation of organic molecules into radicals and ions; *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, 12, 2801.



- 17 Gomberg, M.; An instance of trivalent carbon: Triphenyl-methyl; *J. Am. Chem. Soc.*, **1900**, 61, 757.
- 18 Walker, S.; Barrow, R. F.; Spectroscopic evidence for the species C_6H_5C ; *Trans. Faraday Soc.*, **1954**, 50, 541.
- 19 Porter, G.; Wright, F. J.; Absorption spectra of benzyl, anilino, phenoxy and related free radicals; *Trans. Faraday Soc.*, **1955**, 51, 1469.
- 20 Bindley, T. F.; Walker, S.; Electronic spectra of mono-alkyl-substituted benzenes and corresponding radicals; *Trans. Faraday Soc.*, **1962**, 58, 217.
- 21 Watts, A. T.; Walker, S.; Absorption and emission spectra of aromatic radicals. Part I. Absorption and emission spectrum of the benzyl radical in the visible region; *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4323.
- 22 Porter, G.; Ward, B.; The high resolution absorption spectroscopy of aromatic free radicals; *J. Chim. Phys.*, **1964**, 61, 102.
- 23 Porter, G.; Savadatti, M. I.; The electronic spectra of benzyl – a new transition; *Spectrochim. Acta*, **1966**, 22, 803.
- 24 Porter, G.; Trapped atoms and radicals in rigid solvents; *Proc. Roy. Soc. A.*, **1955**, 230, 399.
- 25 Porter, G.; Windson, M. W.; Observation of short-lived free radicals in solution; *Nature*, **1957**, 180, 187.

- 26 Porter, G.; Strachan, E.; The electronic spectra of benzyl; *Spectrochim. Acta*, **1958**, 12, 299.
- 27 Cossart-Magos, C.; Leach, S.; Determination of the first excited electronic state of benzyl by rotation contour analysis bands of the emission spectra of $C_6H_5CH_2$, $C_6H_5CD_2$, and $C_6D_5CD_2$; *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 1534.
- 28 Waters, W. A.; *Chemistry of free radicals*; Clarendon Press, Londres, **1946**.
- 29 Fossey, J.; Lefort, D.; Sorba, J.; Free radicals in Organic Chemistry; JohnWiley & Sons, Belgica, **1995**.
- 30 Kopczynski, S. L.; Photo-oxidation of alkylbenzene-nitrogen dioxide mixtures in air; *Int. J. Air Wat. Poll.*, **1964**, 08, 107.
- 31 Ebata, T.; Obi, K.; Tanaka, I.; Rate constants for the reactions of benzyl and methyl-substituted benzyl radicals with O_2 and NO ; *Chem. Phys. Lett.*, **1981**, 77, 480.
- 32 Dewar, M. J. S.; Longuet-Higgins, H. C.; The electronic spectra of aromatic molecules I: Benzenoid hydrocarbons; *Proc. Phys. Soc. London A.*, **1954**, 67, 795.

- 33 Longuet-Higgins, H. C.; Pople J. A.; The electronic spectra of aromatic molecules IV: Excited states of odd alternant hydrocarbon radicals and ions; *Proc. Phys. Soc. London A.*; **1955**, 68, 591.
- 34 Mori, Y.; Electronic structure of benzyl radical; *Bull. Chem. Soc. Japan*; **1961**, 34, 1031.
- 35 Baudet, J.; Suard, M.; Configurations électroniques incomplètes. IV.- Structure électronique et transition spectrales du benzyle et de ses homologues à noyau naphtalénique et azulénique; *J. Chim. Phys.*, **1970**, 67, 1088.
- 36 Grajcar, L.; Leach, S.; Analyse du spectre d'émission du radical benzyle et de certains de ses isotopes deutérés; *J. Chim. Phys.*, **1964**, 61, 1523.
- 37 Johnson, P. M.; Albrech, A. C.; Assignment of excited electronic states of the benzyl radical by the method of three-step photoselection; *J. Chem. Phys.*, **1968**, 48, 851.
- 38 Cossart-Magos, C.; Leach, S.; Two-mode vibronic interaction between neighboring 1^2A_2 and 2^2B_2 excited electronic states of the benzyl radical; *J. Chem. Phys.*, **1976**, 64, 4006.
- 39 Friedrich, D. M.; Albrecht, A. C.; Three-step photoselection and the assignment of the electronic states of the benzyl radical; *J. Chem. Phys.*, **1973**, 58, 4766.

- 40 Ono, Y.; Ikeshoji, T.; Mizuno, T.; New emission of the benzyl radical excited in the visible region; *Chem. Phys. Lett.*, **1975**, 34, 451.
- 41 Okamura, T.; Tanaka, I.; Radiative lifetimes of the benzyl, deuterated benzyl, and methyl-substituted benzyl radicals; *J. Phys. Chem.*, **1975**, 79, 2728.
- 42 Miller, J. H.; Andrews, L.; Emission and excitation spectra of benzyl radicals in solid Argon; *J. Mol. Spectrosc.*, **1981**, 90, 20.
- 43 Selco, J. I.; Carrick, P. J.; Jet cooled emission spectra of toluene and the benzyl radical; *J. Mol. Spectrosc.*, **1989**, 137, 13.
- 44 Fukushima, M.; Obi, K.; Dispersed fluorescence spectra from single vibronic levels of the benzyl radical observed in a pulsed discharge jet; *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 242, 443.
45. Okamura, T.; Charlton, T. R.; Thrush, B. A.; Laser-induced fluorescence of benzyl radicals in the gas phase; *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, 88, 369.
- 46 Heaven, M.; Dimauro, L.; Miller, T. A.; Laser-induced fluorescence spectra of free-jet cooled organic free radicals. Vinoxyl; Cyclopentadienyl, and Benzyl; *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, 95, 347.
- 47 Fukushima, M.; Obi, K.; Jet spectroscopy and excited state dynamics of benzyl and substituted benzyl radicals; *J. Chem. Phys.*, **1990**, 93, 8487.



48 Fukushima, M.; Obi, K.; Jet spectroscopy of benzyl- α -d₂; *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96, 4224.

49 Lakowicz, J. R.; *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Plenum Press, New York, **1983**.

50 International Colloquium on Optogalvanic Spectroscopy and its Applications; *J. de Physique*, **1983**, 11, 01.

51 Ferguson, A. I.; Optoacoustic and Optogalvanic spectroscopy; *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.*, **1982**, 307, 645.

52 Ochkin, V. N.; Preobrazhenshii, N. G.; Sobolev, N. N.; Shaparev, N. Y.; Optogalvanic effect in plasmas and gases; *Sov. Phys. Usp.*, **1986**, 29, 260.

53 Barbieri, B.; Beverini, N.; Sasso, A.; Optogalvanic spectroscopy; *Rev. Mod. Phys.*, **1990**, 62, 603.

54 Green, R. B.; Keller, R. A.; Luther, G. G.; Schenck, P. K.; Travis, J. C.; Galvanic detection of optical absorptions in a gas discharge; *Appl. Phys. Lett.*, **1976**, 29, 747.

55 Schenck, P. K.; Mallard, W. G.; Travis, J. C.; Smyth, K. C.; Absorption spectra of metal oxides using optogalvanic spectroscopy; *J. Chem. Phys.*, **1978**, 69, 5147.

- 56 Lawler, J. E.; Ferguson, A. I.; Goldsmith, J. E. M.; Jackson, D. J.; Schawlow, A. L.; Doppler-free intermodulated optogalvanic spectroscopy; *Phys. Rev. Lett.*, **1979**, 42, 1046.
- 57 Feldmann, D.; Optogalvanic spectroscopy of some molecules in discharges: NH_2 , NO_2 , H_2 , and N_2 ; *Optics Comm.*, **1979**, 29, 67.
- 58 Turk, G. C.; Travis, J. C.; DeVoe, J. R.; Laser enhance ionization spectrometry in analytical flames; *Anal. Chem.*, **1979**, 51, 1890.
- 59 Staciulescu, C.; Bobulescu, R. C.; Surmeian, A.; Popescu, D.; Popescu, I.; Collins, C. B.; Optical impedance spectroscopy; *Appl. Phys. Lett.*, **1980**, 37, 888.
- 60 Hannaford, P.; Series, G. W.; Determination of hyperfine structures in ground and excited atomic levels by level-crossing optogalvanic spectroscopy: Application to ^{89}Y ; *Phys. Rev. Lett.*, **1982**, 48, 1326.
- 61 Susuki, T.; Kakimoto, M.; High-resolution optogalvanic study of the $c_4(0)^1\Pi_u$, $c_5'(0)^1\Sigma_g^+$, and $a''(0)^1\Sigma_g^+$ Rydberg states of N_2 ; *J. Mol. Spectrosc.*, **1982**, 93, 423.
- 62 Vasudev, R.; Zare, R. N.; Laser optogalvanic of $\text{HCO } \tilde{\text{A}}$ state predissociation; *J. Chem. Phys.*, **1982**, 76, 5267.

- 63 Miyazaki, K.; Scheingraber, H.; Vidal, R.; State-selective spectroscopy in a molecular nitrogen discharge by use of optogalvanic double-resonance spectroscopy; *Phys. Rev. Lett.*, **1983**, 50, 1046.
- 64 Webster, C. R.; Rettner, C. T.; Laser optogalvanic spectroscopy of molecules; *Laser Focus*, **1983**, 19, 41.
- 65 Walkup, R.; Dreyfus, R. W.; Avouris, P.; Laser optogalvanic detection of molecular ions; *Phys. Rev. Lett.*, **1983**, 50, 1846.
- 66 Camus, P.; Dieulin, M.; Himdy, A.; Aymar, M.; Two-step optogalvanic spectroscopy of neutral Barium: Observation and interpretation of the levels above the 6s ionization limit between 5,2 and 7eV; *Physica Scripta*, **1983**, 27, 125.
- 67 Pfaff, J.; Begemann, M.; Saykally, R. J.; An investigation of the laser optogalvanic effect for atoms and molecules in recombination-limited plasmas; *Mol. Phys.*, **1984**, 52, 541.
- 68 Doughty, D. K.; Lawler, J. E.; Spatially resolved electric field measurements in the cathode fall using optogalvanic detection of Rydberg atoms; *Appl. Phys. Lett.*, **1984**, 45, 611.
- 69 Sekine, S.; Masaki, T.; Adachi, Y.; Hirose, C.; Optogalvanic spectrum of CO. II. The rotational structure of the $L^1\Pi$ state; *J. Chem. Phys.*, **1988**, 89, 3951.

- 70 Barshick, C. M.; Shaw, R. W.; Young, J. P.; Ramsey, J. M.; Evaluation of the precision and accuracy of a Uranium isotopic analysis using glow discharge optogalvanic spectroscopy; *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 3814.
- 71 Murnick, D. E.; Peer, B. J.; Laser-based analysis of carbon isotope ratios; *Science*, **1994**, 263, 945.
- 72 Schenck, P. K.; Hastie, J. W.; Optogalvanic spectroscopy – application to combustion systems, *Opt. Eng.*, **1981**, 20, 522.
- 73 Novo, J. B. M.; Pessine, F. B. T.; Time-resolved luminescence spectroscopy: Computer interfacing and software development for a Boxcar-based-luminescence spectrometer; *Appl. Spectrosc.*, **1993**, 47, 2044.
- 74 Novo, J. B. M.; Pessine, F. B. T.; A computer program for the simulation of Boxcar Integrator and averager system in luminescence decay kinetic experiments; *Computers Chem.*, **1994**, 18, 195.
- 75 McMillen, D. F.; Golden, D. M.; Hydrocarbon bond dissociation energies; *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1982**, 33, 493.
- 76 Szwarc, M.; The determination of bond dissociation energies by pyrolytic methods; *Chem. Rev.*, **1950**, 47, 75.

77 Meiggs, T. O.; Grossweiner, L. I.; Miller, S. I.; Extinction coefficient and recombination rate of benzyl radicals: II. Photolysis of several benzyl phenylacetates in methanol; *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 7986.

78 Fletcher, A. N.; Richter, H. P.; Jernigan, J. L.; Excitation of aliphatic tertiary amines by electrical discharge; *Appl. Phys.*, **1976**, 11, 175.

CAPÍTULO VI

ANEXOS

**ESPECTROSCOPIA OPTOGALVÂNICA:
ALGUNS ASPECTOS RELEVANTES**

Robson Valentim Pereira

Francisco B. T. Pessine¹

Universidade Estadual de Campinas

Cidade Universitária Zeferino Vaz

Caixa Postal 6154

13083-970 Campinas, SP, Brazil

e-mail: fpessine@iqm.unicamp.br

¹A quem endereçar correspondência.

OPTOGALVANIC SPECTROSCOPY: SOME RELEVANTS ASPECTS

ABSTRACT

In this work we present the optogalvanic effect in ionized gases in an historical perspective. This effect was observed for the first time by Foote e Mohler in 1925, and explained by Penning in 1928 for mixtures (Ne-Ar) and pure gases (or vapours) in 1937. Also, we show some aspects of the contributions of Romenian authors for the development of optogalvanic spectroscopy, which was used as a new technique only after in 1964.

Keywords: optogalvanic effect; Romenian works; spectroscopy.

INTRODUÇÃO

Quando um gás ou o vapor de uma substância é ionizado mediante uma descarga elétrica efetuada entre dois eletrodos, através de radiação de microondas ou de rádio frequência, várias espécies podem ser produzidas, como íons (atômicos, moleculares ou radicalares), átomos e/ou moléculas excitadas, radicais livres, etc. Ao iluminar uma amostra assim produzida com radiação ressonante à de absorção eletrônica da espécie formada, ocorrem alterações em suas propriedades elétricas. Este fenômeno é conhecido como efeito optogalvânico, o qual constitui a base da espectroscopia optogalvânica, atualmente uma das principais ferramentas espectroscópicas, com aplicações nas áreas de Física, Química, Biologia e Engenharia. Entretanto, de modo geral, observa-se que ela é raramente utilizada por químicos embora apresente várias vantagens quando comparada com outras técnicas espectroscópicas, como fluorescência induzida por lasers, absorção atômica ou mesmo espectrometria de massa.

Ao contrário do que se encontra geralmente mencionado na literatura, o efeito optogalvânico foi observado pela primeira vez por Foote e Mohler^{1,2}, em 1925, empregando vapor de césio. Em 1928 Penning³, em um artigo denominado “Demonstração de um novo efeito fotoelétrico” expôs a importância de átomos metaestáveis na condutividade elétrica de uma descarga, fornecendo a primeira interpretação física sobre o efeito optogalvânico. Posteriormente, outros cientistas estudaram o fenômeno responsável por este efeito, como Kenty⁴, Meissner e Miller⁵, Phelps e Molnar⁶. Variações na impedância em descargas elétricas também foram observadas em lasers à gás (como o de He-Ne) por Garscaden e col.⁷, em descargas de Xe por Freiberg e col.⁸, em lasers de CO₂ por Carswell e col.⁹. Contudo, o uso

sistemático deste efeito como uma nova metodologia espectroscópica começou apenas em 1964 com trabalhos de pesquisadores romenos sobre descargas de baixa potência, efetuadas com radiação de rádio frequência, em vapores de metais alcalinos, especialmente o cézio, aplicando, posteriormente, a mesma metodologia a gases e vapores de outros compostos.

Neste artigo serão abordados os fenômenos associados ao efeito optogalvânico e alguns trabalhos de pesquisadores romenos pioneiros no desenvolvimento desta técnica.

OBJETIVO

Já há algum tempo a espectroscopia optogalvânica ocupa um lugar de destaque dentre as principais técnicas de absorção. Porém, equivocadamente, vários artigos¹⁰⁻²⁰ atribuem a Penning a descoberta do efeito optogalvânico, que constitui a essência desta técnica. Estes artigos citam o trabalho publicado por esse autor³ em 1928, o qual explica o efeito optogalvânico somente para a mistura de gases (Ne-Ar), sendo necessário apresentar o trabalho de Penning envolvendo descargas de gases (ou vapor) puros, pois o efeito optogalvânico e, conseqüentemente, a espectroscopia optogalvânica não é aplicada somente à misturas de gases.

De modo geral, muitos artigos dentre os citados acima e até mais recentes²¹ consideram o trabalho de Green e col.²², em 1976, como um marco decisivo no desenvolvimento da espectroscopia optogalvânica. No entanto, é preciso considerar os trabalhos pioneiros dos pesquisadores romenos²³⁻³⁴ que desenvolveram e aplicaram sistematicamente este tipo de espectroscopia pela primeira vez em 1964, e que continuaram a empregá-la, juntamente com Collins e col.²⁷⁻³⁴. Esta técnica,

denominada por eles de espectroscopia de impedância óptica, juntamente com o trabalho de Green e col.²², passou a ser conhecida como espectroscopia optogalvânica.

Assim, espera-se, neste trabalho, esclarecer a descoberta do efeito optogalvânico, apresentando os trabalhos de Penning em misturas de gases e em gases ou vapores puros, assim como citar a importância dos trabalhos romenos no desenvolvimento desta importante ferramenta espectroscópica.

O EFEITO OPTOGALVÂNICO

O efeito fotoelétrico em gases ionizados foi demonstrado pela primeira vez por Foote e Mohler^{1,2} em vapor de césio, utilizando como detector um filamento de tungstênio desenvolvido por Langmuir e Kingdon^{35,36}.

Foote e Mohler iluminaram a região de uma descarga elétrica produzida em vapor de césio com luz gerada em uma lâmpada de Mazda com 600W de potência, observando uma variação na corrente da descarga, como mostra a Figura 1.

Figura 1.

Segundo esses autores, o máximo da curva (que ocorre em 3184Å) apresenta evidências de que a radiação absorvida é gasta na ionização das espécies excitadas existentes na descarga, como descrito por Einstein na equação sobre o efeito fotoelétrico. As variações da corrente elétrica que ocorrem em outros valores do comprimento de onda λ corresponderiam a colisões entre átomos excitados que contribuiriam para essa corrente.

Em 1928, Penning³ iluminou um tubo contendo neônio e uma pequena (0,001%) quantidade de argônio, com luz proveniente de outro tubo de neônio e observou um aumento (de cerca de 50V) na tensão entre os eletrodos, interpretando este resultado de acordo com sua teoria de ionização dos átomos metaestáveis de Ne por colisões com átomos de argônio.

Mais detalhes sobre esta teoria foram publicados posteriormente por ele em outros artigos^{37,38}. Segundo Penning, a diminuição do potencial em uma descarga era devido à ionização por átomos metaestáveis e, para este processo ocorrer, a condição seguinte deveria ser obedecida:

$$V_i' < V_{met}$$

onde V_i' é o potencial de ionização dos átomos da impureza (argônio, presente em menor concentração) na descarga e V_{met} é o potencial dos átomos metaestáveis do gás principal.

Segundo Penning³⁷⁻³⁹, o potencial de uma descarga, contendo traços de outro gás, poderia ser novamente aumentado com a diminuição da concentração de átomos metaestáveis. Ele mostrou que isto poderia ser feito de duas maneiras: adicionando um terceiro gás à mistura ou iluminando a descarga, como já descrito.

No primeiro caso Penning mostrou que a adição de He ou N₂ em uma mistura de Ar e Hg, provocava um aumento da tensão. Adicionando 1% de N₂ o potencial da descarga passou de 220V para 520V. Por outro lado, a adição de N₂ em uma descarga de Ar puro, mostrou somente um leve aumento na tensão.

O número de átomos metaestáveis também pode ser diminuído por irradiação, como mostrado por Penning em 1928. De acordo com ele este aumento era devido à uma diminuição do número de átomos metaestáveis provocada pela irradiação com a

luz emitida pelo mesmo gás. A Figura 2 mostra os processos envolvidos em uma mistura Ne-Ar.

Figura 2.

Nesta Figura apenas os dois níveis 1s mais importantes são representados ($1s_4$ e o metaestável $1s_5$) e os níveis 2p todos representados por uma linha. As transições radioativas são representadas por linhas cheias, enquanto as não radioativas por linhas tracejadas.

Quando o tubo de descarga não é iluminado, os átomos metaestáveis de Ne que estão no nível $1s_5$ podem ser destruídos de duas maneiras: por colisões com outros átomos de neônio, podem ser levados ao estado $1s_4$, do qual retornam ao nível fundamental 1p por emissão em $7360\text{\AA}$, e por colisões com átomos de Ar, sendo estes últimos ionizados neste processo.

Ao iluminar o tubo de descarga com radiação gerada em um segundo tubo de neônio, os átomos metaestáveis de Ne podem ser levados ao nível 2p, do qual eles retornam (via nível $1s_4$) para o estado fundamental. Assim, com irradiação, poucos átomos de argônio são ionizados por colisão com os átomos metaestáveis de Ne e o potencial aumenta.

Em 1937 Penning⁴⁰ demonstrou que um tubo contendo gás (ou vapor) puro ao ser iluminado com luz produzida pelo mesmo gás (ou vapor) também provocava variações na impedância de uma descarga. Segundo ele, um átomo (molécula) de um gás ou vapor é excitado inicialmente a um estado metaestável através de colisão com um elétron e, então, é ionizado por um segundo elétron. Ao iluminar a descarga, as espécies metaestáveis podem ser levadas a estados não metaestáveis de alta energia e

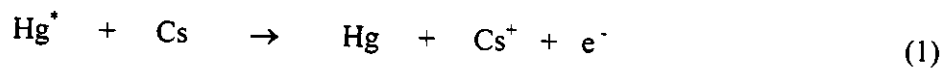
de tempo de vida muito menor que o do estado metaestável. Assim, a probabilidade delas serem ionizadas por elétrons é extremamente pequena, e eles não contribuem para a corrente da descarga, como acontece com átomos existentes nos níveis metaestáveis. Portanto, a tensão entre os eletrodos é maior do que no caso onde a amostra não é iluminada.

Como já descrito na Introdução deste trabalho, variações na condutividade elétrica de uma descarga também foram encontradas em descargas de lasers à gás, e trabalhos semelhantes aos de Penning foram realizados por Kenty⁴ que observou variações significativas da voltagem no tubo de descarga, quando este foi iluminado com luz produzida em uma lâmpada de Hg, e que a adição de N₂ provocava o aumento nessa tensão. Meissner e Miller⁵ também observaram este efeito trabalhando com gases nobres, demonstrando que realmente em uma descarga elétrica os átomos metaestáveis desempenham papel importante como fonte de ionização secundária, via colisões, como já havia sido sugerido por Penning.

TRABALHOS PIONEIROS

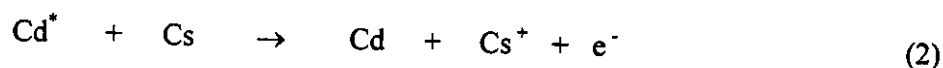
O uso sistemático do efeito optogalvânico como um novo princípio para espectroscopia de absorção começou em 1964 com trabalhos de pesquisadores romenos^{23-25, 27, 31} envolvendo descargas de baixa potência em vapores de metais alcalinos, onde as transições associadas às séries de Lyman, Balmer, Paschen e Pfund foram resolvidas, sendo usado um diodo termiônico como detector, o qual mostrou alta sensibilidade para a detecção dos íons formados na descarga. Assim Badareu e col.²³ adicionaram mercúrio sobre vapor de césio, sendo observado um aumento na eficiência de ionização destes. Segundo os autores, isto é devido à ionização dos

átomos de cézio por colisões de segundo tipo com átomos excitados de mercúrio (efeito Penning), como mostra a equação 1.



onde Hg^* representa mercúrio no estado excitado.

Em um trabalho posterior²⁴ muito parecido com o descrito anteriormente, os autores adicionaram cádmio ao vapor de cézio, já que a adição de mercúrio provocava a formação de amálgamas diminuindo, assim, a pressão parcial da mistura. Novamente verificou-se que o cádmio desempenhava um papel fundamental na ionização dos átomos de cézio, conforme indicado na equação 2.



onde Cd^* indica cádmio no estado excitado.

Estes artigos^{23-25, 27, 31} também relatam transições envolvendo a série principal, sendo resolvidas as que ocorrem entre $n=9$ e $n=19$; $n=9$ e $n=42$ e $n=9$ e $n=40$, o que permitiu a obtenção de novos dados a respeito do mecanismo de fotoionização do vapor de cézio, e de $n=9$ a $n=55$ e até $n=58$.

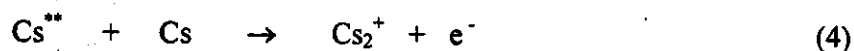
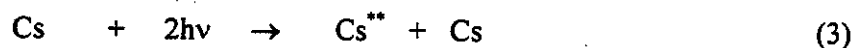
Popescu e col.²⁷ mencionaram as vantagens no uso de um diodo termiônico como detector, demonstrando que este amplifica as cargas produzidas pela ionização direta e indireta resultantes do produto de fotoionização em vapores alcalinos, constituindo-se em um dispositivo útil para a técnica de espectroscopia de absorção. Devido à grande sensibilidade esta técnica passou a ser importante em aplicações espectroscópicas envolvendo transições que ocorrem com baixa intensidade como, por exemplo, aquelas para altos estados excitados (desfavorecidas pelo pequeno valor dos momentos de transição) ou as que se originam de estados com pequena população. Assim, foram investigados espectroscopicamente íons formados ao incidir luz monocromática na descarga, sendo que as alterações na tensão foram

registradas diretamente. Este novo tipo de espectroscopia passou a ser chamada de Espectroscopia de Impedância Óptica³⁴.

Dentre as principais vantagens desta técnica em relação à espectroscopia de absorção convencional ou de fluorescência, pode ser citada a não necessidade do uso de fotodetetores e de fotomultiplicadoras, além da elevada eficiência na coleta do sinal. A Figura 3 mostra as principais técnicas de absorção em relação à espectroscopia de impedância óptica, mais conhecida, desde 1976 com o trabalho de Green e col.²² em descargas elétricas *dc* e em chamas, como espectroscopia optogalvânica.

Figura 3.

Com o desenvolvimento de lasers sintonizáveis de corante houve uma modernização das técnicas espectroscópicas de absorção e emissão. O primeiro trabalho envolvendo o uso deste equipamento na espectroscopia optogalvânica foi feito por Popescu e col.²⁶ no qual foi identificada a formação do dímero Cs_2^+ em uma descarga de vapor de césio, conforme mostram as equações 3 e 4. Esta técnica possibilitou inúmeras vantagens para a espectroscopia multifotônica, sendo usada por Collins e col. em processos de absorção de muitos fótons entre estados intermediários²⁸, estados atômicos²⁹ e estados dissociativos^{30, 32, 33}.



Portanto, como mostrado no trabalho de Popescu e col.²⁹, o primeiro experimento sobre ionização com muitos fótons foi realizado em uma descarga de

vapor de césio utilizando um laser de corante sintonizável que emite luz na região de 655-695nm, sendo registrados os espectros de absorção de dois fótons.

CONCLUSÕES

Como apresentado neste trabalho, conclui-se que o efeito optogalvânico foi observado pela primeira vez por Foote e Mohler e, posteriormente, explicado por Penning em misturas de gases. Somente em 1937 Penning, através de uma patente⁴⁰ demonstrou que este efeito também estava presente em gases ou vapores puros.

A utilização sistemática deste efeito como base para um novo tipo de espectroscopia se deu em 1964 com trabalhos de pesquisadores romenos que desenvolveram e aplicaram a técnica chamada por eles de espectroscopia de impedância óptica, denominada a partir de 1976, de espectroscopia optogalvânica.

AGRADECIMENTO

Robson V. Pereira agradece à CAPES a concessão da bolsa de Mestrado.

REFERÊNCIAS

1. Foote, P. D.; Mohler, F. L.; *Phys. Rev.* **1925**, 26, 195.
2. Mohler, F. L.; Foote, P. D.; Chenault, R. L.; *Phys. Rev.* **1926**, 27, 37.
3. Penning, F. M.; *Physica* **1928**, 8, 137.
4. Kenty, C.; *Phys. Rev.* **1950**, 80, 95.
5. Meissner, K. W.; Miller, W. F.; *Phys. Rev.* **1953**, 92, 896.
6. Phelps, A. V.; Molnar, J. P.; *Phys. Rev.* **1953**, 89, 1202.
7. Garscadden, A.; Bletzinger, P.; Friar, E. M.; *J. Appl. Phys.* **1964**, 35, 3432.
8. Freiberg, R. J.; Weaver, L. A.; *J. Appl. Phys.* **1967**, 38, 250.
9. Carswell, A. I.; Wood J. I.; *J. Appl. Phys.* **1967**, 38, 3028.
10. Schenck, P. K.; Smyth, K. C.; *J. Opt. Soc. Am.* **1978**, 68, 626.
11. Smyth, K. C.; Keller, R. A.; Crim, F. F.; *Chem. Phys. Lett.* **1978**, 55, 473.
12. Erez, G.; Lavi, S.; Miron, E.; *IEEE J. Quantum Electron.* **1979**, QE-15, 1328.
13. Lawler, J. E.; *Phys. Rev.* **1980**, 28, 773.
14. Goldsmith, J. E. M.; Lawler, J. E.; *Contemp. Phys.* **1981**, 22, 235.
15. Ferguson, A. I.; *Phil. Royal Soc. Lond. A* **1982**, 307, 645.
16. Webster, C. R.; Rettner, C. T.; *Laser Focus* **1983**, 19, 41.
17. Roesch, L.; *Opt. Commun.* **1983**, 44, 259.
18. Doughty, D. K.; Lawler, J. E.; *Appl. Phys. Lett.* **1983**, 42, 234.
19. Doughty, D. K.; Lawler, J. E.; *Phys. Rev.* **1983**, 28, 773.
20. Barbieri, B.; Beverini, N.; Sasso, A.; *Rev. Mod. Phys.* **1990**, 62, 603.
21. Rusak, D. A.; Anderson, J. E.; Keller, R. A.; Wilkerson, C. W.; Kunhardt, E. E.; *Appl. Spectros.* **1999**, 53, 1651.

22. Green, R. B.; Keller, R. A.; Luther, G. G.; Travis, J. C.; *Appl. Phys. Lett.* **1976**, 29, 727.
23. Badareu, E.; Popescu, I.; Chitã, C.; Zamfir, O.; *Brit. J. Appl. Phys.* **1964**, 15, 1171.
24. Badareu, E.; Chitã, C.; Musa, G.; Popescu, I.; Zamfir, O.; *Brit. J. Appl. Phys.* **1965**, 16, 63.
25. Popescu, I.; Chitã, C.; Popescu, A.; Musa, G.; *Ann. der Physik* **1966**, 18, 103.
26. Popescu, I.; Chitã, C.; Niculescu, N.; *Phys. Lett.* **1967**, 24 A, 276.
27. Popescu, D.; Pascu, M. L.; Collins, C. B.; Johnson, B. W.; Popescu I.; *Phys. Rev.* **1973**, 8, 1666.
28. Collins, C. B.; Johnson, B. W.; Popescu, D.; Musa, G.; Pascu, M. L.; Popescu, I.; *Phys. Rev.* **1973**, 8, 2197.
29. Popescu, D.; Collins, C. B.; Johnson, B. W.; Popescu, I.; *Phys. Rev.* **1974**, 9, 1182.
30. Collins, C. B.; Johnson, B. W.; Popescu, D.; Popescu, I.; *Phys. Rev.* **1974**, 10, 813.
31. Popescu, D.; Popescu, I.; Maurer, J.; Collins, C. B.; Johnson, B. W.; *Phys. Rev.* **1975**, 12, 1425.
32. Collins, C. B.; Curry, S. M.; Johnson, B. W.; Mirza, M. Y.; Chellehmalzadeh, M. A.; Anderson, J. A.; Popescu D.; Popescu, I.; *Phys. Rev.* **1976**, 14, 1662.
33. Collins, C. B.; Anderson, J. A.; Lee, F. M.; Vicharelli, P. A.; Popescu, D.; Popescu I.; *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 44, 139.
34. Stanciulescu, C.; Bobulescu, R. C.; Surmeian, A.; Popescu, D.; Popescu I.; Collins, C. B.; *Appl. Phys. Lett.* **1980**, 37, 888.
35. Langmuir, I.; Kingdon, K. H.; *Science* **1923**, 12, 58.

36. Kingdon, K. H.; Langmuir, I.; *Phys. Rev.* **1923**, 21, 380.
37. Penning, F. M.; *Phil. Mag.* **1929**, 7, 632.
38. Penning, F. M.; *Phil. Mag.* **1931**, 11, 961.
39. Penning, F. M.; *U. S. Patente n° 1958066*, **1934**.
40. Penning, F. M.; *U. S. Patente n° 2080926*, **1937**.

Legenda das Figuras

Figura 1. Variação espectral da corrente elétrica de uma descarga em vapor de Césio.(Referência 1)

Figura 2. Processos de excitação envolvidos em uma mistura de Ne-Ar, sem irradiação (a) e com irradiação (b). (Referência 28)

Figura 3. Esquema experimental das principais técnicas espectroscópicas, incluindo a espectroscopia optogalvânica.

Figura 1.

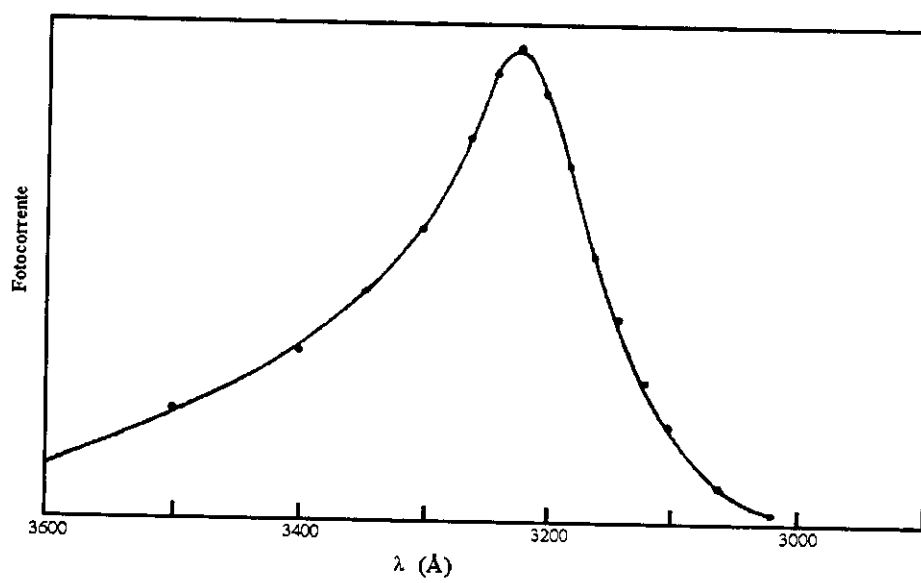


Figura 2.

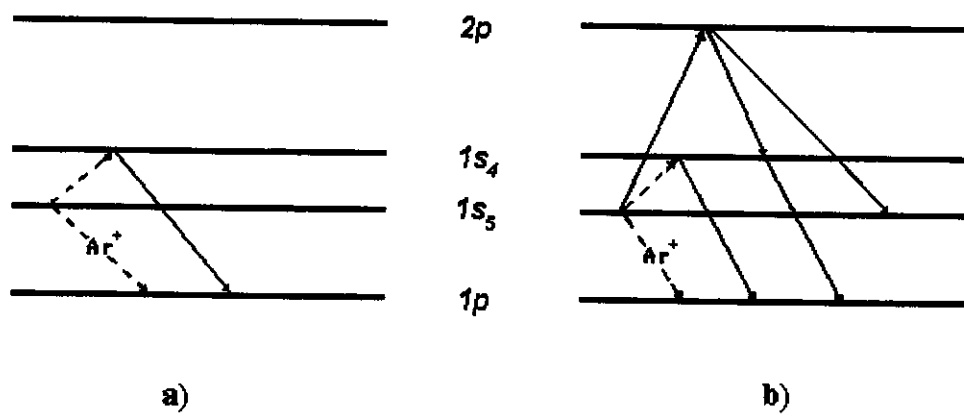
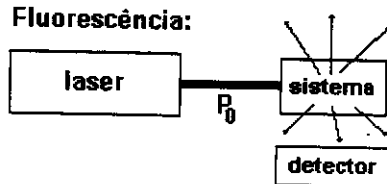


Figura 3.

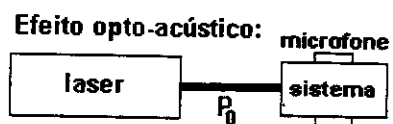
Absorção:



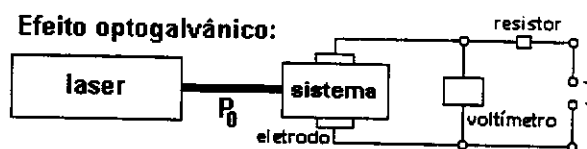
Fluorescência:



Efeito opto-acústico:



Efeito optogalvânico:



Optical Emission Spectroscopy of Benzyl Radicals Produced in a Radio-Frequency Discharge

Robson V. Pereira ^a, Francisco B. T. Pessine ^{a,*}, and Yamato Miyao ^b

^a Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, C.P. 6154, 13083-970, Campinas, SP, Brasil.

^b Universidade de São Paulo, Instituto de Física, Laboratório Acelerador Linear, C.P. 20516, 01498-970, SP, Brasil.

* Author to whom all correspondence should be sent: E-mail address: fpessine@iqm.unicamp.br

Optical Emission Spectroscopy of Benzyl Radicals Produced in a Radio-Frequency Discharge

Abstract: The benzyl radical was studied by optical emission spectroscopy in the gas phase. This radical was produced in a radio-frequency (13.56 MHz) discharge, using benzyl alcohol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$) as a precursor. The fluorescence from the first excited electronic state 1^2A_2 to ground state 1^2B_2 (450 nm) was studied as a function of several external parameters (pressure, RF power, electrodes and mixtures of the inert gases, Ar, Ne, He or N_2 , with the precursor). We also used a *dc* discharge to produce this radical. However, the decomposition was fast. We observed changes in the electronic transitions of this radical, and found the best conditions to study it by optogalvanic spectroscopy.

KEY WORDS: Benzyl radical; radio-frequency (RF) discharge; external parameters.

1. INTRODUCTION

The study of free radicals has been carried out by chemists and physicists for many decades. These systems are present as intermediates in innumerable chemical reactions, namely in flames, explosions, electrical discharges, as constituents of comets, etc. Moreover, knowledge of their spectra may provide useful information about the structure of the radicals, its energy levels, and its dissociation energies, all of which may be important to understanding its chemical behavior [1-4]. The spectra of radicals may be obtained through optical emission or absorption spectroscopy, where for the latter has often used the flash-photolysis technique [5-7].

There are several methods to produce radicals: electrical discharges, flash and continuous photolysis, pyrolysis, radiolysis, etc. Discharges are the oldest and simplest technique to do this, with subsequent study by optical emission spectroscopy, as in the observation of the Balmer series by Herzberg in discharges of H_2 [8]. Emission spectroscopy is the most widely used optical technique for glow discharge analysis and characterization. This method relies on detection of the light emitted from plasma species in excited electronic states [9,10]. Many species produced in *dc* discharges react with the electrode material, or sputtering may occur, making this type of discharge inappropriate to investigate them in excited electronic states. Radio-frequency (RF) discharges have some advantages over *dc* discharges: unstable species can be studied and sputtering in the electrodes does not occur, as the electrodes are external to the ionization cell. In analytical chemistry, RF discharges also have some advantages for emission spectroscopy, allowing the analysis of non-conducting materials (e.g., glasses,

ceramics and geological samples), which is not possible with *dc* discharges. Techniques such as radio-frequency and *dc* discharges increase the number of the species that can be studied by emission spectroscopy [11].

After the development of tunable lasers in the 70's, another technique was used to study species produced in discharges and in combustion processes: laser optogalvanic spectroscopy [12], which is an alternative to absorption spectroscopy to study chemically unstable species. This technique relies on changes of impedance discharges, when the species produced absorbs at the laser frequency. This change in current or voltage is the optogalvanic effect. However, up to now, there are few optogalvanic spectra of radicals, mainly those of simple organic radicals [13-17], in part, because their existence and behavior are affected by the conditions of the discharge (gas pressure, discharge power, type of discharge: RF or *dc*, etc.). For example, Miyazaki et al. [18] demonstrated that the optimum conditions to enhance the transition to the $a''(0)^1\Sigma_g^+$ state of interest are favored by low N₂ pressure (0.05 torr), showing that at pressures higher than 0.5 torr the first positive bands dominated.

Emission spectra of benzyl radicals ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\bullet$) were first obtained by Schuler et al. [19] in mild electrical discharges in mixtures of aromatic vapours (mono-substituted benzenes) and inert gases. After this, Walker et al. [20,21] obtained the emission spectra of this radical using a RF discharge (6 MHz) in very low pressure and using minimum power, showing that it would operate without carrier gas, and that it was somewhat more economic with the organic material.

Benzyl is a prototype molecule for a conjugated organic radical, and knowledge of its properties is of key importance in understanding its structure and reactivity [22,23]. It has several excited electronic states: 1^2A_2 (450 nm) [24-26],

2^2B_2 (445 nm) [22], 2^2A_2 (310 nm) [24] and 3^2B_2 (260 nm) [27], assuming the ground state to be 1^2B_2 with C_{2v} point group symmetry.

In this paper we investigated the fluorescence spectra of the $1^2A_2 - 1^2B_2$ (450 nm) electronic transition of benzyl radicals, produced in a radio-frequency (13.56 MHz) plasma as a function of several external parameters of the discharge: pressure of the precursor ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$), RF power, distance of the external electrodes and mixtures with inert gases (Ar, He, Ne or N_2), to find the optimal conditions to study this radical by optogalvanic spectroscopy, which has not yet been reported in the literature.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Benzyl Radicals Produced in a RF Discharge

Figure 1 shows the experimental setup used in this study.

FIGURE 1

The vapour of the precursor, whose pressure was measured by a Barocel capacitance manometer, model 600A, was allowed to flow along the horizontal axis of a Pyrex cell (length: 30cm; internal diameter: 2cm). External to this cell two copper foil electrodes were wrapped around it, one connected through an impedance coupler to a radio-frequency oscillator (Model SSB Tranceiver DBR-550 II) working at 13.56 MHz, with variable power, while the other one was grounded.

The plasma cell was aligned with a 0.25 monochromator (Jarrell-Ash with 1800 grooves mm^{-1} diffraction grating, with entrance and exit slits of 25 μm) connected to an EMI Gemcon 6256S PMT. TRLS-PACK [28,29] software was

used for controlling the equipment and data processing. All the fluorescence data of the benzyl radicals was measured three times, in the spectral range of 400-600 nm. The experimental conditions with the parameters studied during this work are summarized in Table 1.

TABLE 1

2.2. Benzyl Radicals Produced in a *dc* Discharge

The experimental setup used to produce this radical in a *dc* discharge is similar to that of the RF discharge experiments (Figure 1). In this case, the external electrodes are removed and the cell has a crossed geometry, where the electrodes (steel 316) are perpendicular to the main axis of the cell (same diameter and length as in Figure 1). A positive voltage was applied (500-1400 V, Model TCH 1500, Tectrol) to one electrode and the other one was grounded.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Fluorescence of Benzyl Radicals – RF discharge

A typical fluorescence spectrum (400-600 nm) of benzyl radicals produced in the RF discharges used in this study is shown in Figure 2.

FIGURE 2

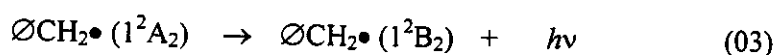
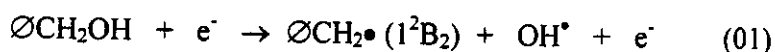
These fluorescence bands were compared with those reported in the literature [22,23]. Figure 2 has three more intense bands (450, 480 and 518 nm) which were then studied as a function of some parameters that play important roles in the plasma.

3.2. Effect of Pressure – RF discharge

The intensity of the vibronic bands (450, 480 e 518 nm) as a function of the pressure of the precursor are shown in Figure 3.

FIGURE 3

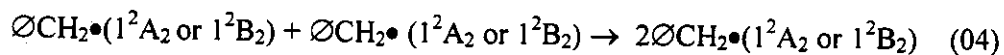
The maximum intensities for these bands occur at 100 mtorr, while one observes a decrease at higher pressures. This behavior can be understood assuming the following steps:



where $h\nu$ is the energy associated with the $1^2\text{B}_2 - 1^2\text{A}_2$ electronic transition.

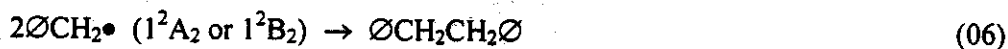
By increasing the pressure, the molecular concentration in the discharge medium is higher and, therefore, increases the probability of the dissociation process (step 01). Benzyl radicals produced in this step can be taken to the excited electronic state 1^2A_2 by collisions with electrons (step 02) and then may go back to the ground state, emitting fluorescence (step 03).

Above 100 mTorr, the intensity of these bands decrease, showing that other steps are more important in the discharge dynamics. The following steps are proposed for collision induced quenching processes.



where E is energy dissipated as heat.

However, the literature indicates that benzyl radicals produced in discharges can dimerize, forming bibenzyl [30,31], as presented in step 06.



Therefore, this step is probably the main one responsible for quenching of these fluorescent bands.

3.2. Effect of RF Power – RF discharge

The effects of RF power (4-20W) on the intensity of the bands was investigated, as shown in Figure 4. The transmitted power and the reflected one were measured with a tunable impedance coupler (Figure 1) and the RF power delivered to the discharge was maximized.

FIGURE 4

According to Figure 4 there is an increase of the intensity of the vibronic bands with the RF power, which can be fit with a linear function in the range of power investigated. This behavior can be explained by the higher electric field between the electrodes, producing more electrons, that contributes to steps 01-03.

In discharges above 20 W, formation of a dark solid film was observed on the internal surface of the ionization cell, indicating decomposition of the precursor, as also reported in the work of Fletcher et al. [32], in a study of tertiary aliphatic amines. This film has an intense absorption in the near UV and visible, which precludes further studies.

3.3. Effect of Electric Field – RF discharge

Electric field intensity is a important parameter to understand plasma behavior. Here the influence of this parameter was studied by using two electrodes spaced by 7 or 9 cm (Figure 5). The intensities of bands were studied with the increase of RF power, at fixed pressure (100 mtorr).

FIGURE 5

Figure 5 shows differences in the intensities of these bands as the distance between the electrodes changes. The higher intensities are with electrodes separated by 7 cm. In fact, this result could be anticipated because the electric field depends on the distance between the electrodes, according the equation.

$$V = - \int_0^L E dl = |E| L \quad (7)$$

$$|E| = V/L \quad (8)$$

where $|E|$ is the absolute value of electric field between the electrodes, L is the distance between them and V is the potential.

As the electrodes come closer, the electric field becomes higher and more electrons are formed in the discharge, contributing to steps 01-03.

3.4. Effect of Inert Gases Ar, He, Ne or N₂ – RF discharge

The gases Ar, He, Ne or N₂ were admitted to the ionization cell at 100, 250, 500 and 1000 mtorr, keeping the total pressure (100 mtorr) of benzyl alcohol, and the RF power (10W) constant. Figure 6 shows the results of these experiments.

FIGURE 6

A small amount (e.g., 100 mtorr) of any inert gas in the cell decreases the intensities of the fluorescence bands, but N_2 was the most efficient quencher, having a higher collisional cross section with the benzyl radical in the first excited electronic state. As can be seen, at 100 mtorr this gas decreases the bands at 450 and 480 nm by more than 50% and the band at 518 by more than 70%. With monoatomic gases, the quenching effects are similar, as are the collisional cross sections.

3.5. Benzyl radicals produced in a *dc* discharge

We believe that two reasons were responsible for the absence of benzyl radicals in the *dc* discharge: 1) the discharge is unstable due to sputtering of the electrodes and decomposition of the precursor and 2) the discharge cross section is small, with the excited molecules concentrated between the electrodes. The use of an inert carrier gas could decrease the decomposition of the precursor. However, as mentioned before, in this case one can influence the dynamics of the discharge and also the emission spectrum.

4. CONCLUSIONS

The external parameters studied here play a key role in the dynamics of the discharge and their influence can be monitored by alterations in the intensities of the vibronic bands. For pressures above 100 mtorr, the intensities of these bands decrease, showing that there is a collision-induced quenching process. On the other hand, these intensities increase linearly with RF power. Also the electric field and mixtures with inert gases considerably affect these bands. In short, it was possible to find the best experimental conditions to study this radical by emission spectroscopy in a radio frequency discharge, and these are the same as for optogalvanic spectroscopy. *DC* electrical discharges are not suitable for optogalvanic and emission spectroscopy due to sputtering between the electrodes, decomposition of the precursor and the low intensity of the plasma.

ACKNOWLEDGMENT

This work is part of the M. Sc. Thesis of R. V. Pereira. The authors thank CAPES and FAEP for financial support.

REFERENCES

- [1] R. G. W. Norrish, *Proc. Chem. Soc.*, 61 (1958) 247.
- [2] G. Herzberg, *Proc. Chem. Soc.*, 62 (1959) 116.
- [3] D. A. Ramsay, *Adv. Spectrosc.*, 12 (1959) 01.
- [4] G. Herzberg, *The Spectra and Structures of Simple Free Radicals: An Introduction to Molecular Spectroscopy*, Dover Publications, New York, 1988.
- [5] R. G. W. Norrish and G. Porter, *Nature*, 15 (1949) 658.
- [6] G. Porter, *Proc. Roy. Soc. A*, 200 (1949) 284.
- [7] G. Herzberg and D. A. Ramsay, *Disc. Faraday Soc.*, 9 (1950) 80.
- [8] G. Herzberg, *Ann. Phys.*, 81 (1927) 565.
- [9] R. A. Gottscho and T. A. Miller, *Pure Appl. Chem.*, 56 (1984) 189.
- [10] R. W. Dreyfus, J. M. Jasinski, R. E. Walkup and G. S. Selwyn, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 1265.
- [11] X. Pan, B. Hu, Y. Ye and R. K. Marcus, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 13 (1998) 1159.
- [12] B. Barbieri, N. Beverini and A. Sasso, *Rev. Mod. Phys.*, 62 (1990) 603.
- [13] D. Feldmann, *Opt. Commun.*, 29 (1979) 67.
- [14] J. Pfaff, M. Begemann and R. J. Saykally, *Mol. Phys.*, 52 (1984) 541.
- [15] R. Vasudev and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, 76 (1982) 5267.
- [16] R. Walkup, R. W. Dreyfus and P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.*, 50 (1983) 1846.
- [17] D. A. Rusak, J. E. Anderson, E. E. Kunhardt and C.W. Wilkerson, *Spectrochim. Acta Part B*, 55 (2000) 1249.
- [18] K. Miyazaki, H. Scheingraber and C. R. Vidal, *Phys. Rev. Lett.*, 50 (1983) 1046.

- [19] H. Schuler, *Z. Naturfur.*, 79 (1952) 421.
- [20] S. Walker and R. F. Barrow, *Trans. Faraday Soc.*, 50 (1954) 541.
- [21] T. F. Bindley and S. Walker, *Trans. Faraday Soc.*, 58 (1962) 217.
- [22] C. Cossart-Magos and S. Leach, *J. Chem. Phys.*, 56 (1972) 1534.
- [23] C. Cossart-Magos and S. Leach, *J. Chem. Phys.*, 64 (1976) 4006.
- [24] G. Porter and E. Strachan, *Spectrochim. Acta*, 12 (1958) 299.
- [25] G. Porter and B. Ward, *J. Chim. Phys.*, 61 (1961) 102.
- [26] G. Porter and M. W. Windsor, *Nature*, 180 (1957) 187.
- [27] G. Porter and M. I. Savadatti, *Spectrochim. Acta*, 22 (1966) 803.
- [28] J. B. M. Novo and F. B. T. Pessine, *Appl. Spectrosc.*, 47 (1993) 2044.
- [29] J. B. M. Novo and F. B. T. Pessine, *Computers Chem.*, 18 (1994) 195.
- [30] M. Szwarc, *Chem. Rev.*, 47 (1950) 75.
- [31] T. O. Meiggs, L. I. Grossweiner and S. I. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 7986.
- [32] A. N. Fletcher, H. P. Richter and J. L. Jernigan, *Appl. Phys.*, 11 (1976) 175.

Table 1. Experimental conditions used for the study benzyl radicals

VARIABLES	CONDITIONS
Pressure	5 – 1000mTorr
RF power	4 – 20W
Electrodes distance	7 and 9cm
Quencher gas	Ar, He, Ne and N ₂

Figure Captions

Figure 1.

Experimental setup used to study benzyl radicals by optical emission spectroscopy. The impedance coupler, monochromator and photomultiplier are indicated as IC, MC and PMT, respectively.

Figure 2.

Fluorescence spectrum of benzyl radicals produced in RF discharges.

Figure 3.

Fluorescence intensity of benzyl radicals as a function of precursor pressure.

Figure 4.

Fluorescence intensity of benzyl radicals as a function of RF power.

Figure 5.

Fluorescence intensity of benzyl radicals as a function of RF power at different electrode distances: (●) 7 cm, (■) 9 cm. (a) 450 nm; (b) 480 nm and (c) 518 nm.

Figure 6.

Fluorescence intensity of benzyl radicals as a function of pressure of the quencher gas (X). (■) Ar, (●) He, (▲) Ne and (▼) N₂. (a) 450 nm; (b) 480 nm and (c) 518 nm.

Figure 1.

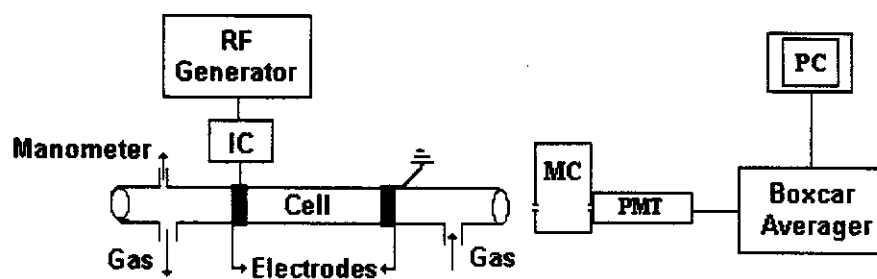


Figure 2.

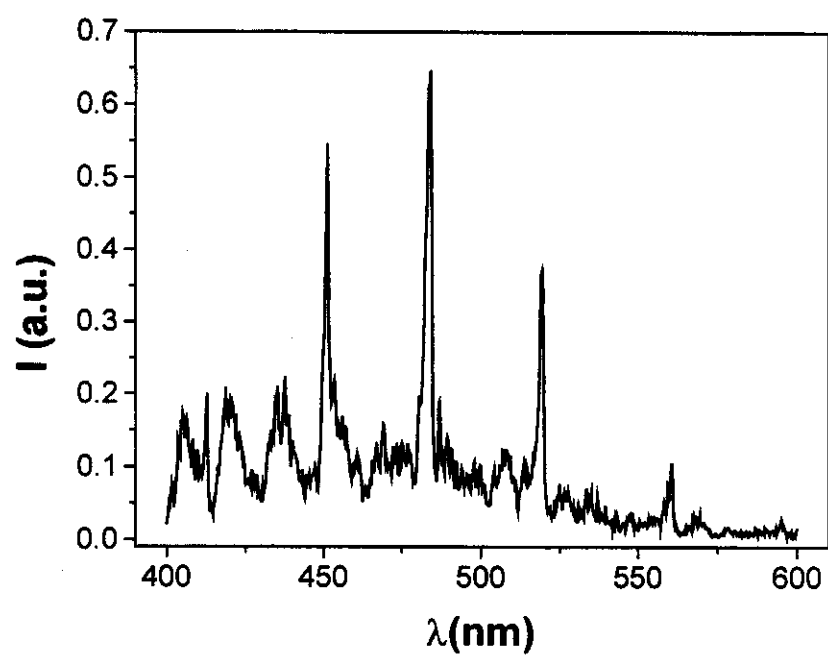


Figure 3.

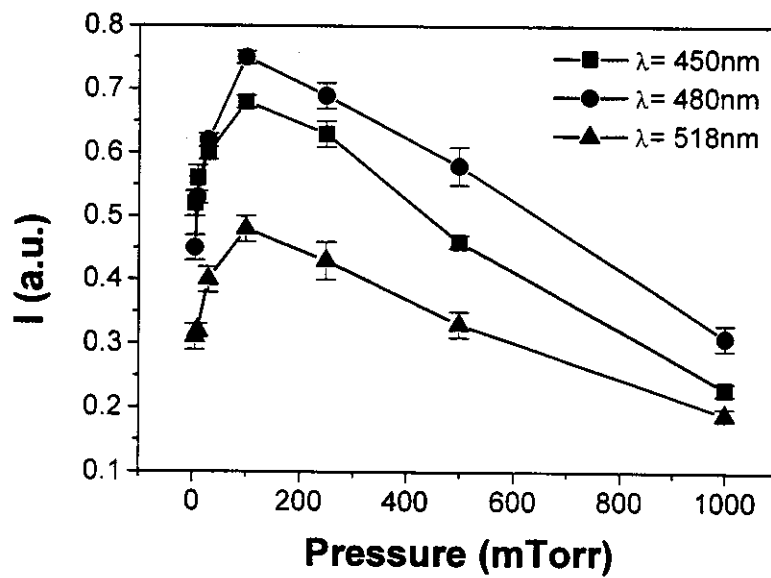


Figure 4.

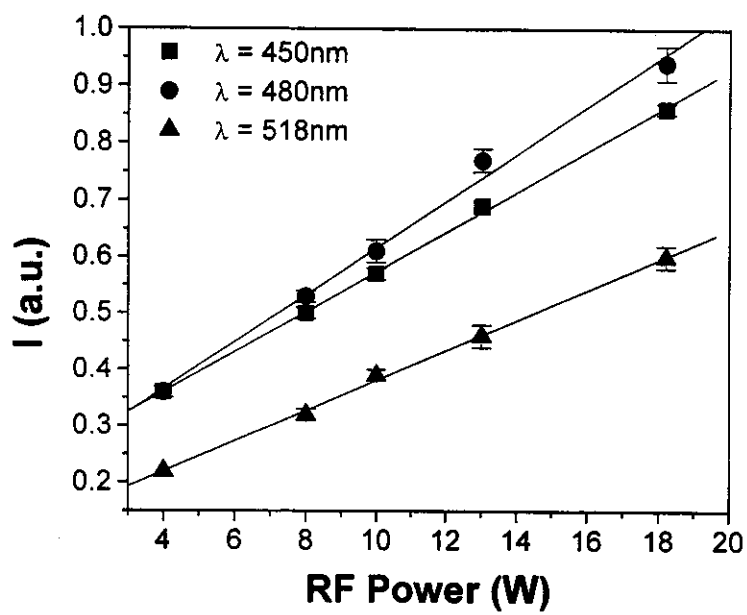


Figure 5.

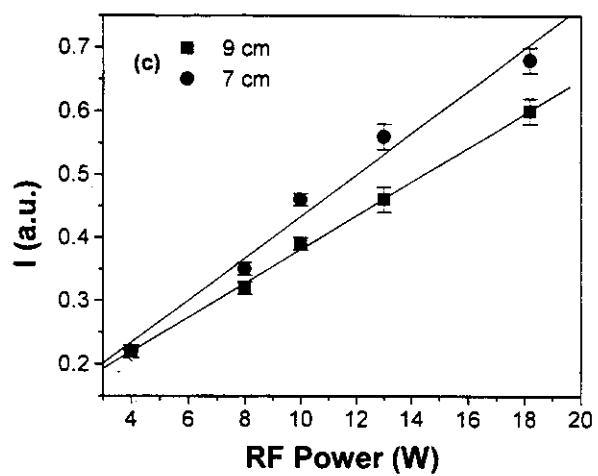
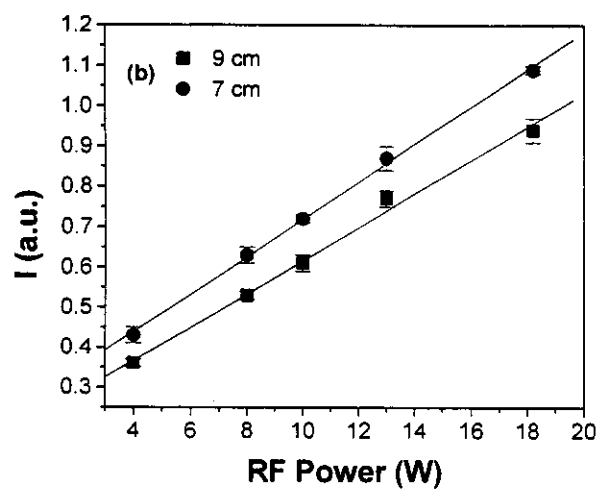
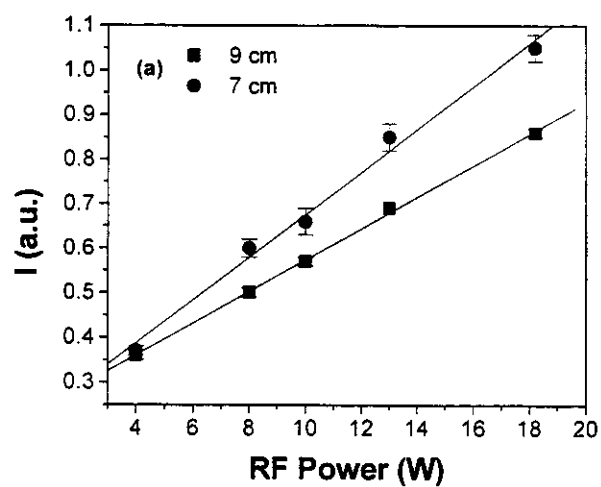


Figure 6.

